

P.269



Paweł Sajkiewicz

**KINETYKA NIESTACJONARNEJ  
KRYSTALIZACJI POLIMERÓW**

*(Rozprawa habilitacyjna)*

3/2003

**WARSZAWA 2003**

<http://rcin.org.pl>

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 6 marca 2003 r.

Recenzent - Prof.zw.dr hab.inż. Andrzej Wlochowicz

Redaktor Naczelny - Prof.dr hab.Józef J.Telega

Sekretarz - Krystyna Afanasjef



57268



**Praca habilitacyjna**

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 100 egz. Ark. wyd.5,5 Ark. druk. 7  
Oddano do drukarni w czerwcu 2003 r.

---

**ATOS** - Poligrafia-Reklama, W-wa, ul. Jana Kazimierza 35/37

<http://rcin.org.pl>

*Co my wiemy, to tylko kropelka. Czego nie wiemy, to cały ocean.*  
Isaac Newton (1643 - 1727)

## STRESZCZENIE

Praca przedstawia wkład autora w próbę opisu kinetyki krystalizacji polimerów. Modele stacjonarne stosowane z powodzeniem do opisu kinetyki krystalizacji substancji małocząsteczkowych, często nie pozwalają na właściwy opis przemiany w przypadku polimerów. Prowadzone przez autora badania koncentrowały się na doświadczalnych badaniach kinetyki krystalizacji polimerów w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych oraz na próbach zastosowania do opisu kinetyki modelu niestacjonarnego, zaproponowanego przez Ziabickiego [116, 117]. W pracy pokazano nieadekwatność modeli stacjonarnych i quasi-stacjonarnych do opisu kinetyki krystalizacji polimerów, opracowano metodę wyznaczania ilościowych parametrów kinetyki przemiany zgodnie z modelem niestacjonarnym oraz wyznaczono charakterystyki kinetyczne dla różnych polimerów.

W rozdziale drugim, poświęconym przeglądowi literatury, omówiono termodynamikę zarodkowania pierwotnego i wzrostu kryształów (rozdział 2.1) oraz przedstawiono modele opisujące kinetykę krystalizacji w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych wraz z próbami ich stosowania do opisu wyników badań eksperymentalnych (rozdział 2.2). Wyniki opublikowane w cytowanej literaturze wskazują na istotne znaczenie efektów czasowych w krystalizacji polimerów. Spodziewane są zarówno efekty relaksacyjne w termicznym mechanizmie zarodkowania jak i zarodkowanie atermiczne. Modele stosowane powszechnie do opisu kinetyki krystalizacji polimerów nie uwzględniają bezpośrednich zależności szybkości krystalizacji od czasu, a w konsekwencji nie opisują dobrze eksperymentalnie wyznaczanych charakterystyk kinetycznych procesu. Pojawia się potrzeba stosowania do opisu kinetyki krystalizacji polimerów modeli zawierających zależność szybkości krystalizacji od czasu.

W rozdziale trzecim przedstawiono wyniki prac doświadczalnych prowadzonych przez autora. Badania kinetyki krystalizacji prowadzono zarówno w warunkach izotermicznych, jak i przy stałej szybkości chłodzenia. Badania prowadzono dla różnych polimerach przy zastosowaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz mikroskopii optycznej. Zastosowanie kalorymetrii różnicowej jako podstawowej metody badań umożliwiło wykonanie pomiarów kinetyki przemiany z dużą częstością próbkowania, rzędu kilku punktów na sekundę, nieosiągalną innymi technikami. Tak duża częstość jest niezwykle istotna dla dokładności przeprowadzonej analizy. Zastosowanie mikroskopii optycznej jako metody uzupełniającej umożliwiło bezpośrednie pomiary szybkości zarodkowania i wzrostu sferolitów, pozwalające na fizyczną interpretację krzywych kalorymetrycznych.

Istotnym elementem pracy jest część poświęcona metodyce interpretacji wyników (rozdział 3.4). W przeprowadzonych badaniach stosowano dwie różne procedury wyznaczania parametrów charakteryzujących kinetykę przemiany. Uzyskane wyniki wskazują na dużą złożoność procesu krystalizacji polimerów, będącego superpozycją różnych mechanizmów zarodkowania. Analiza wpływu historii termicznej wskazuje, iż warunki topienia stosowane zwykle w praktyce laboratoryjnej i przemysłowej, nie umożliwiają osiągnięcia stanu równowagi przez rozkłady agregatów molekularnych w stopionym polimerze [19, 20]. Skutkiem tego jest zapoczątkowanie przemiany krystalizacji od zarodkowania na stosunkowo dużych, nierównowagowych agregatach, istniejących w stopie jeszcze przed rozpoczęciem chłodzenia. W sytuacji, gdy agregaty te są w wysokich temperaturach podkrytyczne, ze względu na duży wymiar krytyczny, a stają się stabilnymi zarodkami krystalizacji w niższych temperaturach, poprzez zmianę kryterium stabilności, zarodkowanie to jest klasycznym procesem atermicznym. Uzyskane wyniki wskazują też na znaczny udział zarodkowania heterogenicznego w początkowej fazie krystalizacji. W miarę wyczerpywania się zarodków atermicznych i heterogenicznych ujawnia się w trakcie krystalizacji proces zarodkowania homogenicznego, zachodzący ze stosunkowo małą szybkością według klasycznego mechanizmu termicznego.

Autor pokazał, iż złożony kształt zależności szybkości krystalizacji od czasu (temperatury) odzwierciedla superpozycję różnych mechanizmów zarodkowania. Stosowana zwykle procedura wyznaczania szybkości krystalizacji w warunkach izotermicznych z pomiaru połówkowego czasu krystalizacji prowadzi do wartości większej niż wyznaczona w niniejszej pracy szybkość stacjonarnego procesu termicznego. Wynika to z faktu, iż szybkość krystalizacji wyznaczana z połówkowego czasu krystalizacji jest wypadkową szybkości dla różnych mechanizmów zarodkowania, w tym dużej szybkości zarodkowania atermicznego oraz heterogenicznego na początku procesu. Zaproponowana przez autora metoda analizowania wyników stwarza możliwość wyznaczania stacjonarnej szybkości krystalizacji izotermicznej dla procesu zarodkowania termicznego.

W przypadku krystalizacji nieizotermicznej, przeprowadzone badania wskazują wyraźnie na niestosowność quasi-stacjonarnych modeli izokinetycznych, takich jak wczesny model Ziabickiego [15, 61-63], Nakamury [64, 65] i Ozawy [69], do opisu kinetyki przemiany. Wynika to stąd, że szybkość krystalizacji polimerów zależy nie tylko od aktualnej temperatury, ale także od szybkości zmian temperatury, co dowodzi znaczenia mechanizmów zależnych od czasu w procesie zarodkowania. Poprawny opis kinetyki krystalizacji nieizotermicznej polimerów wymaga więc uwzględnienia efektów zależnych od czasu. Zarodkowanie atermiczne na początku krystalizacji zachodzi przy wszystkich zastosowanych szybkościach chłodzenia - obserwuje się go nawet przy bardzo powolnym chłodzeniu. Świadczy to o długich czasach relaksacji, tj. dużej stabilności nierównowagowych rozkładów agregatów w wysokich temperaturach. Obserwowany

w późniejszym zarodkowaniu termicznym efekt relaksacyjny zmniejsza szybkość krystalizacji nieizotermicznej ze wzrostem szybkości chłodzenia  $|\dot{T}|$  w zakresie wysokich temperatur (prawa gałąź krzywej kinetycznej) oraz przyspiesza krystalizację w niższych temperaturach (lewa gałąź krzywej kinetycznej). Zaproponowana przez autora metoda badań umożliwia wyznaczenie stacjonarnej szybkości krystalizacji nieizotermicznej oraz parametrów opisujących efekty czasowe. Wyznaczana tą metodą stacjonarna szybkość krystalizacji jest zgodna z szybkością krystalizacji izotermicznej w zakresie wysokich temperatur. Pozwala to na zastosowanie opracowanej metody do wyznaczania charakterystyk kinetycznych z eksperymentów prowadzonych w warunkach nieizotermicznych, przynajmniej w zakresie wyższych temperatur. Dane takie są niezbędne w projektowaniu i matematycznym modelowaniu procesów technologicznych formowania i przetwarzania polimerów krystalizujących.

Chciałbym w tym miejscu wyrazić podwójne podziękowanie. Mojemu przełożonemu, Profesorowi Andrzejowi Ziabickiemu, za czas i wiedzę, którymi dzielił się ze mną w trakcie tak cennych dla mnie dyskusji i rozmów oraz za okazywaną na każdym kroku życzliwość. I moim Rodzicom, Alicji i Łukaszowi, którzy odkąd sięga moja pamięć, stwarzali mi takie warunki i atmosferę, bez których pójście drogą nauki byłoby o wiele trudniejsze.

## SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	7
2. Przegląd literatury.....	9
2.1. Krystalizacja jako proces kontrolowany przez zarodkowanie.....	9
2.1.1. Zarodkowanie pierwotne .....	9
2.1.2. Zarodkowanie wtórne .....	19
2.2. Kinetyka krystalizacji .....	21
2.2.1. Modele stacjonarne i quasi-stacjonarne.....	24
2.2.1.1. Krystalizacja izotermiczna.....	24
2.2.1.2. Krystalizacja nieizotermiczna.....	29
2.2.2. Modele z bezpośrednią zależnością szybkości krystalizacji od czasu .....	42
2.3. Wnioski wynikające z przeglądu literatury.....	49
3. Badania kinetyki krystalizacji polimerów .....	51
3.1. Zakres badań.....	51
3.2. Metody badań .....	51
3.2.1. Kalorymetria różnicowa .....	51
3.2.2. Mikroskopia optyczna .....	53
3.3. Materiały.....	54
3.4. Metodyka analizy kinetyki krystalizacji .....	55
3.4.1. Krystalizacja izotermiczna.....	55
3.4.2. Krystalizacja nieizotermiczna.....	56
3.5. Wyniki badań.....	58
3.5.1. Krystalizacja izotermiczna.....	58
3.5.1.1. Równanie Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu .....	58
3.5.1.2. Szybkość zarodkowania i wzrostu krystalitów w funkcji czasu .....	62
3.5.1.3. Wykładnik $m$ w funkcji czasu.....	70
3.5.1.4. Szybkość krystalizacji w funkcji czasu w modelu niestacjonarnym .....	72
3.5.2. Krystalizacja nieizotermiczna.....	76
4. Podsumowanie i wnioski.....	98
5. Literatura .....	102
6. Wykaz ważniejszych oznaczeń.....	111

## 1. WSTĘP

Krystalizacja jest przemianą fazową, w trakcie której formuje się końcowa struktura materiału, determinująca jego właściwości. Zależność pomiędzy warunkami, w jakich zachodzi krystalizacja z jednej strony, a powstającą strukturą i właściwościami z drugiej, jest w przypadku polimerów szczególnie silna. Niewielkie zmiany samej szybkości chłodzenia powodują w wielu polimerach bardzo wyraźne zmiany zawartości fazy krystalicznej. Przykładowo, zmiana szybkości chłodzenia politereftalanu etylenowego z kilku stopni na minutę do 100°C/min powoduje przejście od materiału o zawartości fazy krystalicznej ok. 30% do materiału całkowicie amorficznego. Krystalizacja materiałów o długich cząsteczkach jest wciąż procesem nie do końca poznany. Prawa rządzące krystalizacją oraz natura zarodka krystalizacji nie zostały dotąd w pełni wyjaśnione. Szczególna natura długich łańcuchów polimerów powoduje, że procesy agregacji przebiegają tu inaczej niż w przypadku krótkich cząsteczek, czy też pojedynczych atomów w materiałach małowczątkowych. Ogólnie rzecz biorąc, zdolność agregacji długich cząsteczek polimerowych jest stosunkowo niewielka. Jest to skutkiem zarówno niedoskonałości budowy chemicznej łańcuchów, przeciwdziałającej tworzeniu regularnej sieci przestrzennej, jak i powolnych zjawisk dyfuzyjnych. W rezultacie tego krystalizacja zachodzi stosunkowo powoli, powstające struktury nigdy nie są w pełni krystaliczne, zaś kryształy są małe i niedoskonałe.

W przypadku krystalizacji zachodzącej w zmieniającej się temperaturze (proces nieizotermiczny) powolność krystalizacji przejawia się szerokim zakresem temperatur przemiany, w przedziale pomiędzy tzw. równowagową temperaturą topnienia a temperaturą zeszklenia polimeru. Powolne procesy dyfuzji, warunkujące znaczenie zjawisk relaksacyjnych, są przyczyną dużej stabilności już ukształtowanych struktur w materiałach polimerowych. Zmiany wielkości agregatów krystalicznych w procesie przemiany fazowej zachodzą w polimerach stosunkowo powoli. Odnosi się to nie tylko do procesu wzrostu agregatów w czasie krystalizacji ale również do procesu odwrotnego - topnienia. Jest dość oczywiste, iż analiza kinetyki przemian fazowych w polimerach wymaga uwzględnienia efektów czasowych. Niestety, praktycznie wszystkie modele stosowane do opisu kinetyki krystalizacji polimerów, zarówno izo- jak i nieizotermicznej, bazują na uproszczonym modelu stosowanym początkowo do opisu kinetyki krystalizacji materiałów małowczątkowych i nie uwzględniają efektów zależnych od czasu.

Zainteresowanie badaniami kinetyki krystalizacji polimerów wyraźnie wzrosło w ostatnim czasie. Dotyczy to szczególnie krystalizacji nieizotermicznej. Wynika to z dążenia do opracowania optymalnego sposobu uzyskiwania ilościowych charakterystyk kinetyki krystalizacji w warunkach jakie występują w rzeczywistych procesach przetwarzania polimerów. W tradycyjnym podejściu do krystalizacji nieizotermicznej wykorzystuje się wyniki badań kinetyki uzyskane w warunkach izotermicznych, w których stała temperatura jest osiągana poprzez szybkie

chłodzenie ze stanu stopionego. Tak uzyskiwane wyniki w warunkach izotermicznych mogą obejmować tylko wąski zakres temperatury. Ponadto pojawia się pytanie, czy wyniki uzyskane w warunkach izotermicznych mogą być stosowane do opisu krystalizacji nieizotermicznej.

Analiza przedstawionych uwarunkowań kinetyki krystalizacji polimerów nasuwa szereg pytań i problemów, na które autor stara się odpowiedzieć w tej rozprawie. Podstawowe z nich to:

- czy dotychczas stosowane stacjonarne modele krystalizacji są w stanie opisać przebieg krystalizacji polimerów?
- jak kształtuje się kinetyka procesu krystalizacji polimerów i jak bardzo istotne są w niej efekty zależne od czasu?
- jakie są możliwości stosowania modeli niestacjonarnych do analizy doświadczalnych wyników badań kinetyki krystalizacji polimerów?
- jaka jest zgodność parametrów modeli niestacjonarnych wyznaczonych w eksperymentach nieizotermicznych z wynikami badań izotermicznych?

**Celem rozprawy habilitacyjnej** jest zbadanie kinetyki krystalizacji izotermicznej i nieizotermicznej różnych polimerów i zastosowanie do jej opisu nowego, niestacjonarnego modelu kinetyki krystalizacji. Model ten uwzględni istotne w procesie krystalizacji polimerów zjawiska, a mianowicie relaksację w procesie zarodkowania termicznego oraz zarodkowanie atermiczne, co prowadzi do bezpośredniej zależności szybkości krystalizacji od czasu. Jest to model stwarzający możliwość opisu kinetyki krystalizacji polimerów z uwzględnieniem rzeczywistych zjawisk fizycznych zachodzących w materiale. Jako podstawową metodę pomiaru postępu krystalizacji stosowano kalorymetrię różnicową (DSC) uzupełnioną pomiarami mikroskopowymi, umożliwiającymi bezpośrednie określenie szybkości zarodkowania i wzrostu krystalitów.

**Szczegółowe cele rozprawy** są następujące:

- zbadanie kinetyki krystalizacji izotermicznej z zastosowaniem różnych modeli procesu. Określenie przyczyn odchylenia wyników doświadczalnych od przewidywań modelu Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu, szczególnie na początku procesu. Ocena stosowalności niestacjonarnego modelu Ziabickiego do opisu kinetyki krystalizacji izotermicznej. Określenie sposobu wyznaczania parametrów tego modelu z pomiarów kinetyki przemiany izotermicznej;
- zbadanie kinetyki krystalizacji nieizotermicznej. Ocena stosowalności modeli quasi-stacjonarnych do opisu kinetyki krystalizacji nieizotermicznej polimerów. Opracowanie metod wyznaczania parametrów modelu niestacjonarnego na podstawie pomiarów doświadczalnych kinetyki krystalizacji nieizotermicznej. Wyznaczenie ilościowych parametrów modelu niestacjonarnego z doświadczalnej analizy kinetyki krystalizacji nieizotermicznej różnych polimerów.



## 2. PRZEGLĄD LITERATURY

### 2.1 KRYSTALIZACJA JAKO PROCES KONTROLOWANY PRZEZ ZARODKOWANIE

Kryształizacja jest w swojej istocie procesem kontrolowanym przez zarodkowanie (nukleację). W przypadku, gdy zarodkowanie odbywa się w objętości fazy macierzystej, mówimy o zarodkowaniu pierwotnym, w odróżnieniu od zarodkowania na powierzchni istniejących już agregatów, nazywanego zarodkowaniem wtórnym, determinującym kinetykę wzrostu kryształu.

#### 2.1.1. Zarodkowanie pierwotne

Klasyczna teoria zarodkowania została opracowana kilkadziesiąt lat temu przez Volmera i Webera [1]. Zgodnie z nią, fluktuacje termiczne w przeschłodzonej cieczy prowadzą do powstawania agregatów atomowych bądź molekularnych. Termodynamiczne kryterium stabilności zarodka określone jest przez zmianę entalpii swobodnej układu,  $\Delta F$ . Dla agregatu o objętości  $v$ , zbudowanego z  $v/v_0$  elementów fazy macierzystej o objętości  $v_0$ , wyrażenie na potencjał termodynamiczny agregacji,  $\Delta F$ , przyjmuje postać:

$$\Delta F(v) = (v - v_0)\Delta f + (v^{2/3} - v_0^{2/3})C\sigma \quad (1)$$

gdzie  $\Delta f$  oznacza gęstość objętościowego potencjału agregacji,  $\sigma$  - gęstość energii powierzchni rozdziału (napięcie międzyfazowe), zaś  $C$  jest stałą zależną od kształtu agregatu. W warunkach niedużego przeschłodzenia,  $\Delta T = T - T_m$ , gdzie  $T_m$  jest równowagową temperaturę topnienia, można założyć, że entropia,  $\Delta s$ , oraz entalpia przemiany,  $\Delta h$ , są niezależne od temperatury i związane są ze sobą zależnością:

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T_m} \quad (2)$$

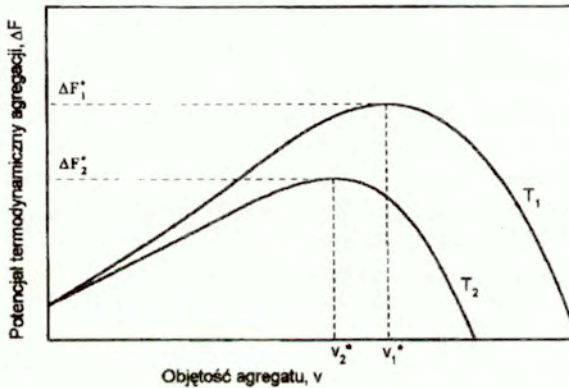
co prowadzi do temperaturowej zależności  $\Delta f$  w postaci:

$$\Delta f = \Delta h - T\Delta s = -\Delta h \Delta T / T_m \quad (3)$$

W konsekwencji, zależność (1) przybiera postać:

$$\Delta F(v) = -(v - v_0) \Delta h \Delta T / T_m + (v^{2/3} - v_0^{2/3}) C \sigma \quad (4)$$

Biorąc pod uwagę, że w przypadku krystalizacji  $\Delta h$  jest ujemne, widać ze wzoru (3), że poniżej temperatury  $T_m$  (co odpowiada  $\Delta T < 0$ ), gęstość objętościowego potencjału agregacji,  $\Delta F$ , jest zawsze ujemna. Dodatni wyraz związany z powierzchnią agregatu powoduje, iż zależność  $\Delta F$  od wielkości zarodka wykazuje maksimum przy pewnej wartości  $v^*$ , określanej jako krytyczny wymiar zarodka (rys.1).



Rys.1. Potencjał termodynamiczny agregacji,  $\Delta F$ , w funkcji objętości agregatu,  $v$ , dla dwóch różnych temperatur,  $T_1 > T_2$ .

Agregaty o wymiarach mniejszych od krytycznego (tzw. embriony) są nietrwałe, gdyż ich wzrost wymaga wzrostu potencjału  $\Delta F$ , ze względu na znaczenie wyrazu powierzchniowego. Agregaty o wymiarach większych do krytycznego  $v^*$  są trwałymi zarodkami, mogącymi rosnąć w sposób spontaniczny, czemu towarzyszy zmniejszanie się potencjału agregacji. Krytyczny wymiar zarodka  $v^*$  i odpowiadająca mu wartość  $\Delta F^*$  wyznacza się z warunku na maksimum potencjału. W ogólnym przypadku dane są one zależnościami:

$$v^* = \left( \frac{2C\sigma T_m}{3\Delta h\Delta T} \right)^3 \quad (5)$$

oraz

$$\Delta F^* = \frac{4C^3\sigma^3 T_m^2}{27(\Delta h\Delta T)^2} \quad (6)$$

Dla zarodka w kształcie kuli o promieniu  $r$ , krytyczny wymiar zarodka i odpowiadający mu krytyczny potencjał agregacji  $\Delta F^*$  opisane są zależnościami:

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta h \Delta T} \quad (7)$$

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(\Delta h \Delta T)^2} \quad (8)$$

W przypadku polimerów często zakłada się prostopadłościenny kształt zarodka o wymiarach  $a$ ,  $b$  i  $l$ . Dla takiego przypadku wymiary krytyczne i odpowiadający im krytyczny potencjał agregacji dane są zależnościami:

$$a^* = \frac{4\sigma_{bl} T_m}{\Delta h \Delta T} \quad (9)$$

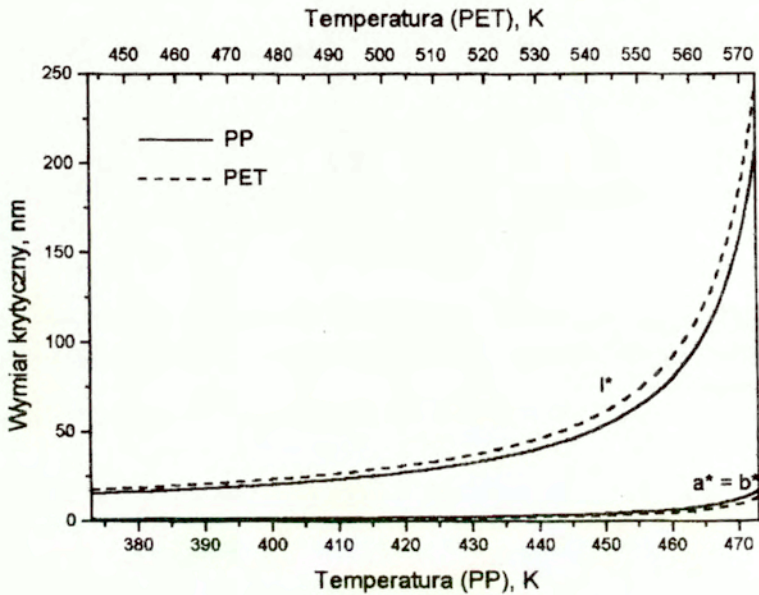
$$b^* = \frac{4\sigma_{al} T_m}{\Delta h \Delta T} \quad (10)$$

$$l^* = \frac{4\sigma_{ab} T_m}{\Delta h \Delta T} \quad (11)$$

$$\Delta F^* = \frac{32\sigma_{ab}\sigma_{al}\sigma_{bl} T_m^2}{(\Delta h \Delta T)^2} \quad (12)$$

gdzie  $\sigma_{ab}$ ,  $\sigma_{bl}$ ,  $\sigma_{al}$  są gęstościami energii powierzchniowej odpowiednich ścian prostopadłościanu.

Rys. 2 ilustruje temperaturową zależność krytycznych wymiarów prostopadłościennych zarodków polipropylenu (PP) i politereftalanu etylenowego (PET).



Rys. 2. Krytyczne wymiary prostokątnego zarodka polipropylenu (PP) i politereftalanu etylenowego (PET) w funkcji temperatury (wzory (9 - 11), dane materiałowe w tabeli I).

Tabela I. Dane materiałowe do wyznaczenia krytycznych wymiarów zarodka

Polimer	PP	Lit.	PET	Lit.
$\Delta h$ , erg/cm <sup>3</sup>	$-14 \times 10^8$	[2]	$-18 \times 10^8$	[3]
$\sigma_{al} \approx \sigma_{bl}$ , erg/cm <sup>2</sup>	10	[2]	10.2	[3]
$\sigma_{ob}$ , erg/cm <sup>2</sup>	122	[2]	190	[3]
$T_m$ , K	481	[2]	583	[4]

W przypadku dużych przechłdzeń, sięgających temperatury zeszklenia, stosuje się inną postać wyrażenia na temperaturową zależność  $\Delta f$ , wyprowadzoną przez Hoffmana [5] przy założeniu liniowej zależności  $\Delta h$  od temperatury. Ma ono postać:

$$\Delta f = -\Delta h T \Delta T / T_m^2 \quad (13)$$

co powoduje odpowiednią modyfikację równania (4) i w konsekwencji zależności (5 - 12).

Pokonanie bariery energetycznej  $\Delta F^*$ , prowadzące do powstania stabilnych agregatów (zarodków), może odbywać się według dwóch różnych mechanizmów. Pierwszy z nich to klasyczne zarodkowanie termiczne, odbywające się poprzez przyłączanie do agregatu kolejnych elementów fazy macierzystej czyli wzrost agregatu. Drugim mechanizmem jest mechanizm atermiczny, zaproponowany pierwotnie przez Fishera, Hollomona i Turnbulla [6], a później analizowany przez Ziabickiego [7, 8]. W odróżnieniu od zarodkowania termicznego, które może zachodzić zarówno w ustalonych jak i zmiennych warunkach zewnętrznych, mechanizm atermiczny przejawia się wtedy, gdy krystalizacja zachodzi w zmiennych warunkach termodynamicznych, np. przy zmianie temperatury, ciśnienia, naprężenia. Warunki takie występują zwykle w procesach przemysłowego przetwórstwa polimerów. Jak widać ze wzorów (5), (7) oraz (9 - 11), zmiana temperatury prowadzi do zmiany wielkości zarodka krytycznego (rys. 2). Jeżeli rozpatrujemy przykładowo krystalizację w trakcie chłodzenia, zależność  $v^*$  od temperatury powoduje, że agregaty, które były nietrwałe w temperaturze  $T_1$ , mogą stać się trwałe po obniżeniu temperatury do  $T_2$  bez zmiany swoich wymiarów (agregaty o objętości pomiędzy  $v_2^*$  i  $v_1^*$  na rys. 1 staną się trwałe po obniżeniu temperatury do  $T_2$ ). Zarodkowanie atermiczne zachodzi więc tylko na skutek zmiany zakresu stabilności agregatu wraz ze zmianą temperatury. Im większa jest szybkość zmiany warunków zewnętrznych tym większe jest prawdopodobieństwo zarodkowania atermicznego

W przypadku polimerów, faza macierzysta stanowi układ splątanych łańcuchów, w którym ruchliwość krystalizujących elementów jest bardzo mała w stosunku do ruchliwości pojedynczych atomów czy małych cząsteczek. W stanie stopionym współczynnik dyfuzji makrocząsteczek łańcuchowych jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu ciężaru cząsteczkowego. Ma to określone konsekwencje w obu mechanizmach zarodkowania, termicznym i atermicznym. W przypadku zarodkowania termicznego, w polimerach należy oczekiwać zjawisk relaksacyjnych, opóźniających osiągnięcie stacjonarnej szybkości procesu dla danych warunków krystalizacji. Długie czasy relaksacji w polimerach sprzyjają również zachodzeniu zarodkowania atermicznego. Jest ono spodziewane wtedy, gdy zmiany rozkładu wielkości agregatów nie nadążają za zmianami termodynamicznych warunków zewnętrznych.

Z punktu widzenia kinetyki krystalizacji istotna jest szybkość powstawania zarodków określona przez szybkość pokonywania bariery potencjalnej. Zgodnie z Ziabickim [9], szybkość powstawania zarodków w zmiennych warunkach termodynamicznych dana jest zależnością:

$$\begin{aligned} \dot{N} &= n_0 \frac{d}{dt} \int_{v^*}^{\infty} w(v, t) dv = n_0 \left[ \int_{v^*}^{\infty} \frac{\partial w(v, t)}{\partial t} dv - \frac{\partial v^*}{\partial t} \cdot w(v^*) \right] = \\ &= -n_0 \left[ j(v^*) + \frac{\partial v^*}{\partial t} \cdot w(v^*) \right] = \dot{N}_{th} + \dot{N}_{aih} \end{aligned} \quad (14)$$

gdzie  $n_0$  jest całkowitą liczbą cząstek (agregatów i pojedynczych elementów ulegających agregacji), zaś  $w(v, t)$  jest znormalizowaną do jedności funkcją rozkładu objętości  $v$  agregatów w chwili czasu,  $t$ . Pierwszy wyraz w równaniu (14) określa strumień agregatów z obszaru embrionów do obszaru zarodków, czyli zarodkowanie termiczne, zaś drugi - szybkość zarodkowania atermicznego.

Szybkość tworzenia agregatów o wymiarach krytycznych w klasycznym zarodkowaniu termicznym była analizowana już w latach dwudziestych przez Volmera i Webera [1] w odniesieniu do procesu kondensacji par. Metoda ta została później zastosowana przez Turnbulla i Fishera [10] do procesu krystalizacji w substancjach małowcząsteczkowych, np. metalach. Dokładne rozwiązanie równania agregacji w stanie stacjonarnym określa szybkość zarodkowania termicznego w postaci [9]:

$$\dot{N}_{th} = \frac{const}{\int_{v_0}^{\infty} \frac{exp(\Delta F/kT)}{D_g(v)} dv} \cong const \cdot D_g(v^*) exp\left(\frac{-\Delta F^*}{kT}\right) \quad (15)$$

gdzie  $D_g$  jest współczynnikiem kinetycznym wzrostu, związanym z transportem molekularnym. Jak widać ze wzoru (15) bariera energetyczna zarodkowania termicznego składa się z części termodynamicznej,  $\Delta F^*$ , oraz transportowej,  $D_g$ , wynikającej z bariery energetycznej aktywacji dyfuzji elementów pojedynczych przez granicę faza macierzysta - agregat.

Turnbull i Fisher [10] podali wyrażenie na szybkość zarodkowania termicznego w postaci:

$$\dot{N}_{th} = (n_s kT/h) exp\left[-(\Delta F^* + \Delta F_{\eta})/kT\right] \quad (16)$$

gdzie  $k$  jest stałą Boltzmana,  $h$  - stałą Plancka,  $n_s$  - liczbą krystalizujących elementów w jednostkowej objętości fazy macierzystej, zaś  $\Delta F_{\eta}$  jest energią aktywacji transportu przez granicę

faz. Czynniki przedeksponencjalny w równaniu (16) jest w przybliżeniu równy częstotliwości drgań krystalizującego elementu i słabo zmienia się w funkcji temperatury. Zwykle przyjmuje się, że temperaturowa zależność  $\Delta F_\eta$  jest analogiczna do zależności energii aktywacji lepkiego płynięcia. Jest ona często opisywana równaniem WLF [11]

$$\frac{\Delta F_\eta}{kT} = \frac{2,07 \cdot 10^3}{51,6 + T - T_g} \quad (17)$$

gdzie  $T_g$  jest temperaturą zeszklenia. W wysokich temperaturach  $\Delta F_\eta$  jest praktycznie stała i rośnie szybko w miarę przybliżania się do temperatury zeszklenia.

Temperaturowa zależność szybkości zarodkowania termicznego ma kształt krzywej gaussowskiej; jej wysokotemperaturowa gałąź kontrolowana jest przez potencjał krytyczny agregacji,  $\Delta F^*$ , zaś niskotemperaturowa - przez energię aktywacji transportu,  $\Delta F_\eta$ .

W klasycznej teorii zarodkowania termicznego, zależności określające szybkość zarodkowania wyprowadzono przy założeniu, że w każdej chwili rozkład wielkości agregatów jest stacjonarny. Założenie takie wydaje się być poprawne w przypadku substancji małowcząsteczkowych, o stosunkowo dużej ruchliwości atomów, natomiast jest wątpliwe dla procesu krystalizacji polimerów, gdzie ruchliwość molekularna jest ograniczona, a w konsekwencji rozkład stacjonarny osiągany jest z pewnym opóźnieniem.

W latach 40-tych Zeldowicz [12] opracował teorię niestacjonarnego zarodkowania termicznego, w której ustalona dla danych warunków szybkość zarodkowania,  $\dot{N}_{th,st}$ , osiągana jest z pewnym opóźnieniem, charakteryzowanym przez czas relaksacji,  $\tau$ . Ze względu na trudności rachunkowe istnieją tylko przybliżone rozwiązania równania Zeldowicza, opisujące zależność szybkości zarodkowania od czasu. Zeldowicz [12] zastosował dla krótkich czasów przybliżenie w postaci:

$$\dot{N}_{th}(t) / \dot{N}_{th,st} = \exp(-t/\tau) \quad (18)$$

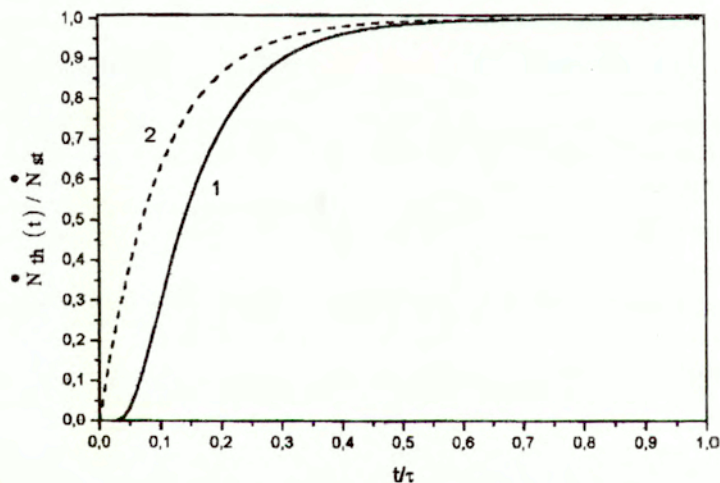
W przypadku długich czasów, jednym z proponowanych przybliżeń jest rozwiązanie przedstawione przez Collinsa [13] i Kashchiewa [14]:

$$\dot{N}_{th}(t) / \dot{N}_{th,st} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 t / \tau) \quad (19)$$

Według Ziabickiego [15], w granicy długich czasów, zależność szybkości zarodkowania termicznego od czasu może być aproksymowana pojedynczą funkcją wykładniczą o postaci:

$$\dot{N}_{th}(t) / \dot{N}_{th, st} = 1 - \frac{\dot{N}_{th, st} - \dot{N}_{th}(0)}{\dot{N}_{th, st}} \exp\left(-\frac{t\pi^2}{\tau}\right) \quad (20)$$

gdzie  $\dot{N}_{th}(0)$  jest szybkością zarodkowania przy  $t = 0$ . Na rys. 3 pokazano zależność  $\dot{N}_{th}(t) / \dot{N}_{th, st}$  od czasu wyznaczoną z pełnego rozwinięcia oraz z przybliżenia danego wzorem (20) przy założeniu, że  $\dot{N}_{th}(0) = 0$ .



Rys. 3. Zależność zredukowanej szybkości zarodkowania  $\dot{N}_{th}(t) / \dot{N}_{th, st}$  od czasu  $t/\tau$ . Krzywa 1 - szereg (19) z 15 wyrazami, krzywa 2 - zależność (20).

Szybkość nukleacji atermicznej można w przypadku agregatów sferycznych wyrazić wzorem [7, 8]:



$$\dot{N}_{ath} = -4\pi(r^*)^2 f(r) \left( \frac{dr^*}{dT} \right) \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (21)$$

gdzie  $f(r)$  jest funkcją rozkładu promieni agregatów. Jest widoczne, że szybkość zarodkowania atermicznego jest proporcjonalna do szybkości zmian temperatury. Już wiele lat temu Fisher, Hollomon i Turnbull [6] wskazywali, że niektóre przemiany w metalach w warunkach dużych szybkości zmian temperatury (np. przemiana austenitu w martenzyt w stali czy też przejście  $\beta \rightarrow \beta'$  w brązach) odbywają się poprzez zarodkowanie atermiczne. Wydaje się, iż mała ruchliwość molekularna w polimerach powinna szczególnie sprzyjać zachowaniu wyjściowych rozkładów agregatów nawet przy stosunkowo powolnych zmianach warunków zewnętrznych.

Omawiając mechanizm zarodkowania atermicznego, należy przypomnieć starą koncepcję tzw. "samozarodkowania", polegającego na krystalizacji przebiegającej na nie do końca stopionych bądź rozpuszczonych (w przypadku krystalizacji z roztworów) fragmentach krystalicznych. Koncepcja samozarodkowania została zaproponowana wiele lat temu przez Turnbulla [16], znajdując potwierdzenie w szeregu prac eksperymentalnych. Dowodem eksperymentalnym na istnienie mechanizmu samozarodkowania w polimerach jest fakt, że wraz z podwyższaniem temperatury oraz wydłużaniem czasu topienia polimeru zmniejsza się liczba sferolitów w czasie późniejszej krystalizacji [np. 17, 18]. Opublikowane ostatnio wyniki eksperymentalne [19, 20] stanowią ilościowe potwierdzenie faktu, że dochodzenie do równowagi w warunkach topienia polimerów jest procesem długotrwałym. Przykładowo, dla polipropylenu o ciężarze cząsteczkowym  $M_w = 476 \cdot 10^3$  i stosunku  $M_w/M_n = 6$ , czas relaksacji w procesie dochodzenia do równowagi rozkładów agregatów w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  wynosi 8.47 min, a przy  $M_w = 400 \cdot 10^3$  i  $M_w/M_n = 25$  jest równy 43.5 min [19] i rośnie przy obniżaniu temperatury [20]. Uzyskane wyniki ilościowe wskazują więc, że zwykle stosowane warunki topienia (w przypadku polipropylenu najczęściej  $200^\circ\text{C}$  w czasie 10 minut) są niewystarczające do osiągnięcia przez rozkłady agregatów stanu równowagi. Co więcej, z powodu długich czasów relaksacji, rozkłady te nawet przy powolnym chłodzeniu, nie zdołają osiągnąć stanu równowagowego dla aktualnych warunków zewnętrznych. W tej sytuacji, niestopione do końca agregaty molekularne, których wymiary w czasie topienia stały się podkrytyczne, mogą być łatwym źródłem zarodków atermicznych w czasie późniejszego chłodzenia.

W rzeczywistych układach polimerowych istotną rolę odgrywa ponadto zarodkowanie heterogeniczne zachodzące na powierzchni obcych drobin. Zarodkami heterogenicznymi w polimerach mogą być na przykład pozostałości katalizatorów lub substratów bądź też zwykłe drobiny kurzu. Zarodkowanie heterogeniczne wywołuje się czasem celowo poprzez kontrolowane wprowadzanie domieszek w celu modyfikacji właściwości bądź warunków formowania. Potencjał agregacji dla heterogenicznego procesu tworzenia prostopadłościennego zarodka, przylegającego

ścianą  $a-l$  do podłoża (grubość  $b$  zarodka w kierunku prostopadłym do heterogenicznego podłoża) dany jest zależnością

$$\Delta F = \frac{-abl\Delta h\Delta T}{T_m} + 2ab\sigma_{ab} + 2bl\sigma_{bl} + al\Delta\sigma \quad (22)$$

gdzie  $\Delta\sigma$  jest równe:

$$\Delta\sigma = \sigma_{al} - (\sigma_f - \sigma_{fc}) \quad (23)$$

gdzie  $\sigma_f$  jest gęstością energii powierzchni heterogenicznego podłoża względem fazy macierzystej (amorficznej), zaś  $\sigma_{fc}$  – gęstością energii powierzchni rozdziału podłoża i fazy krystalicznej. Wymiary krytyczne i odpowiadający im krytyczny potencjał agregacji w zarodkowaniu heterogenicznym dane są zależnościami:

$$b^* = \frac{2\Delta\sigma T_m}{\Delta h\Delta T} \quad (24)$$

$$\Delta F^* = \frac{16\sigma_{ab}\sigma_{bl}\Delta\sigma T_m^2}{(\Delta h\Delta T)^2} \quad (25)$$

Przyjmując, że zarodkowanie odbywa się na płaskiej powierzchni, krytyczne wymiary  $a^*$  i  $l^*$  pozostają takie jak dla zarodkowania homogenicznego (wzory 9 i 11).

Szczegółowa analiza wyników doświadczalnych wskazuje, że zarodkowanie heterogeniczne w polimerach nie zachodzi, jak to się zwykle zakłada, natychmiast, lecz jego szybkość zależy od czasu. Badania zarodkowania prowadzone metodą mikroskopii optycznej w trakcie krystalizacji izotermicznej polietylenu [21], izotaktycznego polipropylenu i polibutenu - 1 krystalizowanych bez dodatków, jak również w obecności aktywnych dla zarodkowania substratów takich jak poliamid 66 [22] oraz izotaktycznego politlenku propylenu napelnionego dwutlenkiem krzemu [23] pokazują, że krzywa wyrażająca zależność liczby zarodków od czasu krystalizacji ma punkt przegięcia w początkowym stadium procesu. Taki charakter krzywych obserwowano niezależnie od stopnia czystości polimeru.

Wyjaśnienie faktu, że w przypadku procesu heterogenicznego pojawia się zależność szybkości zarodkowania od czasu zostało zaproponowane przez Hoffmana i Lauritzena [24] oraz Chatterjee i wsp. [22]. Według nich, sporadyczne zarodkowanie heterogeniczne może pojawiać się w układzie o relatywnie słabych oddziaływaniach pomiędzy kryształami polimeru a podłożem

heterogenicznym jako wynik różnicy w zwilżalności pomiędzy poszczególnymi drobinami heterogenicznymi. Oznacza to, że wartość różnicy  $(\sigma_f - \sigma_{fc})$  we wzorze (23) jest różna dla poszczególnych drobin. Drobiny, dla których wartość  $(\sigma_f - \sigma_{fc})$  jest mniejsza od krytycznej są nieaktywne. Takie sporadyczne zarodkowanie heterogeniczne zostało określone przez Hoffmana i Lauritzena [24] mianem procesu pseudohomogenicznego. Analiza wielu prac doświadczalnych dotyczących kinetyki krystalizacji polimerów wskazuje na istotny udział zarodkowania heterogenicznego w początkowych stadiach procesu [np. 25 - 27]. Sytuację taką próbowano opisać we wczesnych modelach zarodkowania [28, 29], wyrażając zależność szybkości zarodkowania od czasu w postaci:

$$\dot{N}(t) = \dot{N}(0) \exp(-\nu t) \quad (26)$$

gdzie

$$\dot{N}(0) = M\nu \quad (27)$$

w którym  $M$  jest liczbą potencjalnych zarodków, zaś  $\nu$  - częstością ich aktywacji. Zależność (26) może opisywać proces zarodkowania typu heterogenicznego, w którym zarodki nie pojawiają się natychmiast, ale są aktywowane w czasie z pewną częstotliwością. Szybkość takiego zarodkowania maleje z czasem w sposób wykładniczy.

Z przedstawionej analizy danych literaturowych wynika, że nukleacja pierwotna w polimerach jest procesem o wiele bardziej złożonym niż ma to miejsce w przypadku substancji małych cząsteczkowych. Efekty relaksacyjne w procesie zarodkowania termicznego oraz znaczenie mechanizmu atermicznego powodują pojawienie się zależności czasowych w kinetyce przemiany, a w konsekwencji potrzebę stosowania adekwatnych modeli opisujących kinetykę przemiany. Sytuacja staje się jeszcze bardziej złożona ze względu na występowanie zwykle superpozycji różnych mechanizmów zarodkowania.

### 2.1.2. Zarodkowanie wtórne

Proces wzrostu jest w swojej istocie kontrolowany zarodkowaniem zachodzącym na powierzchni już istniejących kryształów. W literaturze często używa się określenia zarodkowanie wtórne, w odróżnieniu od zarodkowania pierwotnego, zachodzącego w objętości fazy macierzystej. Potencjał agregacji przy tworzeniu zarodka wtórnego różni się od potencjału zarodkowania heterogenicznego (równanie (22)) brakiem ostatniego wyrazu, ponieważ  $\sigma_f = \sigma_a$  oraz  $\sigma_{fc} = 0$ . Zakładając monomolekularny przyrost grubości  $b_o$ , zależność dla entalpii swobodnej wzrostu przybiera postać:

$$\Delta F = \frac{-ab_o l \Delta h \Delta T}{T_m} + 2ab_o \sigma_{ab} + 2b_o l \sigma_{bl} \quad (28)$$

zaś wymiary krytyczne zarodka są równe:

$$a^* = \frac{2\sigma_{bl} T_m}{\Delta h \Delta T} \quad (29)$$

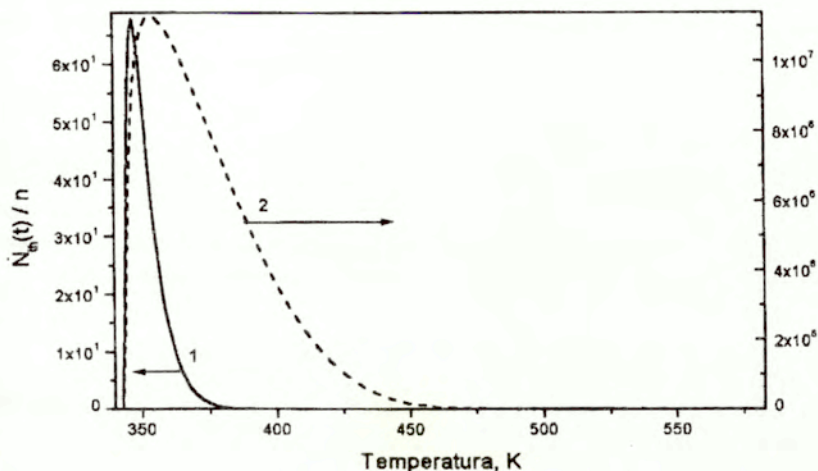
$$b^* = b_o \quad (30)$$

$$l^* = \frac{2\sigma_{ab} T_m}{\Delta h \Delta T} \quad (31)$$

a potencjał termodynamiczny agregacji zarodka o wymiarach krytycznych:

$$\Delta F^* = -\frac{4\sigma_{bl}\sigma_{ab}b_o T_m}{\Delta h \Delta T} \quad (32)$$

Temperaturowa zależność szybkości zarodkowania wtórnego jest opisywana równaniem (16) z zależnością na  $\Delta F^*$  od przechłodzenia daną równaniem (32). Na rys.4 pokazano temperaturową zależność szybkości zarodkowania pierwotnego i wtórnego dla politereftalanu etylenowego. Jest widoczne, że zależność szybkości zarodkowania ma wyraźnie różny przebieg dla procesu pierwotnego i wtórnego, szczególnie w zakresie małych przechłodzeń. Szybkość obu procesów różni się między sobą o kilka rzędów. Wynika to z różnej postaci temperaturowej zależności krytycznego potencjału agregacji dla obu tych procesów (równania (12) i (32)), determinującego szybkość zarodkowania przy małych przechłodzeniach. Należy przy tym zaznaczyć, że takie wyznaczanie szybkości zarodkowania ma raczej znaczenie tylko pogładowe; nie znajduje ono w praktyce zastosowania ze względu na dużą niepewność wartości używanych do obliczeń parametrów materiałowych, w szczególności energii powierzchniowych.



Rys. 4. Zredukowana szybkość zarodkowania pierwotnego (krzywa 1) i wtórnego (krzywa 2) w funkcji temperatury dla politereftalanu etylenowego. Obliczenia na podstawie równania (16) z potencjałem krytycznym  $\Delta F^*$  określonym wzorami (12) i (32) oraz  $\Delta F_\eta$  - wzorem (17). Parametry materiałowe wg. tab. I,  $T_g = 343$  K.

## 2.2. KINETYKA KRYSTALIZACJI

Powszechnie stosowanym modelem opisującym kinetykę krystalizacji polimerów jest model opracowany na przełomie lat 30 i 40 niezależnie przez Kołmogorowa [28], Avramiego [29, 30], Johnsona i Mehla [31] oraz Evansa [32]. W literaturze spotyka się różne nazwy tego modelu pochodzące od nazwisk jego twórców (model JMAK, KJMA, JMA lub KAE). W dalszym ciągu pracy używany będzie skrót KAE. W odróżnieniu od jeszcze wcześniejszych modeli stanowiących tzw. przybliżenie "swobodnego wzrostu" [33], model KAE uwzględnia efekt spotkania się rosnących obiektów. Jest to model fenomenologiczny, u którego podstaw leży analiza procesu pojawiania się i wzrostu obiektów geometrycznych w rozpatrywanej przestrzeni. W przypadku przestrzeni trójwymiarowej, prawdopodobieństwo  $P_j$ , że dany punkt przestrzeni zostanie w czasie  $t$  pokryty przez  $j$  rosnących obiektów, np. kul, jest określone rozkładem Poissona:

$$\bar{P}_j(t) = \frac{e^{-E(t)} E(t)^j}{j!} \quad (33)$$

gdzie  $E(t)$  jest średnią (wartością oczekiwaną) liczbą kul w każdym punkcie przestrzeni w chwili czasu  $t$ . Prawdopodobieństwo, że dany punkt nie zostanie pokryty przez żadną kulę ( $j = 0$ ) wyznacza stopień amorficzności materiału:

$$P_0(t) = 1 - x(t) = \exp(-E(t)) \quad (34)$$

gdzie  $x(t)$  jest ułamkiem objętości, jaka uległa przemianom w czasie  $t$  (stopniem krystaliczności). Wartość oczekiwana  $E(t)$  jest częścią przestrzeni wypełnioną przez obiekty krystaliczne, zarówno rzeczywiste jak i fikcyjne (tzw. extended volume). W początkowych stadiach przemiany, wartość oczekiwana  $E(t)$  może być przybliżona przez objętościowy ułamek fazy krystalicznej,  $V(t)$ :

$$E(t) \approx x(t) \approx V(t) \quad (35)$$

W przypadku, gdy proces zarodkowania jest sporadyczny, wartość oczekiwana,  $E(t)$ , dana jest zależnością:

$$E(t) = \int_0^t v(t,s) \dot{N}(s) ds \quad (36)$$

gdzie  $v(t,s)$  jest objętością w chwili  $t$  cząstki nowej fazy, która powstała w chwili  $s$ , zaś  $\dot{N}(s)$  jest szybkością zarodkowania w chwili  $s$ . W szczególnym przypadku, gdy wszystkie zarodki pojawiają się jednocześnie w chwili  $t = 0$  (zarodkowanie predeterminowane):

$$E(t) = N_0 v(t, 0) \quad (37)$$

gdzie  $N_0$  jest liczbą zarodków predeterminowanych.

W kategoriach liniowej szybkości wzrostu kryształów,  $\dot{R}$ , równania (36) i (37) przybierają postać:

$$E(t) = C \int_0^t \dot{N}(s) ds \left[ \prod_i \int_s^t \dot{R}_i(z) dz \right] \quad (38)$$

dla zarodkowania sporadycznego oraz

$$E(t) = C N_0 \left[ \prod_i \int_s^t \dot{R}_i(z) dz \right] \quad (39)$$

dla zarodkowania predeterminowanego,

gdzie  $C$  jest czynnikiem geometrycznym zależnym od kształtu rosnącego obiektu ( $C = 4\pi/3$  dla kul), zaś  $\dot{R}_i$  jest szybkością wzrostu w kierunku  $i$ . W przypadku wzrostu izotropowego zachodzącego z tą samą szybkością w każdym kierunku, zależności (38) i (39) przyjmują postać:

$$E(t) = C \int_0^t \dot{N}(s) \left( \int_s^t \dot{R}(z) dz \right)^m ds \quad (40)$$

dla zarodkowania sporadycznego oraz

$$E(t) = C N_0 \left( \int_s^t \dot{R}(z) dz \right)^m \quad (41)$$

dla zarodkowania predeterminowanego, gdzie  $m$  jest wymiarowością wzrostu ( $m = 3$  dla symetrii kulistej).

Po uwzględnieniu w równaniu (34) zależności (40) i (41), równanie kinetyki krystalizacji przyjmuje postać:

$$x(t) = 1 - \exp \left[ -C \int_0^t \dot{N}(s) \left( \int_s^t \dot{R}(z) dz \right)^m ds \right] \quad (42)$$

dla zarodkowania sporadycznego oraz

$$x(t) = 1 - \exp \left[ -C N_0 \left( \int_s^t \dot{R}(z) dz \right)^m \right] \quad (43)$$

dla zarodkowania predeterminowanego.

Model KAE stanowi podstawę praktycznie wszystkich modeli kinetyki krystalizacji polimerów. Różnice pomiędzy poszczególnymi modelami są związane z różnymi założeniami dotyczącymi szybkości zarodkowania i wzrostu. Generalnie modele opisujące kinetykę krystalizacji polimerów można podzielić na dwie grupy:

- modele, w których szybkość zarodkowania  $\dot{N}$  i wzrostu  $\dot{R}$  są wyłącznie funkcją temperatury i nie zależą bezpośrednio od czasu. W przypadku krystalizacji izotermicznej są one określane jako modele stacjonarne, zaś w przypadku krystalizacji nieizotermicznej - jako quasi-stacjonarne, ze względu na pośrednią zależność szybkości zarodkowania i wzrostu od czasu jako skutek zmiany temperatury w czasie. Zdecydowana większość istniejących prac wykorzystuje te właśnie modele do opisu kinetyki krystalizacji polimerów;
- modele z bezpośrednią zależnością szybkości zarodkowania i wzrostu od czasu.

## 2.2.1. Modele stacjonarne i quasi-stacjonarne

### 2.2.1.1. Krystalizacja izotermiczna

W odniesieniu do krystalizacji w stałej temperaturze podstawowy model typu stacjonarnego bazuje na równaniach (42) i (43), uproszczonych poprzez przyjęcie założenia, iż szybkość zarodkowania i wzrostu zależą tylko od temperatury, a są niezależne od czasu. W przypadku zarodkowania sporadycznego ze stałą szybkością,  $\dot{N}$ , i stałą szybkością wzrostu,  $\dot{R}$ , taką samą w każdym z wymiarów  $m$ , całkowanie równania (42) prowadzi do wzoru:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{C}{m+1} \dot{R}^m \dot{N} t^{m+1}\right) \quad (44)$$

zaś w przypadku zarodkowania predeterminowanego, równanie (43) przekształca się do postaci:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-C \dot{R}^m N_0 t^m\right) \quad (45)$$

Równania (44) i (45) są zwykle zapisywane w postaci ogólnej (opisującej stopień amorficzności)

$$1 - x(t) = \exp(-kt^n) \quad (46)$$

gdzie

$$k = \frac{C}{m+1} \dot{R}^m \dot{N} \quad (47)$$

$$n = m + 1 \quad (48)$$

w przypadku zarodkowania sporadycznego.

Dla zarodkowania predeterminowanego

$$k = C \dot{R}^m N_0 \quad (49)$$

$$n = m \quad (50)$$



gdzie  $k$  nazywane jest stałą szybkości krystalizacji, zaś  $n$  - wykładnikiem Avramiego, zależnym od wymiarowości wzrostu oraz mechanizmu zarodkowania. Jak widać z zależności (48) i (50) parametr  $n$  jest mniejszy o jeden w przypadku zarodkowania predeterminowanego. Z założenia o niezależności szybkości zarodkowania i wzrostu od czasu wynika niezależność od czasu parametrów  $k$  i  $n$ .

Równanie (46) bywa czasem zapisywane w postaci

$$1 - x(t) = \exp(-Kt)^n \quad (51)$$

gdzie

$$K = k^{1/n} \quad (52)$$

nazywane jest szybkością krystalizacji.

W pracach eksperymentalnych równania (46) i (51) nazywane są zwykle równaniami Avramiego. Dla uniknięcia dwuznaczności tego określenia, równania te będą w dalszym ciągu pracy określane mianem równań Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu. Na przestrzeni wielu lat, równanie to stosowano do interpretacji wyników badań kinetyki krystalizacji izotermicznej różnych polimerów. Specyfika krystalizacji polimerów wymusiła szereg modyfikacji tego równania. Podstawowa z nich wynika z faktu, że w odróżnieniu od substancji małowcząsteczkowych polimery nigdy nie krystalizują całkowicie - w agregatach określanych jako krystaliczne (np. sferolity, fibryle), oprócz obszarów o faktycznie krystalicznej strukturze istnieją obszary amorficzne. Oznacza to, że stopień krystaliczności takich agregatów jest mniejszy od jedności. W związku z tym, w równaniach opisujących kinetykę krystalizacji polimerów zamiast krystaliczności absolutnej pojawia się krystaliczność względna, określona przez iloraz krystaliczności aktualnej i krystaliczności końcowej osiągananej w danych warunkach. Przy takiej normalizacji, końcowy stopień krystaliczności osiąga wartość 1.

Druga modyfikacja uwzględnia fakt, że eksperymentalnie mierzony postęp krystalizacji w warunkach izotermicznych rozpoczyna się w polimerach zwykle z pewnym opóźnieniem w stosunku do momentu osiągnięcia zadanej temperatury krystalizacji. Okres czasu pomiędzy momentem osiągnięcia zadanej temperatury a rozpoczęciem krystalizacji określany jest jako czas indukcji. Zwykle przyjmuje się, że czas indukcji jest czasem niezbędnym do osiągnięcia wielkości krytycznej agregatu [34, 35].

W ostatnim czasie opublikowano szereg prac poświęconych zmianom strukturalnym zachodzącym w okresie indukcji [36 - 43]. Wyniki uzyskane metodą SAXS i WAXS, głównie dla krystalizacji ze stanu zeszlonego [36 - 40], wskazują na pojawianie się fluktuacji gęstości w

okresie poprzedzającym pojawienie się refleksów krystalicznych na rentgenowskich obrazach dyfrakcyjnych w zakresie szerokokątowym, Obserwacja ta została potwierdzona wynikami badań przy zastosowaniu rozpraszania światła [41] oraz spektroskopii w podczerwieni [42, 43]. Próby zastosowania klasycznej analizy, w której czas mierzy się od chwili osiągnięcia zadanej temperatury krystalizacji, pokazują wyraźnie nieodpowiedniość równania Avramiego z parametrami stałymi do opisu krystalizacji polimerów [44]. W związku z tym, w analizie kinetyki krystalizacji polimerów, pomiar czasu od chwili dojścia do określonej temperatury zastąpiono pomiarem czasu od momentu rozpoczęcia krystalizacji. Uwzględnienie obu omawianych modyfikacji równania Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu, prowadzi do postaci:

$$1 - x(t) = \exp\left[-k(t - t_i)^n\right] \quad (53)$$

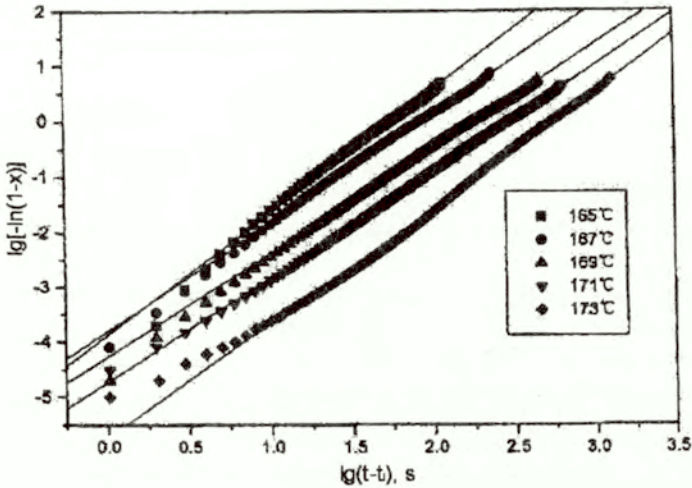
gdzie  $x$  jest stopniem krystaliczności określonym względem maksymalnego stopnia krystaliczności osiąganego w danych warunkach, zaś  $t_i$  - czasem indukcji.

Do oceny stosowalności równania Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu do opisu eksperymentalnych wyników kinetyki krystalizacji izotermicznej wykorzystuje się zwykle zależność (53) przekształconą drogą podwójnego logarytmowania do postaci:

$$\ln[-\ln(1 - x(t))] = \ln k + n \ln(t - t_i) \quad (54)$$

W przypadku, gdy równanie Avramiego dobrze opisuje kinetykę krystalizacji, wyniki doświadczalne w układzie współrzędnych  $\ln[-\ln(1 - x(t))]$  w funkcji  $\ln(t - t_i)$  powinny tworzyć zależność liniową o nachyleniu równym wykładnikowi  $n$  i odciętej o wartości  $\ln k$ . Przy tego typu analizie należy jednakże pamiętać, że funkcja podwójnie logarytmiczna jest mało czuła na zmiany wartości argumentu. Konsekwencją tego może być względnie dobra liniowość analizowanych wyników doświadczalnych nawet w przypadku, gdy równanie Avramiego nie opisuje należycie kinetyki przemiany [45].

Wyraźnie nieliniowy charakter doświadczalnych zależności  $\ln[-\ln(1 - x(t))]$  w funkcji  $\ln(t - t_i)$  jest jednak widoczny w wielu opublikowanych pracach dla różnych polimerów, zarówno czystych jak i domieszkowanych środkami nukleującymi [np. 25, 46 - 53]. Nieliniowość taką obserwowano także w procesie krystalizacji izotermicznej zdeformowanej miedzi [54]. Mimo to, nawet w przypadku bardzo wyraźnego odchylenia od liniowości, dane doświadczalne w układzie współrzędnych  $\ln[-\ln(1 - x(t))]$  w funkcji  $\ln(t - t_i)$  są aproksymowane linią prostą. W najlepszym przypadku w analizie danych doświadczalnych ogranicza się zakres czasu, w którym stosuje się liniową aproksymację. Przykład takiej procedury ilustruje rys. 5.



Rys. 5. Zależność  $\log[-\ln(1-x(t))]$  w funkcji  $\log(t-t_i)$  dla izotermicznej krystalizacji poliamidu w różnych temperaturach [52].

Nieliniowy charakter danych eksperymentalnych w układzie współrzędnych  $\ln[-\ln(1-x(t))]$  w funkcji  $\ln(t-t_i)$  oznacza, że założenia równania Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu nie są spełnione. Widoczne jest odchylenie od liniowości zarówno na początku, jak i w końcowej części procesu krystalizacji. Taki nieliniowy charakter danych eksperymentalnych w końcowych stadiach krystalizacji jest powszechnie interpretowany jako skutek krystalizacji wtórnej, zachodzącej we wnętrzu już uformowanych agregatów krystalicznych (sferolitów) [np.27, 46, 55], czego nie przewiduje model KAE. Zagadnieniu krystalizacji wtórnej poświęcono w literaturze wiele miejsca, co zaowocowało pojawieniem się kolejnej modyfikacji równania Avramiego. Jedną z takich modyfikacji zaproponowali Verhoyen i wsp. [56]. Założyli oni, że krystalizacja wtórna we wnętrzu sferolitów rozpoczyna się dopiero po zakończeniu krystalizacji pierwotnej. W modelu tym oba etapy krystalizacji są opisywane równaniem Avramiego ze stałymi parametrami charakterystycznymi dla danego etapu. Całkowity stopień krystaliczności określony jest przez sumę dwóch równań Avramiego:

$$x(t) = w_1 \left[ 1 - \exp(-k_1(t-t_{i,1})^{n_1}) \right] + (1-w_1) \left[ 1 - \exp(-k_2(t-t_{i,2})^{n_2}) \right] \quad (55)$$

gdzie  $t_{i,1}$  i  $t_{i,2}$  są czasami indukcji dla krystalizacji pierwotnej i wtórnej,  $k_1$  i  $k_2$  - stałymi szybkości procesu pierwotnego i wtórnego,  $n_1$  i  $n_2$  - wykładnikami Avramiego dla każdego z procesów, zaś  $w_1$  i  $(1-w_1)$  określają wagi obu procesów.

Nieliniowy charakter danych eksperymentalnych w układzie współrzędnych  $\ln[-\ln(1-x(t))]$  w funkcji  $\ln(t-t_i)$  obserwowany na początku krystalizacji nie doczekał się dotychczas interpretacji.

W analizie wyników, bierze się zwykle pod uwagę jedynie środkową część zależności  $\ln[-\ln(1-x(t))]$  w funkcji  $\ln(t-t_i)$ , aproksymując ją linią prostą. Wartość parametru  $n$  wyznacza się z nachylenia takiej prostej, zaś stałą szybkości krystalizacji,  $k$ , określa się z pomiaru połowkowego czasu krystalizacji,  $t_{1/2}$ , mierzonego od początku procesu do czasu, przy którym krystaliczność osiąga wartość 0.5. Temperaturową zależność stałej  $k$  określa temperaturowa zależność połowkowego czasu krystalizacji wg. wzoru:

$$k(T) = \frac{\ln 2}{(t_{1/2}(T))^n} \quad (56a)$$

a szybkość krystalizacji:

$$K(T) = \frac{(\ln 2)^{1/n}}{t_{1/2}(T)} \quad (56b)$$

Wyznaczany taką metodą wykładnik Avramiego  $n$  przyjmuje często wartość bliską 3, co zwykle interpretuje się jako wynik zarodkowania predeterminowanego (heterogenicznego) i następującego po nim wzrostu trójwymiarowego [25, 27, 46, 57 - 60]. W nielicznych pracach [np. 46] próbowano analizować zmiany w czasie aktualnego nachylenia doświadczalnej zależności  $\ln[-\ln(1-x(t))]$  od  $\ln(t-t_i)$ . Zmiennosc taka jest przez autorów interpretowana jako skutek zmian wykładnika  $n$  w czasie krystalizacji.

Istotnym ograniczeniem pomiarów izotermicznych jest to, że są one w stanie dostarczyć informacji jedynie w wąskim zakresie temperatury. W przypadku krystalizacji ze stanu stopionego, zakres dostępnych eksperymentalnie temperatur krystalizacji jest ograniczony od strony niskich temperatur przez rozpoczynanie się przemiany już w trakcie chłodzenia, ze względu na dużą szybkość krystalizacji, zaś od strony wysokich temperatur - przez małe szybkości przemiany, uniemożliwiające jej rejestrację.

### 2.2.1.2. Krystalizacja nieizotermiczna

Podobnie jak w przypadku krystalizacji izotermicznej, tak i w odniesieniu do przemiany zachodzącej w warunkach nieizotermicznych, punktem wyjściowym dla wszystkich praktycznie prób opisu procesu pozostają zależności modelu KAE dane równaniami (34 - 43). Zmienną czasową zastępuje w takim przypadku temperatura, która zmienia się w czasie. W przypadku zarodkowania sporadycznego równanie modelu KAE zawiera całkę iloczynu dwóch funkcji, szybkości zarodkowania i wzrostu, które są funkcjami zależnymi od temperatury. Jak wskazuje analiza procesów zarodkowania pierwotnego oraz wzrostu, temperaturowe zależności obu tych procesów różnią się od siebie znacznie, szczególnie przy małych przechłodzeniach (rys. 4). Większość prac doświadczalnych dotyczących kinetyki krystalizacji ogranicza się do wyznaczenia zmian stopnia krystaliczności w funkcji czasu (temperatury). Analiza takich wyników przy pomocy równania (42), zawierającego nieznaną, zależną od czasu szybkość zarodkowania i wzrostu, jest niemożliwa.

Różnice pomiędzy poszczególnymi modelami dotyczą założeń upraszczających nałożonych na zależność (42) w celu zastosowania jej do opisu doświadczalnych wyników badań kinetyki krystalizacji. Jedną z najstarszych i najczęściej wykorzystywanych koncepcji jest idea izokinetyczności. Polega ona na założeniu, że szybkości zarodkowania i wzrostu są wzajemnie proporcjonalne, a współczynnik proporcjonalności jest stały dla danego materiału, niezależnie od temperatury. Model z takimi założeniami został zaproponowany pierwotnie przez Ziabickiego [15, 61-63] oraz Nakamurę i wsp. [64-65]. Założenie izokinetyczności sprowadza równanie KAE do postaci:

$$x(t) = 1 - \exp \left( - \left[ \int_0^t K(s) ds \right]^n \right) \quad (57)$$

Większość modeli kinetyki krystalizacji nieizotermicznej przyjmuje założenie quasi-stacjonarności. W modelach tych rozważa się krystalizację nieizotermiczną jako ciąg stacjonarnych procesów izotermicznych, w których szybkości zarodkowania i wzrostu zależą od czasu tylko poprzez zmienną w czasie temperaturę. W ujęciu quasi-stacjonarnym równanie (57) przyjmuje postać:

$$x(t) = 1 - \exp \left( - \left[ \int_0^t K(T(s)) ds \right]^n \right) \quad (58)$$

gdzie  $K(T)$  jest stacjonarną szybkością krystalizacji w warunkach izotermicznych. Zamiana zmiennej całkowania z czasu na temperaturę prowadzi do postaci:

$$x(t) = 1 - \exp \left( - \left[ \frac{\int_{T_0}^T K(T'(t)) dT'}{dT'/dt} \right]^n \right) \quad (59)$$

która w przypadku stałej szybkości zmian temperatury,  $\dot{T} = \text{const}$ , redukuje się do wzoru:

$$x(t) = 1 - \exp \left( - \left[ \frac{1}{T} \int_{T_0}^T K(T'(t)) dT' \right]^n \right) \quad (60)$$

W modelowaniu procesów technologicznych często używana jest różniczkowa postać równania (60) zaproponowana przez Patela i wsp. [66]

$$\frac{dx}{dt} = nK[T(t)](1-x) \left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]^{(n-1)/n} \quad (61)$$

Chociaż wiele wyników eksperymentalnych badań krystalizacji nieizotermicznej próbuje się interpretować na podstawie modelu izokinetycznego, to należy zdać sobie sprawę, że założenia tego modelu często nie są spełnione w rzeczywistych procesach krystalizacji nieizotermicznej polimerów. Zwykle kwestionowane jest już samo założenie wzajemnej proporcjonalności szybkości zarodkowania i wzrostu. Z analizy zależności stacjonarnej szybkości zarodkowania od temperatury widać, że jest ona wyraźnie różna dla zarodkowania pierwotnego i wtórnego, szczególnie przy małych przechłodzeniach (rys. 4). Autorzy wielu prac [np. 67] zwracają uwagę, iż jedynym praktycznym przypadkiem, w którym zależność (60) może być stosowalna do opisu kinetyki krystalizacji nieizotermicznej jest przypadek, gdy proces wzrostu rozpoczyna się dopiero po zakończeniu etapu zarodkowania. Jest to zwykle utożsamiane z sytuacją, gdy zarodkowanie ma charakter predeterminowany.

Analiza szeregu prac eksperymentalnych [21-23] wskazuje na istotny udział zarodkowania heterogenicznego w początkowym etapie krystalizacji polimerów, co wydawałoby się odpowiadać

modelowi z zarodkowaniem predeterminowanym. Jednak bezpośrednie badania metodami optycznymi gęstości zarodkowania w czasie krystalizacji izotermicznej wskazują, że zarodkowanie to jest rozciągnięte w pewnym przedziale czasu [21-23]. Jak to wcześniej omawiano, fakt, że w przypadku procesu heterogenicznego pojawia się zależność szybkości zarodkowania od czasu jest zwykle interpretowany jako skutek różnicy w zwilżalności pomiędzy poszczególnymi drobinami heterogenicznymi [22, 24].

Ponadto, w modelu izokinetycznym, jak we wszystkich modelach stacjonarnych, brak bezpośredniej zależności od czasu oznacza nieuwzględnienie niestacjonarności procesu krystalizacji oraz możliwych efektów nukleacji atermicznej. Zastosowanie modelu izokinetycznego do analizy kinetyki krystalizacji nieizotermicznej jest ograniczone do wąskiego zakresu temperatury, w którym można wykonać pomiary kinetyki krystalizacji izotermicznej.

Uogólnienie modelu izokinetycznego zostało zaproponowane przez Ziabickiego [15] w postaci tzw. rozwinięcia proporcjonalnego. Celem tego modelu jest rozszerzenie koncepcji modelu quasi-stacjonarnego dla warunków, w których szybkość chłodzenia jest duża, co może prowadzić do istotnych błędów w opisie kinetyki przy użyciu modeli quasi-stacjonarnych. Krystalizacja nieizotermiczna jest tu rozpatrywana jako sekwencja procesów izotermicznych, zaś zaproponowane równanie jest rozwinięciem w szereg równania Avramiego, które dla procesów ze sporadyczną nukleacją przyjmuje postać:

$$E(t) = \ln 2 \left( \int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}[T(s)]} \right)^n \left[ 1 + b_1 \int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}[T(s)]} + b_2 \left( \int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}[T(s)]} \right)^2 + b_3 \dots \right] \quad (62)$$

gdzie  $b_1, b_2, \dots, b_n$  są współczynnikami rozwinięcia zależnymi od wielu zmiennych, takich jak szybkość chłodzenia, wykładnik Avramiego, szybkość zarodkowania. Jak widać, w modelu tym szybkość krystalizacji jest wyrażona przez połówkowy czas krystalizacji,  $t_{1/2}$ , łatwo mierzalny w procesie krystalizacji izotermicznej. Również i w tym przypadku stosowność modelu jest ograniczona do zakresu temperatury w którym można wykonać pomiary krystalizacji izotermicznej.

Wykorzystując model izokinetyczny, Ziabicki [61, 68] zaproponował uproszczony model, zakładający gaussowską zależność szybkości krystalizacji  $K$  od temperatury w postaci:

$$K(T) = K_{\max} \exp \left[ -4 \ln 2 \frac{(T_c - T_{\max})^2}{D^2} \right] \quad (63)$$

gdzie  $T_{max}$  jest temperaturą w której szybkość krystalizacji osiąga maksimum  $K_{max}$ , zaś  $D$  jest szerokością połówkową gaussowskiej funkcji  $K(T)$ . W przybliżeniu izokinetycznym, całkowanie równania (63) w zakresie pomiędzy temperaturą topnienia i zeszklenia dla danych warunków chłodzenia pozwala wyznaczyć tzw. kinetyczną zdolność do krystalizacji,  $G$ , wyrażoną jako całkę szybkości krystalizacji  $K(T)$  w pełnym zakresie temperatur krystalizacji pomiędzy równowagową temperaturą topnienia  $T_m^0$  i temperaturą zeszklenia  $T_g$ :

$$G = \int_{T_g}^{T_m^0} K(T) dT \approx 1.064 K_{max} D \quad (64)$$

Kinetyczna zdolność do krystalizacji,  $G$ , charakteryzuje krystaliczność materiału chłodzonego z jednostkową szybkością w zakresie od temperatury topnienia do temperatury zeszklenia.

Innym modelem w tej grupie, bardzo często stosowanym w analizie wyników badań kinetyki krystalizacji nieizotermicznej, jest model zaproponowany przez Ozawę dla procesów ze stałą szybkością zmian temperatury [69]. Model ten otrzymuje się poprzez przekształcenie równania Avramiego przy założeniu stałej szybkości zmian temperatury. Równanie kinetyki redukuje się tu do postaci:

$$1 - x[T(t)] = \exp\left(\frac{-\kappa[T(t)]}{T^*}\right) \quad (65)$$

gdzie parametr  $\kappa(T)$  jest związany z szybkością krystalizacji  $K(T)$  poprzez wyrażenie:

$$\left[ \int_{T(0)}^{T(t)} K[T(t)] dT \right]^n = \kappa[T(t)] \quad (66)$$

Model Ozawy jest w swojej istocie również quasi-stacjonarnym modelem izokinetycznym.

Założenie izokinetyczności zostało także wykorzystane przez Kamalą i Chu [70], jak również kilku innych autorów [71, 72]. W modelach tych, zwykle określanych mianem modeli Kamalą, stosuje się zmodyfikowaną postać równania Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu:

$$x[T(t)] = 1 - \exp\left[-\int_0^t k[T(s)] n s^{n-1} ds\right] \quad (67)$$



lub w funkcji temperatury dla stałej szybkości chłodzenia,  $\dot{T}$ :

$$x[T(t)] = 1 - \exp \left[ - \int_{T_0}^T k[T(t)] n \left( \frac{T_0 - T}{\dot{T}} \right)^{n-1} \frac{dT}{\dot{T}} \right] \quad (68)$$

W literaturze publikowane są również inne modyfikacje omawianych modeli, mające głównie na celu uwzględnienie krystalizacji wtórnej zachodzącej we wnętrzu już uformowanych krystalitów. Jedną z takich prób jest modyfikacja modelu Kamala dokonana przez Dietza [73]. Równanie kinetyki przyjmuje tu postać:

$$\frac{dx}{dt} = nk[T(t)](1-x)(t')^{n-1} \exp\left(\frac{-ax}{1-x}\right) \quad (69)$$

gdzie  $\exp\left(\frac{-ax}{1-x}\right)$  jest czynnikiem korekcyjnym związanym z krystalizacją wtórną, w którym  $a$  jest dodatkowym parametrem o wartości między 0 i 1.

Inną próbą uwzględnienia krystalizacji wtórnej jest model zaproponowany przez Verhoyena i wsp. [56], będący w rzeczywistości kombinacją dwóch procesów krystalizacji, pierwotnej i wtórnej. W przypadku krystalizacji nieizotermicznej każdy z nich jest opisywany modelem izokinetycznym Nakamury, a równanie kinetyki przyjmuje tu postać:

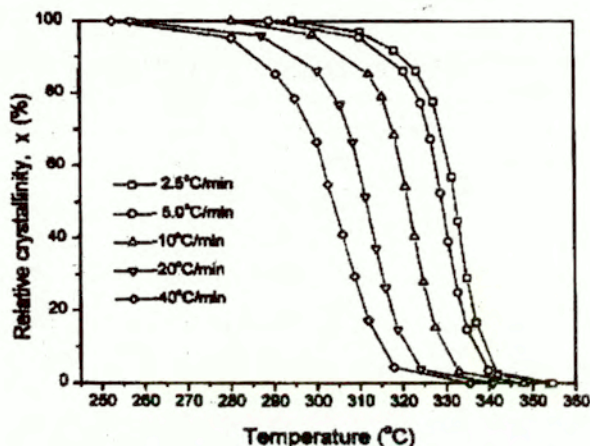
$$x(t) = \int_0^t w_1 \frac{\partial}{\partial \tau} \left( 1 - \exp \left( - \left[ \int_{t_{i,1}}^{\tau} k_1 ds \right]^{n_1} \right) \right) d\tau + \int_0^t (1-w_1) \frac{\partial}{\partial \tau} \left( 1 - \exp \left( - \left[ \int_{t_{i,2}}^{\tau} k_2 ds \right]^{n_2} \right) \right) d\tau \quad (70)$$

gdzie  $t_{i,1}$  i  $t_{i,2}$  są czasami indukcji dla krystalizacji pierwotnej i wtórnej,  $k_1$  i  $k_2$  - stałymi szybkości procesu pierwotnego i wtórnego,  $n_1$  i  $n_2$  - wykładnikami Avramiego dla każdego z procesów, zaś  $w_1$  i  $(1-w_1)$  określają wagi obu procesów.

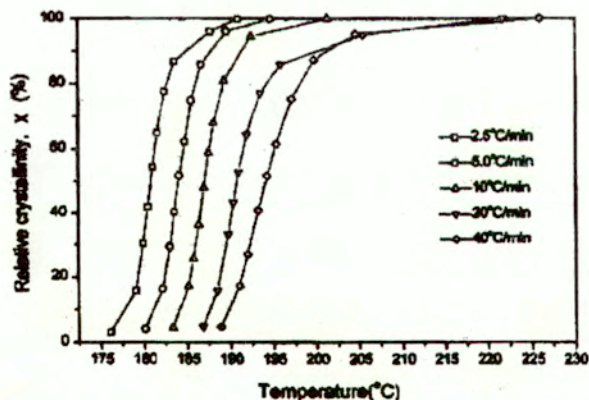
Jeszcze innym modelem, w którym próbuje się uwzględnić krystalizację wtórną jest tzw. model całkowity zaproponowany przez Hillera [74] i Price'a [55]. Ma on ograniczone zastosowanie z powodu trudności rozwiązania całki występującej w równaniu opisującym kinetykę przemiany.

Omawiane modele quasi-stacjonarne stosuje się bardzo szeroko do analizy kinetyki krystalizacji nieizotermicznej różnych polimerów. Wyniki doświadczalne są najczęściej uzyskiwane metodą kalorymetrii różnicowej (DSC). Publikowane są też prace wykorzystujące inne metody, głównie rozpraszanie promieni rentgenowskich w zakresie szerokokątowym

(WAXS) [64, 65, 75, 76]. Niezależnie od stosowanych metod badawczych, we wszystkich publikowanych pracach pokazuje się przesunięcie wzdłuż osi temperatury krzywych zależności krystaliczności od temperatury uzyskanych dla różnych szybkości zmian temperatury (rys. 6).



(a)



(b)

Rys. 6. Zmiana krystaliczności w funkcji temperatury dla poli(aryloeteroketonoeteroketono-ketone) (PEKEKK) przy różnych szybkościach zmiany temperatury - (a) chłodzenie ze stanu stopionego, (b) grzanie ze stanu szklistego [77]

Takie przesunięcie krzywych obserwuje się nie tylko dla polimerów, ale również przy krystalizacji szkieł nieorganicznych, w tym również tzw. szkieł metalicznych [78-80].

Jednym z modeli stosowanych najczęściej do analizy wyników doświadczalnych pomiarów kinetyki krystalizacji nieizotermicznej polimerów jest model Ozawy [69]. Dostarcza on prostego sposobu wyznaczania charakterystyk kinetyki krystalizacji. Równanie (65) tego modelu może być przekształcone do postaci:

$$\ln\{-\ln(1-x[T(t)])\} = \ln \kappa [T(t)] - n \ln \dot{T} \quad (71)$$

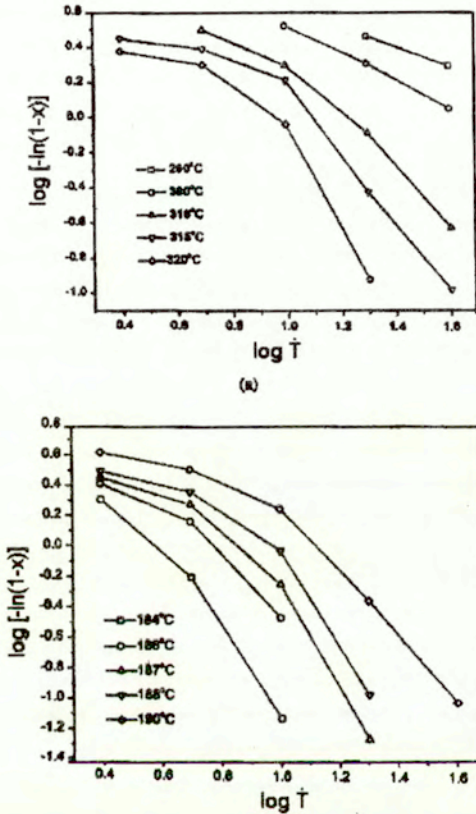
Model Ozawy jest stosowany do opisu kinetyki procesu, jeżeli wykres  $\ln\{-\ln(1-x[T(t)])\}$  w funkcji  $\ln \dot{T}$  sporządzony dla ustalonej temperatury jest linią prostą. Jak widać z równania (71) nachylenie prostej określa wtedy wartość wykładnika  $n$ , zaś odcięta wykresu pozwala wyznaczyć tzw. funkcję chłodzenia  $\kappa[T(t)]$ , związaną z szybkością krystalizacji  $K[T(t)]$  poprzez zależność (66).

Pierwsza próba zastosowania tego modelu do doświadczalnych wyników zawarta jest już w tej samej pracy Ozawy, w której wprowadzony został model teoretyczny [69]. Badania te prowadzono na politereftalanie etylenowym metodą kalorymetrii różnicowej. Przedstawione wyniki wskazują na prostoliniowy przebieg zależności  $\log\{-\ln(1-x[T(t)])\}$  w funkcji  $\log \dot{T}$ . Zwraca jednak uwagę fakt, iż temperatury, dla których Ozawa uzyskał prostoliniowy przebieg badanej zależności leżą w bardzo wąskim zakresie (pomiędzy 493 i 498 K), a każda prosta dla ustalonej temperatury została poprowadzona na zaledwie dwóch lub trzech punktach doświadczalnych, odpowiadających dwóm lub trzem szybkościom chłodzenia (1, 2 i 4 °C/min).

Również w wielu innych pracach, których autorzy mówią o stosowności modelu Ozawy do opisu kinetyki krystalizacji nieizotermicznej, pokazuje się prostoliniowość zależności  $\log\{-\ln(1-x[T(t)])\}$  w funkcji  $\log \dot{T}$  dla danej temperatury tylko na dwóch lub trzech punktach eksperymentalnych, odpowiadających dwóm lub trzem szybkościom zmiany temperatury. Z kolei w przypadku, gdy punktów doświadczalnych dla danej temperatury jest więcej, co odpowiada większej rozmaitości szybkości zmian temperatury, uzyskane wyniki dotyczą tylko wąskiego przedziału temperatury. Konsekwencją tego jest niemożność uzyskania funkcji  $\kappa(T)$  w pełnym zakresie temperatur krystalizacji badanego polimeru. Przykładem takich publikacji są prace wykonane dla poli(tereftalanu etylenowego) [81], kopolimeru tereftalanu i izoftalanu etylenowego [82], poli(fluorku winylidenu) [83], poli(siaczku fenylenu) [84], syndiotaktycznego polipropylenu [85] oraz izotaktycznego polipropylenu [2, 86]. Wyniki prac prowadzonych dla syndio- oraz

izotaktycznego polipropylenu [2, 85, 86] wskazują, że wykładnik Avramiego wyznaczony z nachylenia zależności  $\log \{-\ln(1-x[T(t)])\}$  w funkcji  $\log \dot{T}$  zależy od temperatury. W przypadku izotaktycznego polipropylenu w zakresie temperatury pomiędzy 107 i 116°C wykładnik Avramiego  $n$  jest bliski 4, co odpowiada zarodkowaniu homogenicznemu z trójwymiarowym wzrostem kryształitów, zaś w zakresie 122 - 129°C wykładnik jest bliski wartości 3, co jest interpretowane jako wynik zarodkowania heterogenicznego i wzrostu trójwymiarowego. W zakresie pomiędzy 117 i 121°C wartość wykładnika zmienia się pomiędzy 4 i 3 [2]. Dla polipropylenu syndiotaktycznego wartość wykładnika  $n$  zmienia się w bardzo szerokich granicach, od ok. 1.6 do 3.7.

Wyniki znacznie większej liczby prac wskazują wprost na niestosowność modelu Ozawy do opisu kinetyki krystalizacji nieizotermicznej wielu polimerów, co przejawia się wyraźną nieliniowością zależności  $\log \{-\ln(1-x[T(t)])\}$  w funkcji  $\log \dot{T}$ . Wniosek taki wyciągnięto w stosunku do takich polimerów jak poliamidy [52, 87-89], poli(eteroketono-eter) (PEEK) [50], poli(eteroketonoetero-ke-ton) PEEKK [90], poli(aryloeteroketonoeteroketono-ke-ton) (PEKEKK) [77], poli(aryloeterodwufeniloetero-ke-ton) (PEDEK) [91], syndiotaktyczny polistyren [92], polietylen [86], poli( $\beta$ -hydroksymaślan) [53], kopolimer poli(tereftalan butylenowy)-poli(tereftalan etylenowy) [93], poli(butylen naftalenowo-2,6-dwukarboksyłowy) [94], poli(siarcezek fenylenu) [95], poli(eteroaryloetero siarcezek) [58] oraz poli(tlenek etylenu) w postaci czystej jak również mieszanek z poli(metakrylanem metylu) [96]. Przykładowe zależności  $\log \{-\ln(1-x[T(t)])\}$  w funkcji  $\log \dot{T}$  ilustrujące nieliniowy przebieg wykresu Ozawy pokazano na rys.7.



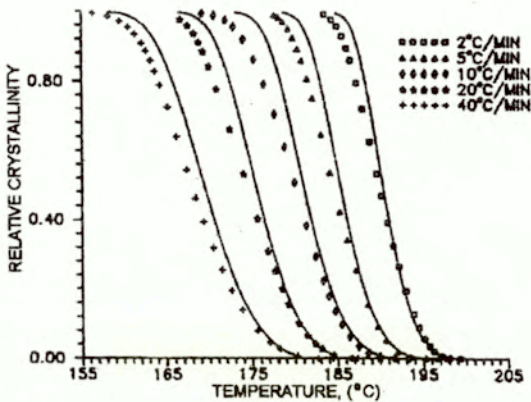
Rys. 7. Wykres Ozawy dla nieizotermicznej krystalizacji poli(aryloeteroketonoeteroketono-ketonu) (PEKEKK) przy chłodzeniu ze stanu stopionego (a) oraz ogrzewaniu ze stanu szklistego (b) [77]

Autorzy tych prac wiążą na ogół niestosowalność modelu Ozawy do opisu kinetyki krystalizacji nieizotermicznej z trzema podstawowymi czynnikami, a mianowicie, krystalizacją wtórną, zależnością grubości lameli krystalicznych od temperatury krystalizacji oraz współistnieniem różnych mechanizmów zarodkowania. Autorzy niektórych prac [58, 97] wskazują na to, że w danej temperaturze, dla której sporządzana jest zależność  $\log\{-\ln(1-x[T(t)])\}$  w funkcji  $\log \dot{T}$ , postęp krystalizacji zależy od szybkości chłodzenia, będąc

tym większy im mniejsza jest szybkość chłodzenia. Oznacza to, iż krzywe kinetyki przemiany w warunkach nieizotermicznych uzyskane dla różnych szybkości zmian temperatury są przesunięte względem siebie wzdłuż osi temperatur. W tej sytuacji, przy małych szybkościach chłodzenia przemiana może być już na tyle zaawansowana, że istotne będą efekty spotykania się kryształitów oraz wystąpienia krystalizacji wtórnej, co w konsekwencji może być przyczyną nieliniowego charakteru zależności  $\log\{-\ln(1-x[T(t)])\}$  względem  $\log \dot{T}$ .

Drugim klasycznym modelem, często wykorzystywanym do analizy doświadczalnych wyników krystalizacji nieizotermicznej, jest izokinetyczny model zaproponowany przez Ziabickiego [15, 61-63] oraz Nakamurę i innych [64-65], w którym kinetyka procesu opisana jest równaniem (60). Model ten jest zwykle nazywany modelem Nakamury. Wykorzystanie równania (60) wymaga określenia szybkości krystalizacji  $K$  w warunkach izotermicznych, w temperaturach leżących w badanym zakresie krystalizacji. Szybkość krystalizacji w procesach izotermicznych jest wyznaczana z połówkowego czasu krystalizacji. Warunek ten ogranicza istotnie możliwości stosowania tego modelu do badania kinetyki krystalizacji nieizotermicznej. Przykładowo, Nakamura i wsp. ilustrując zastosowanie modelu do opisu wyników eksperymentalnych [65], wyznaczają izotermiczną szybkość krystalizacji polietylenu w bardzo wąskim zakresie temperatur, leżącym pomiędzy 121.8 a 125°C. Takie ograniczenie możliwości wyznaczenia izotermicznej szybkości krystalizacji wynika stąd, że w zbyt wysokich temperaturach krystalizacja zachodzi na tyle powoli, że nie jest możliwe zarejestrowanie jej efektów, zaś w niższych - zaczyna się ona jeszcze przed ustaleniem się zadanej temperatury. W celu rozszerzenia analizowanego zakresu temperatury, Nakamura i wsp. [65] stosują wątpliwą procedurę ekstrapolacji zależności szybkości krystalizacji,  $K$ , od temperatury wyznaczonej dla bardzo wąskiego zakresu temperatury, poza zakres temperatur osiągalny w warunkach izotermicznych.

Inny problem pojawiający się przy stosowaniu omawianego modelu dotyczy wykładnika Avramiego  $n$ . Jego wartość jest wyznaczana z pomiarów izotermicznych i stosowana następnie do opisu procesu nieizotermicznego przy założeniu, że nie różni się od wartości charakteryzującej krystalizację nieizotermiczną. Analiza szeregu prac, których autorzy posługują się omawianym modelem wyraźnie pokazuje, że "izotermiczny" wykładnik Avramiego nie opisuje dobrze eksperymentalnych wyników badań kinetyki krystalizacji nieizotermicznej. Zależności stopnia krystaliczności od temperatury przewidywane na podstawie modelu Nakamury z wykorzystaniem pomiarów izotermicznych są przesunięte względem krzywych doświadczalnych uzyskanych w eksperymencie nieizotermicznym. W przypadku krystalizacji w trakcie chłodzenia krystaliczność rejestrowana doświadczalnie jest mniejsza niż wartość przewidywana z modelu Nakamury (rys. 8). Sytuację taką stwierdzano dla poliamidu 6 [98], izotaktycznego polipropylenu [25], politereftalanu etylenowego [99] a także poliimidu [100].



Rys. 8. Porównanie wyników eksperymentalnych z przewidywaniami modelu Nakamury dla nieizotermicznej krystalizacji poliamidu 6 [98].

Zauważono przy tym, że różnice pomiędzy wartościami przewidywanymi na podstawie modelu Nakamury a wynikami eksperymentalnymi są mniejsze przy małych szybkościach zmiany temperatury [25, 100]. Dla szybkości chłodzenia 1°C/min stwierdzono nawet dość dobrą zgodność z przewidywaniami modelu [25].

Według Dinga i Spruiella [101] założenie izokinetyczności w krystalizacji polimerów nie jest spełnione. Wniosek taki wyciągają oni na podstawie wyników pomiarów krystalizacji polipropylenu wykonanych metodami mikroskopii optycznej (intensywność światła depolaryzowanego) przy szybkościach chłodzenia w zakresie do 2500°C/min. Wyniki te wskazują, iż szybkość wzrostu sferolitów jest stała dla danej szybkości chłodzenia, podczas gdy szybkość zarodkowania jest funkcją czasu. Podobne wnioski wskazujące na niestosowalność modelu izokinetycznego, szczególnie przy większych szybkościach zmian temperatury, wyciągnięto w odniesieniu do modelu Kamala (równania 67, 68) [25, 98, 100]. Należy zwrócić uwagę, że w oryginalnym modelu Nakamury analizowany zakres temperatur uwzględnia czas indukcji poprzedzający obserwowalny proces krystalizacji nieizotermicznej. Eliminacja okresu indukcji, poprzez odpowiednie określenie warunków początkowych w równaniu Nakamury, powoduje pewne zmniejszenie rozbieżności pomiędzy krystalicznością przewidywaną na

podstawie modelu a wartościami doświadczalnymi, chociaż nadal są one istotne i tym większe im większa jest szybkość chłodzenia [98].

Kwestia związana z czasem indukcji w krystalizacji nieizotermicznej była przedmiotem szeregu prac grupy badawczej pod kierunkiem Isayeva. Isayev i wsp. [102] wyprowadzają zależność na czas indukcji w krystalizacji nieizotermicznej stosując koncepcję Siffleta i wsp. [103]. Na jej podstawie czas indukcji w krystalizacji nieizotermicznej,  $t_{in}$  jest wyznaczany jako górna granica całki w równaniu

$$\int_0^{t_{in}} \frac{dt}{t_i(T)} = 1 \quad (72)$$

gdzie parametr  $t_i(T)$  jest czasem indukcji wyznaczonym w warunkach izotermicznych. Wyniki pracy [102] wyraźnie wskazują na zależność czasu indukcji w krystalizacji nieizotermicznej od szybkości zmian temperatury - czas indukcji rośnie ze zmniejszaniem się szybkości zmian temperatury. Według badaczy tej grupy wyznaczenie czasu indukcji w krystalizacji nieizotermicznej i analiza kinetyki od chwili jego zakończenia doprowadza do dobrej stosowności modelu Nakamury do wyników eksperymentalnych. Stwierdzenie takie jest jednak sprzeczne z wynikami innych prac, w których również stosuje się wyznaczanie czasu indukcji w krystalizacji nieizotermicznej [25, 98, 100].

Jeszcze innym podejściem do analizy doświadczalnych wyników krystalizacji nieizotermicznej jest próba stosowania równania Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu, wyprowadzonego dla warunków stałej temperatury [104]. Stosuje się tu dokładnie taką samą procedurę jak w przypadku analizy izotermicznej, t.j. oczekuje się prostoliniowej zależności  $\log\{-\ln(1-x[T(t)])\}$  względem  $\log t$  dla danej szybkości zmian temperatury, z której następnie wyznacza się parametry równania. Należy zdawać sobie sprawę z faktu, że w warunkach zmiennej temperatury parametry  $n$  i  $k$  tracą sens fizyczny jaki nadaje im równanie Avramiego. Mają one wtedy znaczenie tylko parametrów numerycznych, pozwalających na dopasowanie funkcji do wyników eksperymentu. W ostatnich latach pojawiło się szereg prac, w których firsuje się taki sposób analizy krystalizacji nieizotermicznej polimerów [52, 53, 77, 82, 91, 105]. W niektórych z tych prac [52, 53] autorzy twierdzą, że równanie Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu dobrze opisuje kinetykę krystalizacji nieizotermicznej, na dowód czego pokazują doświadczalne zależności  $\log\{-\ln(1-x[T(t)])\}$  względem  $\log t$ , które aproksymują linią prostą. Wbrew ich interpretacji, w pokazywanych tam zależnościach widoczny jest ich nieliniowy przebieg. W przypadku bardzo silnej nieliniowości zależności  $\log\{-\ln(1-x[T(t)])\}$  względem  $\log t$ , próbuje interpretować ją się jako skutek krystalizacji wtórnej [77, 82, 91, 105].



Uzasadnienie stosowania równania Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu do kinetyki krystalizacji nieizotermicznej próbują dostarczyć Supaphol i Spruiell oraz Ding i Spruiell [106, 101]. Prace te prowadzone były w tym samym laboratorium za pomocą techniki mikroskopowej z rejestracją intensywności światła depolaryzowanego jako miary postępu krystalizacji. W stosowanym układzie badawczym chłodzono próbki gazem o niskiej temperaturze, uzyskując duże szybkości chłodzenia, dochodzące do 2500°C/min (zmienne w trakcie chłodzenia). Pomiaru temperatury w czasie chłodzenia próbek polietylenu i polipropylenu wskazują, że w czasie krystalizacji następuje ustalenie się temperatury (tzw. przystanek temperaturowy), w wyniku równowagi cieplnej pomiędzy szybkością dostarczania ciepła przez krystalizującą próbkę i odbioru ciepła w chłodzonym układzie. Zdaniem autorów omawianych prac [101, 106] uzasadnia to stosowanie równania Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu do opisu krystalizacji nieizotermicznej. Jednakże pokazane w obu pracach podwójnie logarytmiczne wykresy Avramiego są istotnie odchylone od liniowych. Podobnie jak w przypadku omawianych wcześniej wyników doświadczalnych dla krystalizacji w warunkach izotermicznych, tak i tutaj, odchylenie od liniowości na końcu procesu tłumaczone jest krystalizacją wtórną, zaś brak jest interpretacji również nieliniowego zakresu na początku procesu.

Inna próba modelowania kinetyki krystalizacji nieizotermicznej została niedawno zaproponowana przez grupę badaczy chińskich [53, 77, 90, 91, 107]. Metoda ta stanowi kombinację równania Ozawy i równania Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu - rozwiązuje się tu układ tych równań w postaci podwójnie logarytmicznej. Dla danego stopnia krystaliczności i czasu (temperatury) otrzymuje się zależność:

$$\log k[T(t)] + n_{Av} \log t = \log \kappa[T(t)] - n_{Oz} \log \dot{T} \quad (73)$$

która następnie jest zapisywana w postaci:

$$\log \dot{T} = \log F[T(t)] - a \log t \quad (74)$$

gdzie  $F(T) = [\kappa[T(t)]/k[T(t)]]^{1/n_{Oz}}$ , zaś  $a$  jest ilorazem wykładnika  $n_{Av}$  wyznaczonego z modelu Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu i wykładnika  $n_{Oz}$  z modelu Ozawy. Zgodnie z równaniem (74), zależność  $\log \dot{T}$  w funkcji  $\log t$  dla ustalonego stopnia krystaliczności powinna być linią prostą o nachyleniu  $-a$  i odciętej  $\log F(T)$ . W literaturze publikowane są zarówno rezultaty doświadczalne, które są stosunkowo dobrze aproksymowane oczekiwaną przez model funkcją liniową [n.p. 53, 91], jak i wyniki odchylające się w istotny sposób od liniowości [77]. Taka kombinacja dwóch modeli wydaje się być pozbawiona interpretacji fizycznej.

W literaturze znaleźć można też prace, w których do opisu kinetyki krystalizacji nieizotermicznej próbuje się wykorzystać ogólny model KAE (równanie (42)), nie narzucający żadnych ograniczeń na szybkość zarodkowania i wzrostu w czasie procesu oraz związku pomiędzy tymi szybkościami [108-111]. W pracach tych wyznacza się zwykle zależność stopnia przemiany od czasu na podstawie pomiarów szybkości zarodkowania i wzrostu w warunkach izotermicznych. W praktyce eksperymentalnej [np. 110] szybkość zarodkowania w trakcie krystalizacji izotermicznej wyznaczana jest najczęściej poprzez zliczanie końcowej liczby sferolitów, co oznacza ignorowanie ewentualnej zależności szybkości zarodkowania od czasu. Wyniki badań opublikowane w [110] wskazują, iż nawet przy małych szybkościach chłodzenia krystaliczność mierzona bezpośrednio w procesie nieizotermicznym jest mniejsza niż krystaliczność wyznaczona w warunkach izotermicznych. Zdaniem autorów pracy [110] omawiana rozbieżność jest skutkiem tego, że w czasie krystalizacji izotermicznej szybkość zarodkowania jest w rzeczywistości zależna od czasu, czego nie można uwzględnić w metodzie zliczeń końcowej liczby sferolitów.

Piórkowska i Gałęski [108] zwracają uwagę na fakt, iż próby ilościowej oceny szybkości zarodkowania w trakcie nieizotermicznej krystalizacji polimerów napotykają na poważne trudności. Zdaniem autorów są one przede wszystkim wynikiem istnienia w polimerach zarodków predeterminowanych - heterogenicznych i samozarodków. W przypadku zarodkowania heterogenicznego istotny jest też fakt, że zwykle mamy do czynienia z zarodkami o szerokim spektrum różnic energii powierzchniowej "zarodek - drobina obca", co powoduje, że zarodkowanie heterogeniczne jest zależne od czasu. W konsekwencji, w polimerach szybkość zarodkowania, również w warunkach izotermicznych, jest złożoną funkcją czasu, temperatury oraz historii termicznej poprzedzającej krystalizację.

W swoich pracach Piórkowska [np. 112] zwraca uwagę na obserwowane w eksperymentach zarodkowanie na powierzchni próbek. Prowadzi ono do powstania struktury transkrystalicznej przy powierzchni próbek [113]. Symulacja kinetyki krystalizacji z uwzględnieniem predeterminowanego zarodkowania na powierzchni próbek oraz sporadycznego zarodkowania we wnętrzu próbek pokazuje wyraźne maksimum szybkości przemiany na początku procesu [112]. W swoim modelu Piórkowska wykorzystuje do oceny kinetyki procesu analizę geometrii struktury krystalicznej oraz szybkość wzrostu sferolitów mierzoną w różnych temperaturach, nie wprowadzając przy tym zależności szybkości zarodkowania *explicite* od czasu.

### 2.2.2. Modele z bezpośrednią zależnością szybkości krystalizacji od czasu

Omówione stacjonarne i quasi-stacjonarne modele kinetyki krystalizacji na ogół dobrze opisują kinetykę przemian fazowych substancji małocząsteczkowych. W przypadku polimerów

analiza teoretyczna oraz wyniki doświadczalne, wskazują na potrzebę stosowania modeli z bezpośrednią zależnością charakterystyki kinetycznej  $K$  od czasu. W przypadku krystalizacji nieizotermicznej, chodzi o pojawienie się w równaniach kinetycznych bezpośredniej zależności szybkości krystalizacji  $K$  od czasu, uwidaczniającej się jako wpływ szybkości zmiany temperatury,  $\dot{T}$ . Tego typu modele kinetyki krystalizacji z bezpośrednią zależnością szybkości krystalizacji od czasu stanowią znacznie mniejszą grupę.

U podstaw pierwszych modeli kinetyki krystalizacji uwzględniających bezpośrednią zależność szybkości krystalizacji od czasu leży koncepcja niestacjonarności zarodkowania krystalizacji w materiałach takich jak polimery czy tzw. szkła metaliczne. W początkach lat siedemdziesiątych Gutzow i Kashchiew [114] przedstawili model kinetyki krystalizacji, w którym założyli, że szybkość zarodkowania jest funkcją czasu w sensie zaproponowanym przez Zeldowicza [12]. Zaproponowane przez nich równanie stanowi modyfikację równania Avramiego i przyjmuje postać:

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n \psi_n(t)) \quad (75)$$

gdzie  $\psi_n(t)$  jest zależną od czasu funkcją korekcyjną, uwzględniającą efekty relaksacyjne w procesie zarodkowania termicznego związane z czasem relaksacji  $\tau$ . Dla  $n = 4$ , funkcja korekcyjna przyjmuje postać [114, 115]:

$$\psi_n(t) = 1 - \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{\tau}{t}\right) + \frac{7\pi^4}{30} \left(\frac{\tau}{t}\right)^2 + \frac{31\pi^6}{630} \left(\frac{\tau}{t}\right)^3 + \frac{127\pi^8}{25200} \left(\frac{\tau}{t}\right)^4 + 48 \left(\frac{\tau}{t}\right)^4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^4} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau}\right) \quad (76)$$

Stosując najprostszą aproksymację zależności szybkości zarodkowania,  $\dot{N}$ , od czasu:

$$\dot{N}(t) = \begin{cases} 0 & 0 \leq t \leq b\tau \\ \dot{N}_H & b\tau < t < \infty \end{cases} \quad (77)$$

funkcja korekcyjna  $\psi_n(t)$  może być zapisana jako

$$\psi_n(t) = \begin{cases} 0 & 0 \leq t \leq b\tau \\ \left(1 - b(\tau/t)\right)^n & b\tau < t < \infty \end{cases} \quad (78)$$

gdzie  $b$  jest stałą numeryczną bliską jedności [114].

W ostatnio opublikowanych pracach Ziabicki [116, 117] przedstawił model krystalizacji dopuszczający bezpośrednią zależność szybkości krystalizacji  $K$  od czasu, w którym uwzględniona jest zarówno relaksacja w procesie zarodkowania termicznego, jak i zarodkowanie atermiczne.

Efekt relaksacyjny w zarodkowaniu termicznym wprowadza Ziabicki w postaci równania zawierającego dodatkową charakterystykę materiałową - czas relaksacji  $\tau$ :

$$\frac{dK_{th}}{dt} = \frac{K_{st}(T(t)) - K_{th}(t, T(t))}{\tau(T(t))} \quad (79)$$

gdzie  $K_{th}$  jest aktualną szybkością krystalizacji w procesie termicznym, zaś  $K_{st}$  jest szybkością stacjonarną osiąganą po pewnym czasie, charakteryzowanym przez czas  $\tau$ , w procesie monotonicznego wzrostu szybkości krystalizacji. Stacjonarna szybkość krystalizacji  $K_{st}$  jest osiągana asymptotycznie w granicy długich czasów (rys. 3). Im krótszy jest czas relaksacji tym wcześniej osiągana jest wartość stacjonarna. Czas  $\tau$  nazywany jest efektywnym czasem relaksacji.

Warunek relaksacyjny sformułowany w równaniu (79) miał swą inspirację w kinetyce niestacjonarnego zarodkowania opisanego równaniami (18) - (20). Rozwiązanie równania (79) prowadzi do szybkości dla zarodkowania termicznego w postaci:

$$K_{th}(t) = e^{-\xi} \left[ K_0 + \int_0^{\xi} e^{\xi'} K_{st}[T(\xi')] d\xi' \right] \quad (80)$$

gdzie  $K_0$  jest początkową szybkością krystalizacji w aktualnych warunkach zewnętrznych, zaś  $\xi$  oznacza zredukowaną zmienną czasową związaną z czasem relaksacji:

$$\xi(t) = \int_0^t \frac{dt'}{\tau[T(t')]} \quad (81)$$

która w warunkach nieizotermicznych dla stałej szybkości zmian temperatury  $\dot{T}$  może być zapisana:

$$\xi(t) = \xi[T(t)] = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T(0)}^{T(t)} \frac{dT'}{\tau(T')} \quad (82)$$

Całkowita szybkość krystalizacji jest określona przez równanie (80) po wprowadzeniu efektów atermicznych, określonych przez parametr  $B_{ath}$ :

$$K(t) = \left[ K_0 e^{-\xi} + e^{-\xi} \int_0^{\xi} e^{\xi'} K_{st}(\xi') d\xi' \right] \left[ 1 - B_{ath} \frac{\dot{T}}{T} \right]^n \quad (83)$$

Drugi nawias kwadratowy w wyrażeniu (83) stanowi poprawkę atermiczną, pojawiającą się w zmiennych warunkach termodynamicznych, w tym przypadku w zmiennej temperaturze. Efekty atermiczne opisane przez parametr  $B_{ath}$ , w ogólnym przypadku dotyczą zarówno zarodkowania pierwotnego jak i wzrostu. Równanie (83) może być zapisane w postaci:

$$K(t) = \left[ K_0 e^{-\xi} + e^{-\xi} \int_0^{\xi} e^{\xi'} K_{st}(\xi') d\xi' \right] \left[ 1 + \frac{\dot{N}_{ath}}{\dot{N}_{th}} \right]^n \quad (84)$$

gdzie  $\dot{N}_{ath}/\dot{N}_{th}$  jest stosunkiem szybkości zarodkowania atermicznego do szybkości zarodkowania termicznego.

Opis kinetyki krystalizacji za pomocą modelu Ziabickiego wymaga wyznaczenia trzech funkcji materiałowych występujących w podanych wyżej zależnościach, a mianowicie: szybkości stacjonarnej  $K_{st}(T)$ , czasu relaksacji  $\tau(T)$  oraz parametru atermicznego, określonego przez iloraz  $\dot{N}_{ath}/\dot{N}_{th}$ . W przypadku krystalizacji izotermicznej, szybkość krystalizacji redukuje się do postaci:

$$K(t, T) = (K_0 - K_{st}) e^{-t/\tau} + K_{st} \quad (85)$$

Możliwe jest wyznaczenie stacjonarnej szybkości krystalizacji z rozwiązania asymptotycznego równania (85) w granicy  $t \rightarrow \infty$ :

$$K_{st}(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} K(T, t) \quad (86)$$

oraz czasu relaksacji z nachylenia zależności  $K$  względem  $t$ :

$$\left[ \tau(T) \right]^{-1} = \frac{d \ln [K_{st}(T) - K(t, T)]}{dt} \quad (87)$$

W przypadku krystalizacji nieizotermicznej, gdzie spodziewane są zarówno efekty relaksacyjne w zarodkowaniu termicznym jak i zarodkowanie atermiczne, Ziabicki zaproponował sposób analizowania kinetyki przemiany wykorzystujący rozwinięcie szybkości krystalizacji  $K$  w

szereg. W pracy [117] metoda ta została zaproponowana w odniesieniu do stanów końcowych krystalizacji, zaś w pracy [118] do analizy kinetyki procesu krystalizacji. Zgodnie z tą metodyką, szybkość termicznej części krystalizacji może być rozwinięta w szereg, który przy założeniu, że  $K_0 = 0$  ma postać:

$$K_{th}(T(t), t) = K_{st}(T(t)) \left[ 1 + A_1 \dot{T} + A_2 \dot{T}^2 + A_3 \dot{T}^3 + \dots \right] \quad (88)$$

gdzie

$$A_1 = -\tau (\partial \ln K_{st} / \partial T) \quad (88a)$$

$$A_2 = \tau^2 \left[ \frac{1}{K_{st}} (\partial^2 K_{st} / \partial T^2) + (\partial \ln K_{st} / \partial T) (\partial \ln \tau / \partial T) \right] \quad (88b)$$

$$A_3 = -\tau^3 \left\{ \frac{1}{K_{st}} (\partial^3 K_{st} / \partial T^3) + \frac{3}{K_{st}} (\partial^2 K_{st} / \partial T^2) (\partial \ln \tau / \partial T) + (\partial \ln K_{st} / \partial T) \left[ (\partial^2 \ln \tau / \partial T^2) + 2(\partial \ln \tau / \partial T)^2 \right] \right\} \quad (88c)$$

Korekcja atermiczna, wyrażona przez drugi człon w równaniu (83), jest również rozwinięta w szereg o postaci:

$$\left[ 1 - B_{anh} \dot{T} \right]^{1/n} = 1 + B_1 \dot{T} + B_2 \dot{T}^2 + B_3 \dot{T}^3 + \dots \quad (89)$$

gdzie

$$B_1 = -B_{anh}/n \quad (89a)$$

$$B_2 = (1-n) B_{anh}^2 / n^2 \quad (89b)$$

$$B_3 = (1-n)(1-2n) B_{anh}^3 / n^3 \quad (89c)$$

Ostatecznie, rozwinięcie w szereg całkowitej szybkości krystalizacji nieizotermicznej przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} K(T(t), t) &= K_{th}(T(t), t) \left[ 1 - B_{anh} \dot{T} \right] = \\ &= K_{st}(T(t)) \left[ 1 + (A_1 + B_1) \dot{T} + (A_2 + B_2 + A_1 B_1) \dot{T}^2 + (\dots) \dot{T}^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (90)$$

W zaproponowanej przez Ziabickiego analizie kinetyki krystalizacji wykorzystuje się nieliniową miarę krystaliczności,  $P \in (0, \infty)$ . Jest ona określona z równania Avramiego, które, po dopuszczeniu bezpośredniej zależności szybkości krystalizacji od czasu, przyjmuje postać:

$$1 - x(t) = \exp \left[ - \left( \int_0^t K(T, t') dt' \right)^n \right] \quad (91)$$

skąd "krystaliczność"  $P$  w chwili czasu  $t$  określona jest całką szybkości krystalizacji:

$$P(t) = \left[ -\ln(1 - x(t)) \right]^{1/n} = \int_0^t K(T, t') dt' \quad (92)$$

W przypadku krystalizacji zachodzącej w temperaturze zmieniającej się ze stałą szybkością  $\dot{T} = \text{const}$ , równanie (91) przyjmuje postać:

$$1 - x(t) = \exp \left[ - \frac{1}{\dot{T}} \left( \int_{T(0)}^{T(t)} K(T', \dot{T}) dT' \right)^n \right] \quad (93)$$

zaś "krystaliczność"  $P$  w aktualnej temperaturze  $T$  dana jest wzorem:

$$P(T, \dot{T}) = \left\{ -\ln \left[ 1 - x(T, \dot{T}) \right] \right\}^{1/n} = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T(0)}^{T(t)} K(T', \dot{T}) dT' \quad (94)$$

Uwzględnienie rozwinięcia w szereg wokół rozwiązania quasi-stacjonarnego (równanie (90)) prowadzi do wyrażenia [118]:

$$P[T(t), t] = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T(0)}^{T(t)} K[T^*(t), t] dT^* = \frac{1}{\dot{T}} \left\{ \int_{T(0)}^{T(t)} K_m[T^*(t)] dT^* + \int_{T(0)}^{T(t)} \left\{ [A_1(T^*) + B_1(T^*)] K_m[T^*(t)] \dot{T} + [A_2(T^*) + B_2(T^*) + A_4(T^*)B_1(T^*)] K_m[T^*(t)] T^{*2} + \dots \right\} dT^* \right\} \quad (95)$$

Wyznaczenie stacjonarnej szybkości krystalizacji oraz sumy efektów czasowych procesu termicznego i atermicznego ( $A_1 + B_1$ ) odbywa się poprzez analizę zależności ( $P \cdot \dot{T}$ ) względem szybkości zmiany temperatury  $\dot{T}$  dla różnych temperatur. Odcięta takiego wykresu wyznacza

całkę ze stacjonarnej szybkości krystalizacji w zakresie od temperatury początku krystalizacji  $T(0)$  do aktualnej temperatury  $T(t)$ . W przypadku całego zakresu temperatury krystalizacji, całka ze stacjonarnej szybkości krystalizacji odpowiada kinetycznej zdolności do krystalizacji,  $G$ , zdefiniowanej przez Ziabickiego dla modelu izokinetycznego (wzór (64)). Suma efektów relaksacyjnych procesu termicznego i efektów atermicznych ( $A_1+B_1$ ) wyznaczana jest z początkowego nachylenia wykresu ( $P \cdot \dot{T}$ ) względem  $\dot{T}$ .

Wyniki uzyskane przez Wasiaka dla polipropylenu przy zastosowaniu metody rozpraszania promieni rentgenowskich w zakresie szerokokątowym wskazują, iż zależności ( $P \cdot \dot{T}$ ) od  $\dot{T}$  dla formy  $\alpha$  i  $\beta$  są liniami prostymi o nachyleniu różnym od zera [75, 76, 119]. Oznacza to, że wyrazy z efektami czasowymi w rozwinięciu (95) są niezerowe czyli przebieg krystalizacji nieizotermicznej polipropylenu odbiega od modelu izokinetycznego. Co więcej, wartość kinetycznej krystalizowalności, określonej przez pierwszy wyraz rozwinięcia (95), jest mniejsza od dalszych wyrazów rozwinięcia, charakteryzujących odchylenia od modelu izokinetycznego. Świadczy to o istotnym znaczeniu efektów czasowych w krystalizacji nieizotermicznej polipropylenu.

Interesujące są też próby opisu kinetyki krystalizacji wykorzystujące statystyczną analizę geometrii uformowanych (końcowych) struktur sferolitycznych. Szereg prac dotyczących ilościowego opisu geometrii struktur sferolitycznych z próbą ich zastosowania do analizy kinetyki krystalizacji opublikowała Piórkowska [112, 120-123]. Tego typu podejście zostało też zaproponowane przez Schneidera i wsp. [124], a rozwinięte później przez Edera i wsp. [125]. Biorąc pod uwagę, że wartość oczekiwana dla kulistego wzrostu krystalitów wyraża się zależnością:

$$E_0(t) = \frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^t \dot{N}(s) \left( \int_s^t \dot{R}(z) dz \right)^3 ds \quad (96)$$

rozwiązują oni układ równań różniczkowych w postaci:

$$E_i(t) = \frac{1}{\dot{R}(t)} \dot{E}_{i-1}(t) \quad (97)$$

gdzie funkcje  $E(t)$  mają interpretację geometryczną, związaną z rosnącymi krystalitami. Są to funkcje charakteryzujące:

- sumaryczną powierzchnię



$$E_1(t) = 4\pi \int_{-\infty}^t \dot{N}(s) \left( \int_s^t \dot{R}(z) dz \right)^2 ds \quad (98)$$

- sumę promieni

$$E_2(t) = 8\pi \int_{-\infty}^t \dot{N}(s) \left( \int_s^t \dot{R}(z) dz \right) ds \quad (99)$$

- liczbę rosnących kul

$$E_3(t) = 8\pi \int_{-\infty}^t \dot{N}(s) ds \quad (100)$$

odniesione do jednostki objętości.

### 2.3. WNIOSKI WYNIKAJĄCE Z PRZEGLĄDU LITERATURY

Wyniki nagromadzone w ciągu kilkudziesięciu lat badań nad krystalizacją polimerów wskazują na złożoność procesu zachodzącego w tych materiałach. Duża długość cząsteczek i w konsekwencji liczne splątania w stopionym polimerze, powodują, że w analizie kinetyki krystalizacji oczekuje się istotnych zależności czasowych charakterystyk kinetycznych procesu. Spodziewane są zarówno efekty relaksacyjne w termicznym mechanizmie zarodkowania jak i zarodkowanie atermiczne. Długie czasy relaksacji w dochodzeniu do równowagowych rozkładów wielkości agregatów obserwowane doświadczalnie w trakcie topnienia polimerów wskazują, że zarodkowanie atermiczne może łatwo zachodzić na początku procesu krystalizacji z agregatów, które nie osiągnęły wielkości równowagowych w czasie wygrzewania polimeru przed krystalizacją. Opis krystalizacji polimerów komplikuje ponadto wskazywana przez wielu badaczy istotna rola zarodkowania heterogenicznego.

Modele stosowane powszechnie do opisu kinetyki krystalizacji polimerów nie uwzględniają takich bezpośrednich zależności szybkości krystalizacji  $K$  od czasu. W przypadku krystalizacji izotermicznej są to modele stacjonarne jak równanie Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu. W przypadku krystalizacji nieizotermicznej są to modele quasi-stacjonarne, najczęściej modele izokintyczne. W konsekwencji nie opisują one w sposób właściwy eksperymentalnie mierzonych charakterystyk kinetycznych procesu. Stosowalność tego typu modeli jest ograniczona do wąskich zakresów warunków termicznych. Wniosek ten dotyczy zarówno krystalizacji w warunkach izotermicznych jak i nieizotermicznych. W przypadku krystalizacji izotermicznej zgodność z równaniem Avramiego, objawiającą się prostoliniowością doświadczalnych zależności w skali podwójnie logarytmicznej, obserwuje się tylko w środkowej

części, odpowiadającej krystaliczności względnej w zakresie od ok. 0.1 do 0.5. W przypadku krystalizacji nieizotermicznej, zgodność z modelami izokinetycznymi można obserwować jedynie w wąskim zakresie temperatury oraz przy bardzo małych szybkościach zmian temperatury, zwykle poniżej 1°C/min.

Pojawia się potrzeba zastosowania do opisu kinetyki krystalizacji polimerów modeli zawierających zależność charakterystyki szybkości krystalizacji nie tylko temperatury lecz także od czasu. Model taki został zaproponowany w ostatnim czasie przez Ziabickiego. W dotychczasowej literaturze istnieje niewiele prac, w których próbowano zastosować nowy model kinetyki krystalizacji z bezpośrednimi zależnościami charakterystyk kinetycznych od czasu. Badania te, wykonywane przy zastosowaniu szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich, są limitowane małą częstością próbkowania, co wiąże się ze stosunkowo długim czasem rejestracji pojedynczego pomiaru, zwykle powyżej 10 sekund. Dążenie do skrócenia czasu rejestracji rentgenowskiego obrazu dyfrakcyjnego powoduje relatywnie duży błąd w procedurze wydzielenia pików krystalicznych, szczególnie w zakresie małych stopni krystaliczności w początkowym stadium krystalizacji.

### 3. BADANIA KINETYKI KRYSZALIZACJI POLIMERÓW

#### 3.1. ZAKRES BADAŃ

Praca habilitacyjna obejmuje doświadczalne badania kinetyki krystalizacji w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych różnych polimerów i zastosowanie do jej opisu nowego, niestacjonarnego modelu kinetyki krystalizacji. Model ten uwzględnia istotne w procesie krystalizacji polimerów zjawiska, a mianowicie relaksację w procesie zarodkowania termicznego oraz zarodkowanie atermiczne, co prowadzi do bezpośredniej zależności szybkości krystalizacji  $K$  od czasu. Jest to model stwarzający możliwość opisu kinetyki krystalizacji polimerów z uwzględnieniem rzeczywistych zjawisk fizycznych zachodzących w materiale. Istotną część pracy stanowi opracowanie metod wyznaczania parametrów modelu niestacjonarnego na podstawie doświadczalnych pomiarów kinetyki krystalizacji nieizotermicznej. W pracy wyznaczono ilościowe parametry modelu niestacjonarnego z doświadczalnej analizy kinetyki krystalizacji nieizotermicznej różnych polimerów. Stacjonarna szybkość krystalizacji wyznaczona w granicy zerowej szybkości chłodzenia w przypadku krystalizacji nieizotermicznej oraz przy długich czasach krystalizacji izotermicznej została porównana z szybkością wyznaczaną z eksperymentów izotermicznych na bazie modelu Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu.

Jako podstawową metodę pomiaru postępu krystalizacji stosowano kalorymetrię różnicową (DSC). Zastosowanie jako metody uzupełniającej mikroskopii optycznej umożliwiło bezpośrednie wyznaczanie szybkości zarodkowania i wzrostu krystalitów, zarówno w procesie krystalizacji izotermicznej jak i nieizotermicznej. Informacje uzyskane metodą mikroskopii optycznej zostały wykorzystane do analizy przyczyn odchyień wyników doświadczalnych od przewidywań modeli stacjonarnych.

#### 3.2. METODY BADAŃ

##### 3.2.1. Kalorymetria różnicowa

Jako podstawową metodę badania kinetyki krystalizacji stosowano kalorymetrię różnicową (DSC). Wielkością mierzoną bezpośrednio metodą DSC jest moc cieplna dostarczana do układu tak, ażeby skompensować strumień ciepła przemiany  $dH/dt$ , czyli utrzymać w każdej chwili zerową różnicę temperatury pomiędzy próbką i naczynkiem odniesienia. Względny stopień krystaliczności  $x_{rel}$  po czasie  $t$  lub w temperaturze  $T$  jest wyznaczany ze wzoru

$$x_{rel} = \frac{\int_0^t \left( \frac{dH}{dt'} \right) dt'}{\int_0^{\infty} \left( \frac{dH}{dt'} \right) dt'} \quad (101)$$

w przypadku krystalizacji izotermicznej oraz

$$x_{rel} = \frac{\int_{T_0}^T \left( \frac{dH}{dT'} \right) dT'}{\int_{T_0}^{\infty} \left( \frac{dH}{dT'} \right) dT'} \quad (102)$$

w przypadku krystalizacji nieizotermicznej, gdzie  $T_0$  i  $T_{\infty}$  oznaczają temperaturę początku i końca krystalizacji.

Przy wyznaczaniu krystaliczności absolutnej  $x_{abs}$ , w miejsce mianownika określającego całkowite ciepło krystalizacji wydzielane w czasie przemiany pojawia się ciepło krystalizacji materiału doskonale krystalicznego,  $\Delta H_{100\%}$ :

$$x_{abs} = \frac{\int_0^t \left( \frac{dH}{dt'} \right) dt'}{m \Delta H_{100\%}} \quad (103)$$

w przypadku krystalizacji izotermicznej, gdzie  $m$  jest masą próbki, oraz

$$x_{abs} = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH}{dT'} dT'}{m \Delta H_{100\%}} \quad (104)$$

w przypadku krystalizacji nieizotermicznej.

Bezpośrednim rezultatem pomiarów DSC są zależności stopnia krystaliczności od czasu i temperatury.

Wszystkie pomiary wykonywano przy użyciu aparatury firmy Perkin-Elmer, początkowo modelu DSC-7, a następnie nowszego modelu Pyris-1. Właściwe pomiary poprzedzała kalibracja przyrządu, wykonywana przy użyciu indu. W przypadku kalorymetru DSC-7 kalibrację temperaturową prowadzono każdorazowo dla ustalonej szybkości chłodzenia. W przypadku pomiarów prowadzonych na aparacie Pyris-1, kalibrację dokonywano zgodnie z instrukcją

przyrządu wykonując najpierw pomiar przy użyciu indu dla jednej szybkości zmiany temperatury, a następnie wyznaczając wartość parametru korekcyjnego,  $l_c$ , z zależności

$$l_c = \frac{T_{on,1} - T_{on,2}}{\dot{T}_1 - \dot{T}_2} \quad (105)$$

gdzie  $T_{on,1}$  i  $T_{on,2}$  oznaczają temperatury początku przemiany (ang. onset) wyznaczone przy szybkościach zmian temperatury (w tym przypadku - chłodzenia) wynoszących  $\dot{T}_1=20$  i  $\dot{T}_2=5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Wyznaczona wartość parametru korekcyjnego, pomnożona przez 1000, jest następnie wykorzystywana przez wewnętrzną procedurę kalibracyjną przyrządu. Uzyskane wyniki wskazują, iż po przeprowadzonej tak kalibracji, temperatura  $T_{on}$  krystalizacji i topnienia indu praktycznie nie zależy od szybkości zmian temperatury. Zmiana  $\dot{T}$  pomiędzy 2 i  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  powoduje przesunięcie temperatury  $T_{on}$  o  $0.25$  przy ogrzewaniu i  $0.1^\circ\text{C}$  przy chłodzeniu.

Dodatkowo uwzględniano poprawkę na opóźnienie cieplne w trakcie przemiany [126], zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Janeschitz - Kriegl [127, 128].

Masa próbek mieściła się na ogół w przedziale pomiędzy 6 a 8 mg. W pierwszych badaniach była ona większa [118, 126, 129, 130], ale dążenie do minimalizacji gradientu temperatury, szczególnie przy większych szybkościach zmian temperatury, skłoniło autora do prowadzenia dalszych badań na próbkach o mniejszej masie. Próbkę w czasie badań omywane były strumieniem azotu. Częstość próbkowania wynosiła zwykle 5 punktów/s.

### 3.2.2. Mikroskopia optyczna

Drugą metodę badań krystalizacji izo- i nieizotermicznej stanowiła mikroskopia optyczna. Zastosowano ją do bezpośrednich pomiarów szybkości zarodkowania oraz wzrostu sferolitów. Stosowano mikroskop polaryzacyjno-interferencyjny MPI-5 produkowany przez Polskie Zakłady Optyczne, w układzie ze skrzyżowanymi polaroidami i dodatkowym pryzmatem dwójłomnym Wollstone'a. Mikroskop wyposażono dodatkowo w stolik grzewczy firmy Leitz, sterowany regulatorem temperatury firmy UNIPAN-Thermal, model 660. Chłodzenie preparatu od temperatury topnienia do temperatury krystalizacji odbywało się za pomocą azotu gazowego płynącego najpierw przez chłodnicę wypełnioną ciekłym azotem a następnie przez stolik z preparatem. Obrazy mikroskopowe rejestrowano kamerą CCD i przesyłano w systemie cyfrowym do komputera. Ilościową analizę obrazów prowadzono przy użyciu komercyjnego oprogramowania. Próbkę do badań mikroskopowych miały postać folii umieszczonej pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi, oddzielonymi od siebie dystansówkami o znanej grubości ( $30 \mu\text{m}$ ).

Szybkość radialnego wzrostu sferolitów,  $\dot{R}$ , była określana z pomiarów promienia sferolitu,  $R$ , na kolejnych rejestrowanych obrazach:

$$\dot{R} = \frac{dR}{dt} \quad (106)$$

a szybkość zarodkowania,  $\dot{N}(t)$ , z zależności:

$$\dot{N}(t) = \frac{1}{V[1-x_{MPI}(t)]} \frac{dN(t)}{dt} \quad (107)$$

gdzie  $N(t)$  jest liczbą zarodków w badanej objętości  $V$  w chwili  $t$ , zaś czynnik  $[1-x_{MPI}(t)]$  jest korektą uwzględniającą zmniejszanie się w trakcie krystalizacji objętości fazy amorficznej w której może zachodzić zarodkowanie. Parametr  $x_{MPI}(t)$  wyznaczany był z zależności:

$$x_{MPI} = \frac{A_{sph}}{A_{tot}} \quad (108)$$

w którym  $A_{sph}$  jest powierzchnią obrazu pokrytą przez sferolity, a  $A_{tot}$  - całkowitym polem powierzchni poddanej obserwacji. Wyznaczenie zależności  $N$  względem czasu  $t$  wymaga określenia chwili, w której pojawił się zarodek sferolitu. Czas ten wyznaczano poprzez ekstrapolację zależności  $R(t)$  do wartości  $R = 0$ .

### 3.3. MATERIAŁY

Badania prowadzono dla polimerów o różnej zdolności do krystalizacji. Były to:

- politereftalan etylenowy (PET) firmy ICI o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym  $M_w = 40.4 \cdot 10^3$  i stosunku  $M_w/M_n = 1.8$ . Polimer ten jest stosowany w procesie przędzenia włókien;
- izotaktyczny polipropylen (PP) Himont,  $M_w = 476 \cdot 10^3$  i  $M_w/M_n = 6$ , stopień izotaktyczności 0.96. Ten sam polipropylen był użyty do badań relaksacji w procesie topnienia przez Alfonso i Ziabickiego [19];
- polifluorek winylidenu (PVDF) Kynar 880N firmy Pennwalt,  $M_w = 400 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.7$ , zawartość sekwencji typu "głowa do głowy", 5.2 %;
- liniowy polietylen o małej gęstości (LLDPE) firmy Dow Chemical,  $M_w = 102.7 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.1$ , z rozgałęzieniami heksylowymi o zawartości 16.34 grup  $CH_3$  na 1000 atomów węgla. Polimer ten był syntezowany przy użyciu homogenicznych katalizatorów Zieglera-Natty.

## 3.4. METODYKA ANALIZY KINETYKI KRYSTALIZACJI

## 3.4.1. Krystalizacja izotermiczna

Stosowane powszechnie w interpretacji doświadczalnych wyników badań kinetyki krystalizacji izotermicznej równanie Avramiego opiera się na założeniu stałej szybkości zarodkowania i wzrostu. Wykładnik Avramiego  $n$  jest zwykle wyznaczany z nachylenia linii prostej użytej do aproksymacji doświadczalnych wyników we współrzędnych  $\ln[-\ln(1-x(t))]$  względem  $\ln(t-t_i)$ , zaś szybkość przemiany - z połówkowego czasu krystalizacji. Zastosowanie przez autora mikroskopii optycznej do analizy kinetyki krystalizacji izotermicznej [131, 132] pozwoliło na bezpośrednie wyznaczenie szybkości zarodkowania  $\dot{N}$  i wzrostu  $\dot{R}$  w funkcji czasu ze wzorów (106, 107), oraz wykładnika Avramiego, a tym samym na weryfikację założeń dotyczących stałości tych parametrów w czasie. Wykładnik  $m$ , związany z wykładnikiem Avramiego  $n$  zależnościami (48) i (50), określano poprzez aproksymację doświadczalnie mierzonej zależności stopnia krystaliczności względem czasu za pomocą funkcji określającej stopień krystaliczności w modelu KAE (równanie (42)) z szybkością zarodkowania i wzrostu wyznaczoną z eksperymentu oraz  $m$  jako parametrem.

Kolejnym etapem analizy było zastosowanie niestacjonarnego modelu Ziabickiego do wyznaczenia zależności szybkości krystalizacji  $K$  od czasu, a następnie próba określenia parametrów modelu, tj. stacjonarnej szybkości krystalizacji oraz czasu relaksacji. Podstawy metodyki opisano w pracy [118]. Funkcję  $K(t)$  wyznaczano z wzoru (92) przekształconego do postaci:

$$K(t) = \frac{d\left\{\left[-\ln(1-x(t))\right]^{1/n}\right\}}{dt} = \frac{dP(t)}{dt} \quad (109)$$

gdzie  $P \in (0, \infty)$  jest nieliniową miarą krystaliczności, z wykładnikiem Avramiego  $n$  wyznaczonym metodą omówioną powyżej. Szybkość stacjonarna jest określona jako wartość  $K$  w granicy bardzo długich czasów krystalizacji:

$$K_{st}(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} K(T, t) \quad (110)$$

zaś czas relaksacji  $\tau$  może być wyznaczony z punktu przegięcia  $t_{inf}$  zależności  $K(T, t)$  jako:

$$\tau = 1.107336 t_{inf} \quad (111)$$

bądź wykorzystując czas  $t_{1/2}$ , przy którym szybkość krystalizacji osiąga połowę wartości nasycenia (szybkości stacjonarnej):

$$\tau = 0.73 t_{1/2} \quad (112)$$

### 3.4.2. Krystalizacja nieizotermiczna

Podobnie jak w przypadku krystalizacji izotermicznej, tak i w badaniach krystalizacji nieizotermicznej, analizę mikroskopową zastosowano do bezpośredniej oceny szybkości zarodkowania i wzrostu sferolitów [131, 132]. Jej wyniki pozwoliły na fizyczną interpretację kształtu zależności szybkości krystalizacji  $K$  od czasu. W prowadzonych pracach zaproponowano dwie procedury ilościowej analizy kinetyki krystalizacji nieizotermicznej przy wykorzystaniu niestacjonarnego modelu Ziabickiego.

Do doświadczalnego wyznaczanie parametrów modelu wykorzystano zależność (95), w której szybkość krystalizacji  $K$  jest rozwinięta w szereg wokół rozwiązania quasi-stacjonarnego [118]. W prowadzonych przez autora pracach krystalizacja zachodziła ze stanu stopionego w trakcie chłodzenia, co oznacza, że  $T(0) > T(t)$  w granicy całki oraz szybkość zmiany temperatury,  $\dot{T} < 0$ . W takich warunkach zależność (95) przyjmuje postać:

$$P[T(t), t] = -\frac{1}{T} \int_{T(t)}^{T(0)} K[T'(t), t] dT' = -\frac{1}{T} \left( \int_{T(t)}^{T(0)} K_M[T'(t)] dT' + \right. \\ \left. + \int_{T(t)}^{T(0)} \left\{ [A_1(T') + B_1(T')] K_M[T'(t)] \dot{T} + [A_2(T') + B_2(T') + A_1(T') B_1(T')] K_M[T'(t)] \dot{T}^2 + \dots \right\} dT' \right) \quad (113)$$

Określenie stacjonarnej szybkości krystalizacji oraz efektów czasowych  $A_n$  i  $B_n$  wymaga wykonania pomiarów krystalizacji przy różnych wartościach  $\dot{T}$ . Ilościowe wyznaczenie tych parametrów bazuje na analizie krystaliczności  $P$  określonej dla tej samej temperatury, a przy różnych wartościach  $\dot{T}$ . Równanie (113) jest przekształcane do postaci:

$$-\dot{T} P[T(t), t] = \int_{T(t)}^{T(0)} K[T'(t), t] dT' = \int_{T(t)}^{T(0)} K_M[T'(t)] dT' + \\ + \int_{T(t)}^{T(0)} \left\{ [A_1(T') + B_1(T')] K_M[T'(t)] \dot{T} + [A_2(T') + B_2(T') + A_1(T') B_1(T')] K_M[T'(t)] \dot{T}^2 + \dots \right\} dT' \quad (114)$$



Analiza zależności  $(-P \cdot \dot{T})$  od  $(-\dot{T})$  dla różnych temperatur pozwala wyznaczyć poszczególne parametry modelu. I tak, odcięta wykresu:

$$\lim_{\dot{T} \rightarrow 0} (-\dot{T} P) = \int_{T(t)}^{T(0)} K_{st}(T') dT' \quad (115)$$

wyznacza całkę ze stacjonarnej szybkości krystalizacji w zakresie od temperatury  $T(0)$  do temperatury  $T(t)$ . Stacjonarna szybkość krystalizacji jest wyznaczana przez pochodną odciętej (115) tego wykresu względem końcowej temperatury,  $T(t)$ :

$$K_{st}(T) = -\frac{d}{dT} \lim_{\dot{T} \rightarrow 0} (-\dot{T} P) \quad (116)$$

Początkowe nachylenie wykresu  $(-P \cdot \dot{T})$  od  $(-\dot{T})$ :

$$\lim_{\dot{T} \rightarrow 0} \frac{d}{d(-\dot{T})} (-\dot{T} P) = - \int_{T(t)}^{T(0)} K_{st}(T') [A_I(T') + B_I(T')] dT' \quad (117)$$

jest określone przez sumę efektów relaksacyjnych i atermicznych:

$$A_I(T) + B_I(T) = -\tau (\partial \ln K_{st} / \partial T) - B_{ath}/n \quad (118)$$

Sumę efektów relaksacyjnych i atermicznych otrzymuje się z pochodnej początkowego nachylenia wykresu, podzielonej przez stacjonarną szybkość krystalizacji:

$$A_I(T) + B_I(T) = \frac{1}{K_{st}(T)} \frac{d}{dT} \left[ \lim_{\dot{T} \rightarrow 0} \frac{d(-\dot{T} P)}{d(-\dot{T})} \right] \quad (119)$$

Taki sposób analizowania kinetyki krystalizacji nieizotermicznej zastosowano w pracach [118, 126, 129, 130].

Uwzględniając fakt występowania różnych mechanizmów zarodkowania podczas krystalizacji polimerów, zaproponowano i zastosowano alternatywną metodę wyznaczania parametrów modelu niestacjonarnego w odniesieniu do krystalizacji nieizotermicznej [133]. Pierwszym etapem jest tu wyznaczenie zależności nieliniowej krystaliczności  $P$  z pomiaru stopnia krystaliczności  $x$  w funkcji temperatury dla ustalonej szybkości chłodzenia (wzór 94). Następnie

wyznacza się zależność szybkości krystalizacji  $K$  od temperatury  $T$  przy ustalonej szybkości chłodzenia  $\dot{T}$ , ze wzoru:

$$K(T, \dot{T}) = \frac{d(\dot{T}P)}{dT} \quad (120)$$

Tak wyznaczoną zależność szybkości krystalizacji  $K$  od temperatury dla ustalonej szybkości chłodzenia aproksymuje się funkcją analityczną. Wartość stacjonarnej szybkości krystalizacji określa się następnie poprzez ekstrapolację parametrów funkcji aproksymującej do zerowej wartości szybkości zmian temperatury.

Sumę efektów czasowych ( $A_i + B_i$ ) wyznaczano wykorzystując rozwinięcie w szereg dane wzorem (114) przy ograniczeniu się do pierwszego wyrazu rozwinięcia względem  $T$ . Po różniczkowaniu stronami wzoru (114) względem  $T$ , suma ( $A_i + B_i$ ) jest określana z zależności:

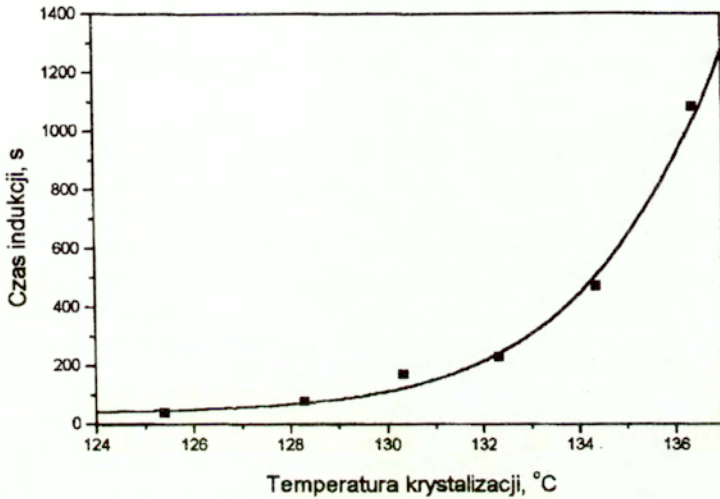
$$A_i(T) + B_i(T) = \frac{K[T(t), t] - K_w[T(t)]}{\dot{T} \cdot K_w[T(t)]} \quad (121)$$

## 3.5. WYNIKI

### 3.5.1. Krystalizacja izotermiczna

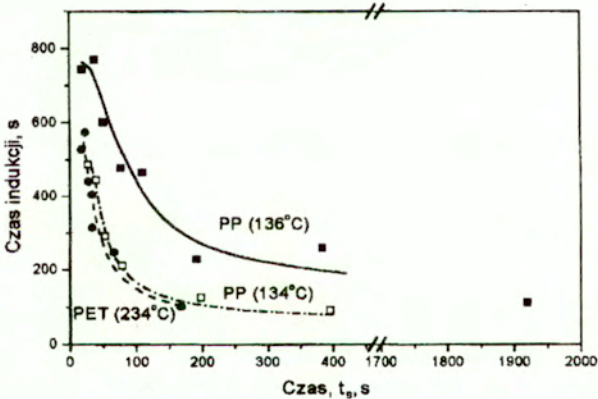
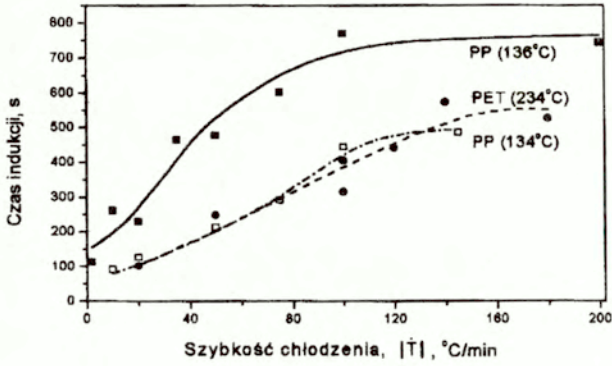
#### 3.5.1.1. Równanie Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu

Wyjściową informacją uzyskiwaną w doświadczalnych badaniach kinetyki krystalizacji izotermicznej jest zależność stopnia krystaliczności,  $x$ , od czasu. Ma ona charakterystyczny sigmoidalny kształt i poprzedzona jest czasem indukcji, w którym nie obserwuje się krystalizacji. Wydłużanie się czasu indukcji przy wzroście temperatury krystalizacji, zilustrowane na rys. 9, odzwierciedla zależność krytycznego wymiaru zarodka oraz szybkości jego wzrostu od temperatury.



Rys. 9. Czas indukcji w zależności od temperatury krystalizacji polipropylenu.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują również na zależność czasu indukcji od szybkości chłodzenia w zakresie od temperatury topienia polimeru do temperatury krystalizacji [132]. W istniejącej literaturze brakuje informacji na temat takich zależności. Zmniejszanie szybkości chłodzenia, równoznaczne z wydłużeniem czasu,  $t_s$ , przebywania polimeru w zakresie pomiędzy temperaturą topienia i krystalizacji, powoduje skrócenie czasu indukcji (rys. 10).

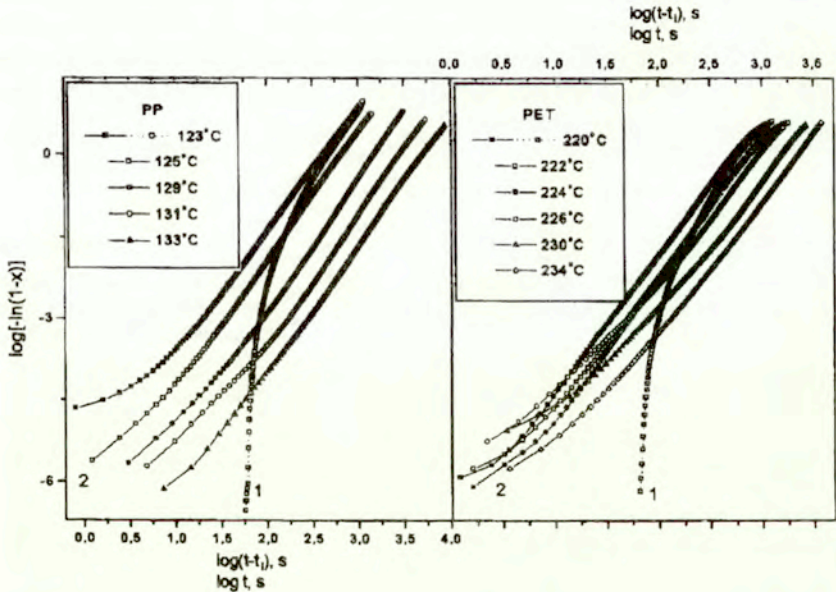


Rys. 10. Zależność mierzonego czasu indukcji od szybkości chłodzenia  $\dot{T}$  do temperatury krystalizacji izotermicznej (temperatury pokazane na rysunku) oraz od czasu przebywania polimeru w zakresie pomiędzy temperaturą topienia i krystalizacji,  $t_s$ .

Wyniki te wskazują, że przy małych szybkościach chłodzenia do ustalonej temperatury krystalizacji (długim czasie  $t_s$ ) zmiany w strukturze stopionego polimeru poprzedzające krystalizację izotermiczną zachodzą częściowo już w trakcie chłodzenia. Powoduje to pozorne skrócenie czasu indukcji mierzonego w ustalonej temperaturze. Przy dużych szybkościach

chłodzenia, rzędu kilkuset °C/min, czas indukcji przestaje być zależny od szybkości chłodzenia, co świadczy o tym, że zmiany w strukturze poprzedzające krystalizację zachodzą dopiero po osiągnięciu ustalonej temperatury. Wyniki te stały się podstawą wyboru szybkości chłodzenia do temperatury krystalizacji izotermicznej w dalszych badaniach, wynoszącej 100°C/min, która pozwala uniknąć zachodzenia procesów prekrystalizacyjnych w trakcie chłodzenia.

Analiza wyników badań krystalizacji izotermicznej przy zastosowaniu równania Avramiego z parametrami krystalizacji niezależnymi od czasu wyraźnie wskazuje na jego niestosowalność w pełnym zakresie czasu krystalizacji [131, 132]. Widoczne na rys. 11 doświadczalne krzywe kinetyczne przedstawiające zależność  $\log[-\ln(1-x(t))]$  od  $\log t$  dla krystalizacji izotermicznej polipropylenu i politereftalanu etylenowego są wyraźnie nieliniowe, nawet po odjęciu czasu indukcji, czyli w czasie mierzonym od momentu rozpoczęcia krystalizacji.



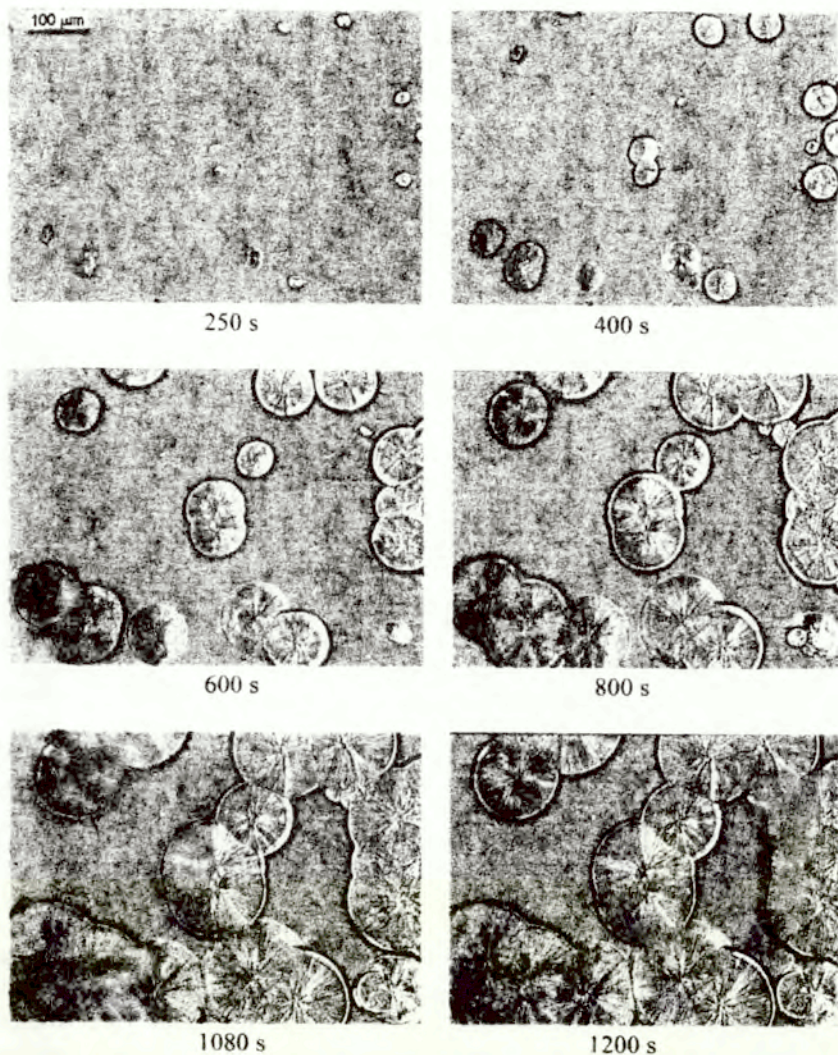
Rys. 11. Doświadczalna zależność  $\log[-\ln(1-x(t))]$  od  $\log t$  (krzywa 1) oraz  $\log(t-t_i)$  (krzywa 2) dla izotermicznej krystalizacji PP i PET w różnych temperaturach ( $t$  - czas mierzony od osiągnięcia ustalonej temperatury,  $t_i$  - czas indukcji)

Stosowana zwykle procedura wyznaczania wykładnika równania Avramiego z takiej zależności metodą aproksymacji funkcją liniową jest niezwykle problematyczna. Nieliniowość widoczna w końcowym zakresie krystalizacji jest skutkiem krystalizacji wtórnej we wnętrzu już uformowanych sferolitów, czego model Avramiego nie przewiduje. O występowaniu krystalizacji wtórnej może świadczyć fakt przesunięcia względem siebie krzywych kinetycznych mierzonych metodą DSC oraz mikroskopii optycznej. Wyniki przeprowadzonych badań pokazują, że po osiągnięciu przez krystaliczność względną mierzoną metodą mikroskopii wartości 1, czyli po wypełnieniu przestrzeni przez rosnące obiekty krystaliczne, stopień krystaliczności mierzony kalorymetrycznie rośnie nadal wskutek krystalizacji we wnętrzach już uformowanych sferolitów [132].

W dostępnej literaturze brakuje interpretacji nieliniowości podwójnie logarymicznej zależności Avramiego w początkowym stadium krystalizacji. Ogólny wniosek, który można w tym miejscu sformułować jest taki, że niestosowność modelu Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu jest wynikiem niespełnienia założeń tego modelu w realnych procesach krystalizacji polimerów. Przynajmniej jeden z parametrów modelu, jakim jest szybkość krystalizacji (zależna od szybkości zarodkowania i wzrostu) oraz wykładnik Avramiego  $n$  nie zachowują zakładanej przez model stałości w czasie krystalizacji.

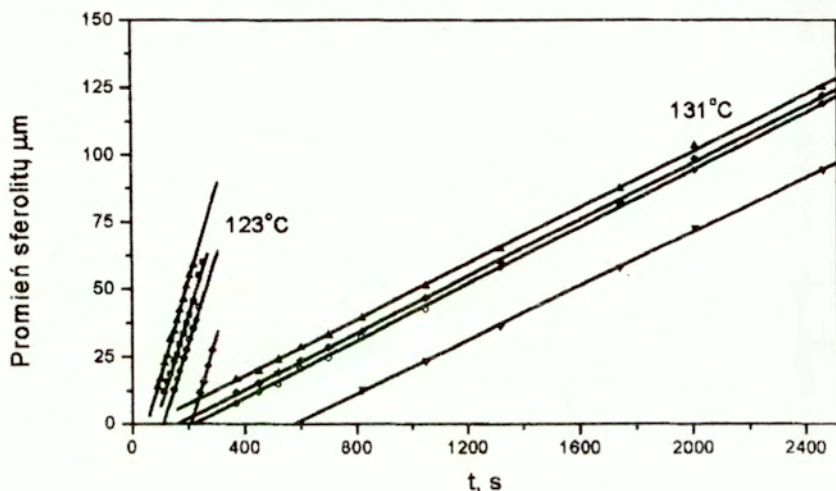
#### **3.5.1.2. Szybkość zarodkowania i wzrostu krystalitów w funkcji czasu**

Analizę czasowej zależności każdego z parametrów modelu Avramiego przeprowadzono wykorzystując metodę mikroskopii optycznej. Rys. 12 ilustruje postęp krystalizacji izotermicznej polipropylenu na kolejnych obrazach mikroskopowych uzyskanych metodą skrzyżowanych polaroidów z dodatkowym pryzmatem Wollstone'a. Widoczna jest wyraźna struktura sferolityczna.



Rys. 12. Sekwencja obrazów mikroskopowych w czasie krystalizacji izotermicznej polipropylenu w temperaturze 131°C. Skrzyżowane polaroidy z dodatkowym pryzmatem Wollastone'a.

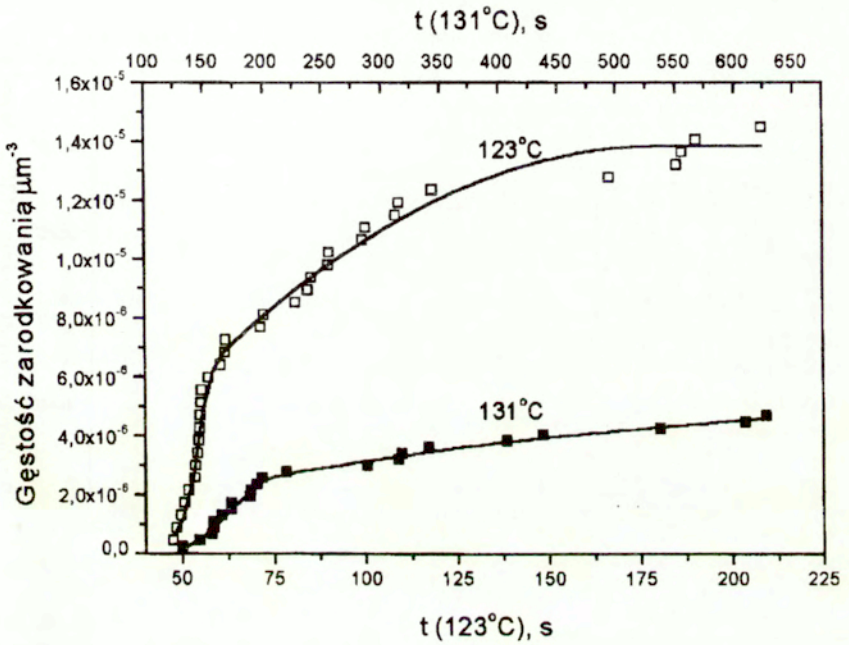
Uzupełniające badania metodą szerokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich pozwoliły stwierdzić, że w badanym zakresie temperatur powstają w polipropylenie wyłącznie kryształy formy  $\alpha$ . Zgodnie z oczekiwaniami, liniowa szybkość wzrostu sferolitów jest stała dla ustalonej temperatury (rys. 13).



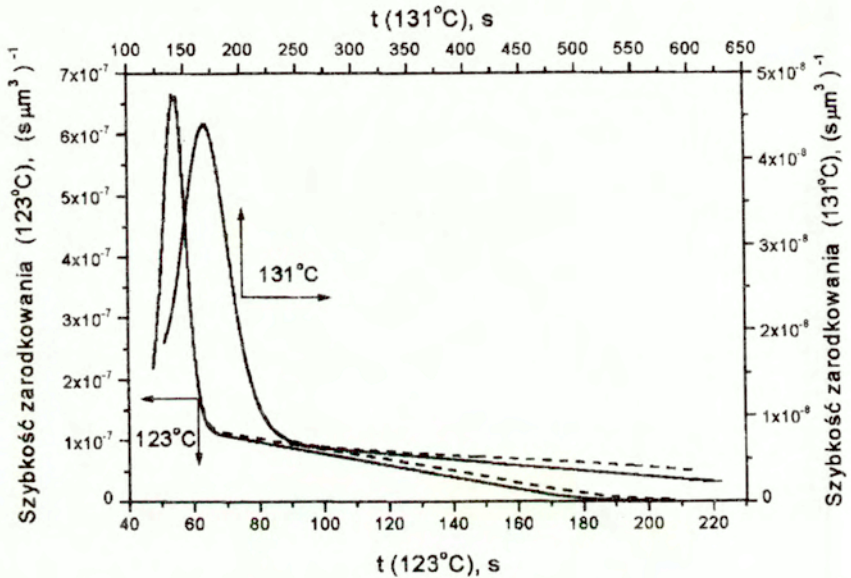
Rys. 13. Promień sferolitów w funkcji czasu  $t$  krystalizacji izotermicznej polipropylenu w temperaturach 123°C i 131°C.

W przypadku szybkości zarodkowania sferolitów stwierdza się natomiast wyraźną zależność czasową. Zależność gęstości zarodkowania sferolitycznego (liczby zarodków w jednostce objętości) od czasu jest opisywana funkcją sigmoidalną (rys. 14), a wyznaczona stąd szybkość zarodkowania osiąga maksimum wkrótce po rozpoczęciu krystalizacji, po czym stopniowo zmniejsza się (rys. 15).



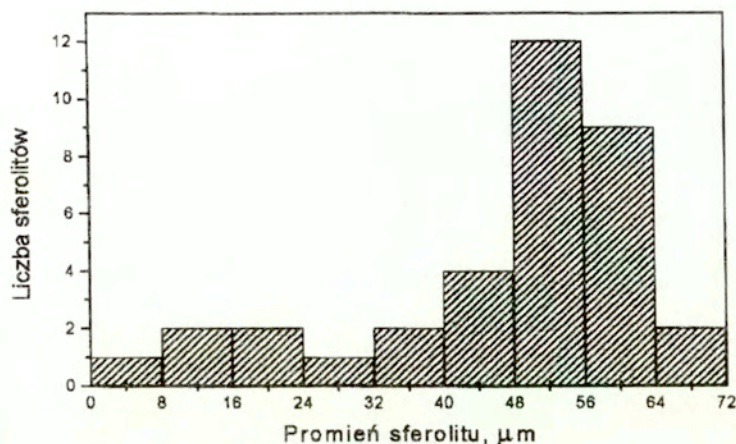


Rys. 14. Gęstość zarodkowni sferolitycznego w funkcji czasu  $t$  krystalizacji izotermicznej polipropylenu w temperaturach  $123^\circ\text{C}$  i  $131^\circ\text{C}$ .



Rys. 15. Szybkość zarodkowania sferolitycznego w funkcji czasu  $t$  krystalizacji izotermicznej polipropylenu w temperaturach 123 i  $131^{\circ}\text{C}$ . Linie przerywane - szybkość normalizowana przy użyciu wyrażenia  $(1-x_{MPI})$  (wzór (107)).

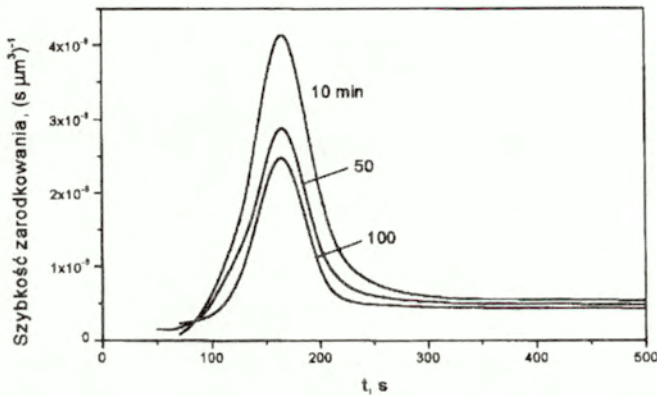
Uzyskane wyniki wskazują, że większość sferolitów zarodkowana jest na samym początku krystalizacji. Powoduje to, że rozkład wielkości sferolitów wykazuje wyraźne maksimum odpowiadające intensywnej nukleacji na początku procesu (rys. 16).



Rys. 16. Rozkład wielkości sferulitów (w polu widzenia mikroskopu) w próbce polipropylenu krystalizowanej w czasie 230 s w temperaturze 123°C.

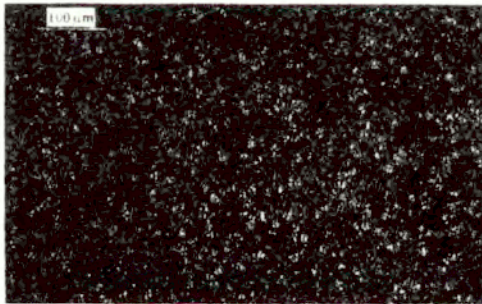
Przy kolejnym powtarzaniu topienia i krystalizacji tej samej próbki, duża część sferulitów powstających na początku procesu odtwarza się w tych samych bądź niewiele przesuniętych miejscach. Analiza wpływu szybkości chłodzenia oraz warunków topienia przed krystalizacją na przebieg krystalizacji izotermicznej pozwoliła stwierdzić, że:

- szybkość chłodzenia nie wpływa w badanym zakresie na przebieg procesu krystalizacji. Jedynym efektem jest wpływ szybkości chłodzenia na czas indukcji, poprzedzający krystalizację;
- wzrost temperatury i wydłużenie czasu topienia przed krystalizacją powoduje zmniejszenie liczby sferulitów (szybkości zarodkowania) w początkowym zakresie czasu krystalizacji (rys. 17). Jednak nawet topienie w najwyższych stosowanych temperaturach (240°C w przypadku polipropylenu) nie likwiduje całkowicie obserwowanego maksimum szybkości zarodkowania na początku procesu.



Rys. 17. Szybkość zarodkowania sferolitów w czasie  $t$  krystalizacji izotermicznej polipropylenu w temperaturze  $131^\circ\text{C}$  dla różnych czasów wcześniejszego wygrzewania w temperaturze  $200^\circ\text{C}$ .

Na rys. 18 pokazano mikroskopowy obraz struktury politereftalanu etylenowego w trakcie krystalizacji w temperaturze  $230^\circ\text{C}$  uzyskany metodą skrzyżowanych polaroidów.



Rys. 18. Obraz mikroskopowy struktury politereftalanu etylenowego w trakcie krystalizacji w temperaturze  $230^\circ\text{C}$  po upływie 1300 sekund. Skrzyżowane polaroidy.

W odróżnieniu od polipropylenu, struktura politereftalanu etylenowego jest drobnosferulityczna, co utrudnia prowadzenie pomiarów ilościowych. Jednak wydaje się, że

przebieg krystalizacji ma ten sam charakter co w polipropylenie. Na rys. 18 widoczne są dwie grupy kryształitów, wyraźnie różniące się rozmiarami: większe sferolity, o mało zróżnicowanych rozmiarach, które powstają na początku krystalizacji, oraz znacznie mniejsze, tworzące się w dalszym przebiegu procesu.

Uzyskane wyniki wskazują, że proces zarodkowania w krystalizacji izotermicznej jest superpozycją różnych mechanizmów zarodkowania, co prowadzi do wyraźnej zależności szybkości zarodkowania od czasu. Zachodzące z dużą szybkością zarodkowanie na początku procesu jest przypuszczalnie zarodkowaniem atermicznym zachodzącym z niecałkowicie stopionych agregatów krystalicznych, które w wysokich temperaturach mają wielkość podkrytyczną, a stają się trwałymi zarodkami wskutek obniżenia temperatury. Agregaty, których wymiary są w temperaturze krystalizacji wciąż mniejsze od wymiarów krytycznych, zarodkują poprzez wzrost według mechanizmu termicznego. W tabeli II zestawiono krytyczne wymiary zarodka w temperaturach leżących w zakresie topnienia i krystalizacji.

Tabela II. Krytyczne wymiary zarodka krystalizacji polipropylenu i politereftalanu etylenowego,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $l^*$ , w temperaturach w zakresie topnienia i krystalizacji (obliczenia na podstawie danych materiałowych z tabeli I)

T, °C	PP		PET	
	200°C	130°C	290°C	230°C
$a^* = b^*$ , Å	172	18	66	17
$l^*$ , Å	2097	215	1231	308

Fakt, iż nawet po wygrzewaniu w wysokiej temperaturze i długim czasie wciąż obserwuje się zarodkowanie zachodzące z dużą szybkością na początku krystalizacji pozwala przypuszczać, że pewien udział ma w nim zarodkowanie heterogeniczne. Może ono zachodzić na różnego rodzaju obcych drobinach, na przykład na pozostałościach katalizatorów lub substratów, bądź też na cząstkach kurzu znajdujących się w stopionym polimerze.

W miarę wyczerpywania się zarodków atermicznych i heterogenicznych ujawnia się w trakcie krystalizacji zarodkowanie homogeniczne zachodzące z mniejszą szybkością według mechanizmu termicznego.

Obserwowana doświadczalnie zależność szybkości zarodkowania atermicznego i heterogenicznego od czasu ma swoje uzasadnienie fizyczne. W przypadku mechanizmu heterogenicznego, takie uzasadnienie można znaleźć w koncepcji zaproponowanej przez Chatterjee i wsp. [22] oraz Hoffmana i Lauritzena [24]. Sporadyczność zarodkowania heterogenicznego jest przypuszczalnie skutkiem różnic w zwilżalności poszczególnych drobin heterogenicznych, reprezentowanej przez  $\Delta\sigma$  we wzorze (22) i wpływającej na wielkość bariery energetycznej w procesie zarodkowania. Z kolei czas indukcji w krystalizacji heterogenicznej jest związany z koniecznością osiągnięcia przez zarodek rosnący na istniejącej powierzchni wielkości krytycznej.

W przypadku zarodkowania atermicznego należy mieć świadomość tego, że sam moment zarodkowania nie może być obserwowany eksperymentalnie ze względu na fakt, że odbywa się ono poprzez redefinicję kryterium stabilności zarodka i nie towarzyszy mu zmiana wielkości agregatu. Eksperymentalnie obserwowalny jest dopiero wzrost zarodka atermicznego, który zachodzi poprzez przyłączanie kolejnych elementów na drodze mechanizmu termicznego. Wzrost zarodka atermicznego następuje poprzez sformowanie na jego powierzchni krytycznego zarodka wtórnego o pewnym wymiarze krytycznym, z czym wiąże się określony czas indukcji. Jak widać z porównania zależności (29-31) i (9-11) krytyczne wymiary  $a^*$  i  $l^*$  zarodka wtórnego tworzącego się na istniejącym podłożu są dwukrotnie mniejsze od wymiarów zarodka pierwotnego tworzącego się w objętości fazy macierzystej ( $b^*$  jest równe grubości monowarstwy na rozpatrywanym podłożu).

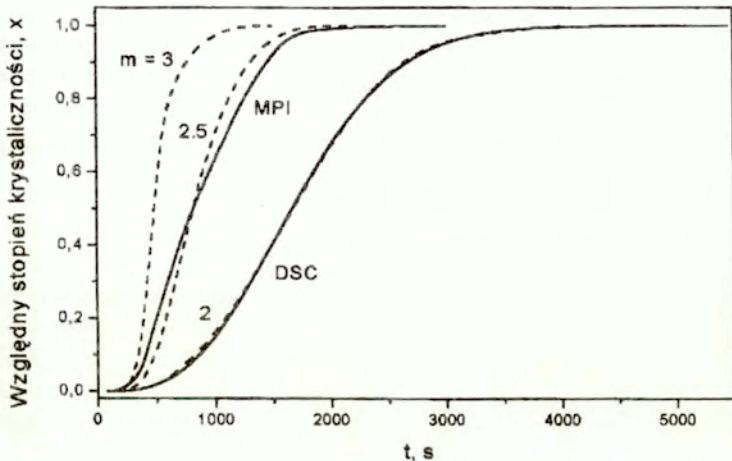
### 3.5.1.3. Wykładnik $m$ w funkcji czasu

Kolejnym parametrem modelu KAE, który analizowano w funkcji czasu krystalizacji izotermicznej był wykładnik  $m$ . Uwzględniając, że szybkość wzrostu sferolitów jest stała, zaś szybkość zarodkowania pierwotnego zmienia się z czasem, równanie kinetyczne krystalizacji (42) przyjmuje postać:

$$x(t) = 1 - \exp\left\{-CR \int_0^t (t-s)^m \dot{N}(s) ds\right\} \quad (122)$$

Wartość wykładnika  $m$  wyznaczano poprzez aproksymację wyznaczonej eksperymentalnie zależności stopnia krystaliczności od czasu za pomocą funkcji danej wzorem (122), w którym

szybkości wzrostu i zarodkowania wyznaczono z eksperymentu, zaś wykładnik  $m$  jest parametrem. Stwierdzono przy tym, że eksperymentalna zależność krystaliczności od czasu ma przebieg zależny od zastosowanej metody pomiaru (rys. 15).



Rys. 19. Względny stopień krystaliczności,  $x$ , w funkcji czasu  $t$  krystalizacji polipropylenu w temperaturze 131°C. Linia ciągła - bezpośrednie pomiary (DSC i mikroskopia), linia przerywana - stopień krystaliczności z równania (122) z różnymi wartościami wykładnika  $m$ .

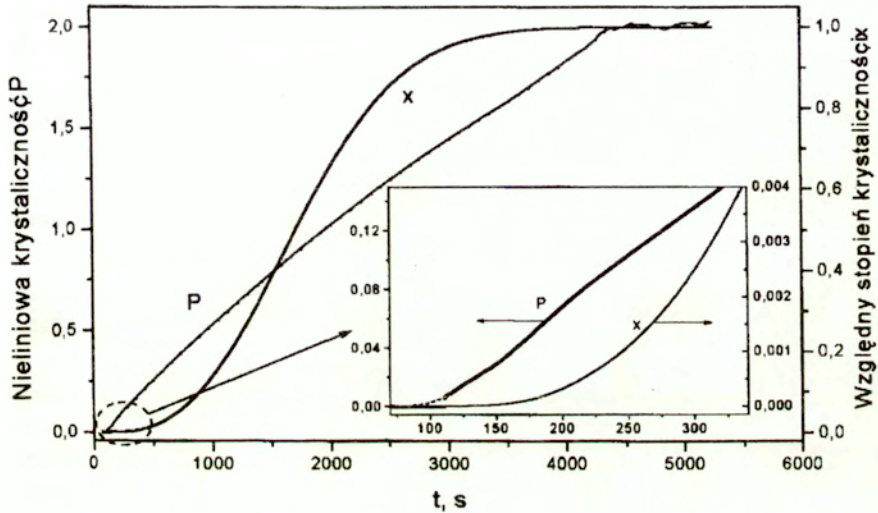
Wydaje się, że najbardziej istotnym elementem różnicującym wyniki w obu stosowanych metodach pomiaru jest fakt różnej identyfikacji krystaliczności w każdej z nich. W mikroskopii stopień krystaliczności jest określony poprzez wypełnienie przestrzeni sferolitami bez uwzględnienia ich wewnętrznej krystaliczności. Metoda ta jest więc czuła tylko na wzrost sferolitu, bez uwzględnienia zmian krystaliczności w jego wnętrzu. W przypadku DSC, efekt cieplny może pochodzić zarówno ze wzrostu sferolitu (krystalizacja pierwotna) jak i krystalizacji zachodzącej we wnętrzu sferolitów (krystalizacja wtórna). Wzrost krystaliczności rejestrowany metodą DSC już po osiągnięciu maksymalnej krystaliczności mierzonej na obrazach mikroskopowych jest skutkiem krystalizacji wtórnej we wnętrzu sferolitów. Uwzględnienie przy normalizacji stopnia krystaliczności w przypadku metody DSC krystalizacji wtórnej, zachodzącej po zakończeniu wzrostu sferolitów, wyjaśnia niższe wartości względnego stopnia krystaliczności w pomiarach tą metodą w stosunku wyników uzyskanych z obrazów mikroskopowych. Z

zależności pokazanych na rys. 19 widać, że w przypadku zastosowania metody DSC, doświadczalna zależność  $x$  względem  $t$  jest opisywana równaniem (122) z wykładnikiem  $m = 2$ . Fakt, że równanie (122) nie uwzględnia krystalizacji wtórnej powoduje, że wykładnik  $m$  wyznaczony z pomiarów DSC nie ma interpretacji fizycznej, a jedynie znaczenie parametru numerycznego. W przypadku mikroskopii optycznej, która nie jest czuła na krystalizację wtórną, wyznaczany parametr  $m$  jest dokładnie wymiarowością wzrostu w procesie krystalizacji pierwotnej. Na rys. 19 jest widoczne, że kinetyka krystalizacji analizowana metodą mikroskopii jest na początku procesu opisywana równaniem (122) z wykładnikiem  $m$  bliskim 3. Wskazuje to na trójwymiarowy wzrost kryształitów na początku procesu. Zmniejszanie się wykładnika  $m$  w zakresie  $x > 0.3$  jest spowodowane ograniczeniem trójwymiarowego wzrostu sferolitów przez powierzchnie szkieletów mikroskopowych.

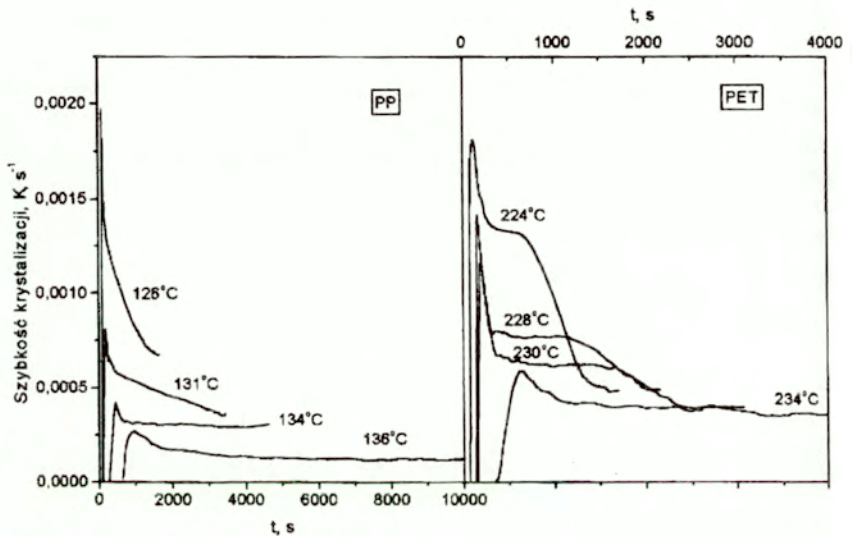
#### 3.5.1.4. Szybkość krystalizacji w funkcji czasu w modelu niestacjonarnym

Zależność szybkości zarodkowania od czasu z maksimum na początku procesu powoduje, że model Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu nie opisuje dobrze wyników pomiarów doświadczalnych. Naturalną konsekwencją tego jest próba zastosowania modelu niestacjonarnego, w którym dopuszcza się zależność szybkości krystalizacji,  $K$ , od czasu. Rys. 20 i 21 ilustrują typowe zależności stopnia krystaliczności  $x$ , nieliniowej krystaliczności  $P$  oraz szybkości krystalizacji  $K$  od czasu, wyznaczone z pomiarów DSC.





Rys. 20. Nieliniowa krystaliczność,  $P$ , i względny stopień krystaliczności,  $x$ , w czasie krystalizacji,  $t$ , polipropylenu w temperaturze 131°C. Linia przerywana pokazuje numeryczną aproksymację krystaliczności  $P$  w zakresie poniżej czułości przyrządu.



Rys. 21. Przykładowe zależności szybkości krystalizacji  $K$  od czasu  $t$  w izotermicznej krystalizacji polipropylenu i politereftalanu etylenowego.

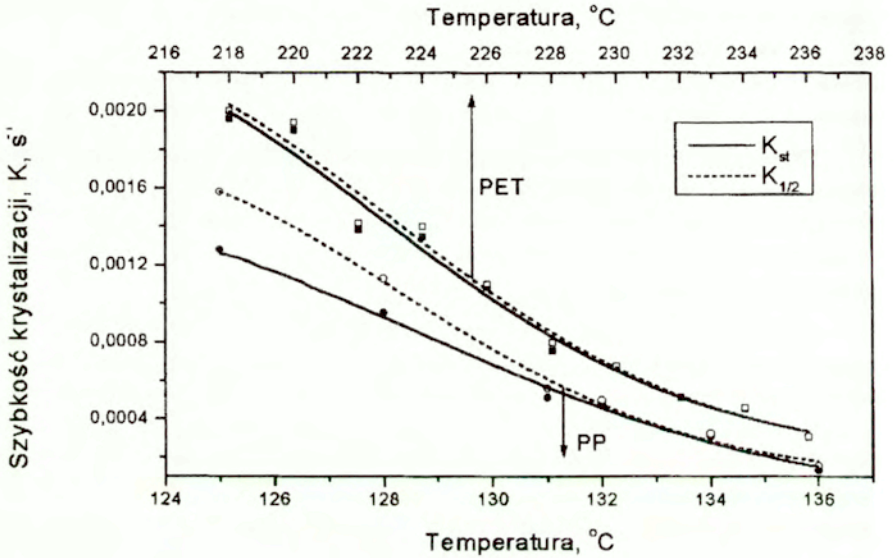
Biorąc pod uwagę, że zarodkowanie ma charakter sporadyczny, zaś wykładnik  $m = 2$ , nieliniową krystaliczność  $P$  wyznaczano z pomiarów DSC przyjmując wykładnik Avramiego  $n = 3$ . Wyznaczanie szybkości krystalizacji,  $K$ , poprzez zróżniczkowanie po czasie nieliniowej krystaliczności,  $P$ , było poprzedzone numeryczną ekstrapolacją zależności  $P$  względem czasu do zakresu poniżej pierwszego punktu z niezerową krystalicznością. Konieczność takiej ekstrapolacji wiąże się z ograniczoną czułością metody. Na rys. 20 widoczny jest skok pomiędzy ostatnią zerową i pierwszą niezerową wartością  $P$ . Jest to związane z progiem czułości przyrządu, poniżej którego wszystkie wartości mierzone są dyskryminowane do zera. Na rys. 21 widać, że w początkowym okresie krystalizacji osiągane jest maksimum szybkości krystalizacji, co odpowiada punktowi przegięcia na wykresie  $P(t)$ . W przypadku krystalizacji polipropylenu w temperaturze  $131^\circ\text{C}$  punkt ten przypada w czasie  $t \approx 180\text{s}$  (rys. 20). Położenie maksimum szybkości krystalizacji odpowiada położeniu maksimum szybkości zarodkowania atermicznego i heterogenicznego.

Kształt zależności  $K$  od czasu po przekroczeniu maksimum ma nieco różny przebieg dla różnych polimerów. W przypadku polipropylenu stała wartość  $K$  po przekroczeniu maksimum

zostaje osiągnięta tylko w wyższych temperaturach krystalizacji. Dla politereftalanu etylenowego obserwuje się dwa poziomy ustalonej wartości  $K$  (rys. 21). Pierwszy z nich, wyższy, jest osiągany wcześniej, a jego wartość zależy od temperatury krystalizacji. Drugi - niższy, osiągany później, jest niezależny od temperatury krystalizacji. Wydaje się prawdopodobne, że niższy poziom stałej wartości  $K$  w przypadku politereftalanu etylenowego może odpowiadać krystalizacji wtórnej.

Wyznaczone eksperymentalnie zależności szybkości krystalizacji,  $K$ , od czasu są znacznie bardziej złożone niż przewiduje to niestacjonarny model Ziabickiego. Wynika to przede wszystkim ze współistnienia różnych mechanizmów zarodkowania w procesie krystalizacji polimerów. Fakt, że zarodkowanie termiczne jest poprzedzone zarodkowaniem atermicznym i heterogenicznym utrudnia wyznaczenie czasu relaksacji.

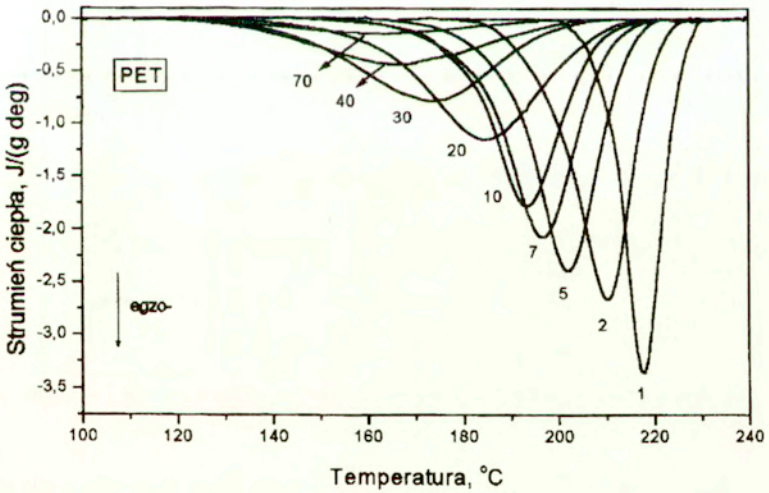
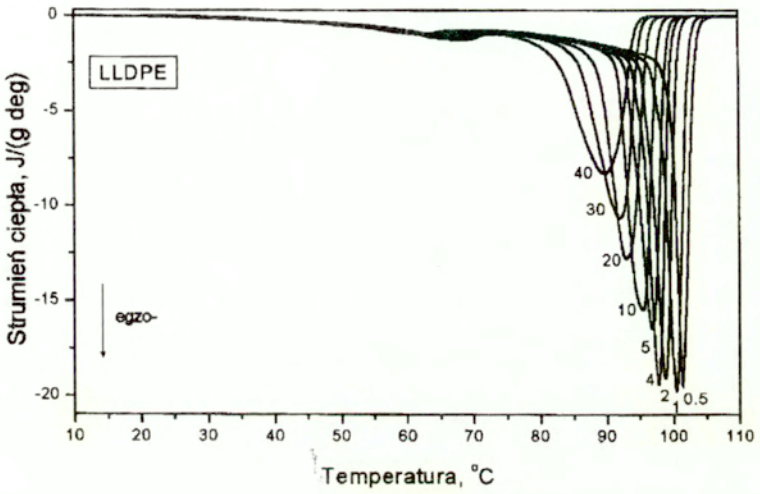
Na rys. 22 pokazano stacjonarną szybkość krystalizacji określoną jako stałą wartość  $K$ , osiągniętą po przejściu przez maksimum funkcji  $K(t)$ . W przypadku politereftalanu etylenowego przyjęto wyższą wartość  $K$  z pierwszego zakresu zależności  $K$  od  $t$ . Wartości te zostały porównane z szybkościami krystalizacji wyznaczonymi z połówkowego czasu krystalizacji w modelu Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu. Jest widoczne na rys. 22, że szybkość krystalizacji wyznaczona z połówkowego czasu krystalizacji jest większa od szybkości stacjonarnej wyznaczonej z modelu Ziabickiego. Wynika to z faktu, iż szybkość krystalizacji wyznaczana z czasu połówkowego uwzględnia zarodkowanie atermiczne i heterogeniczne zachodzące z dużą szybkością na początku krystalizacji. Różnice te są wyraźniejsze w przypadku polipropylenu.

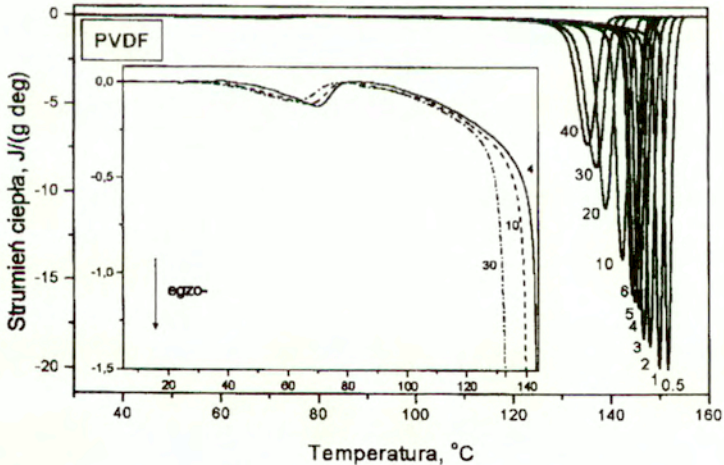
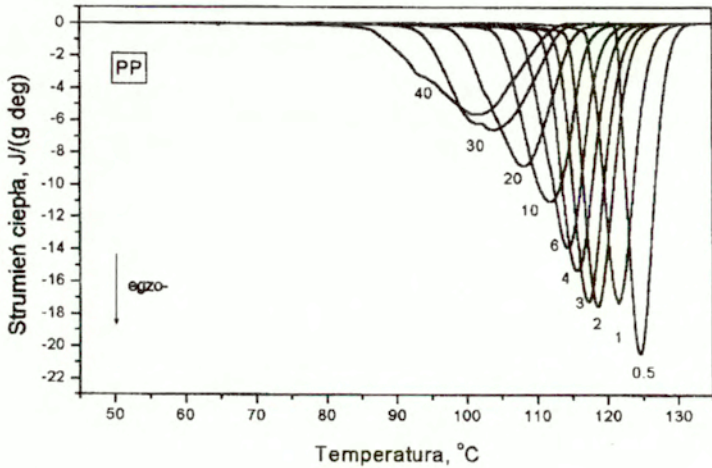


Rys. 22. Szybkość izotermicznej krystalizacji polipropylenu i politereftalanu etylenowego dla procesu stacjonarnego ( $K_{st}$ ) oraz szybkość wyznaczona z połówkowego czasu krystalizacji ( $K_{1/2}$ ).

### 3.5.2. Krystalizacja nieizotermiczna

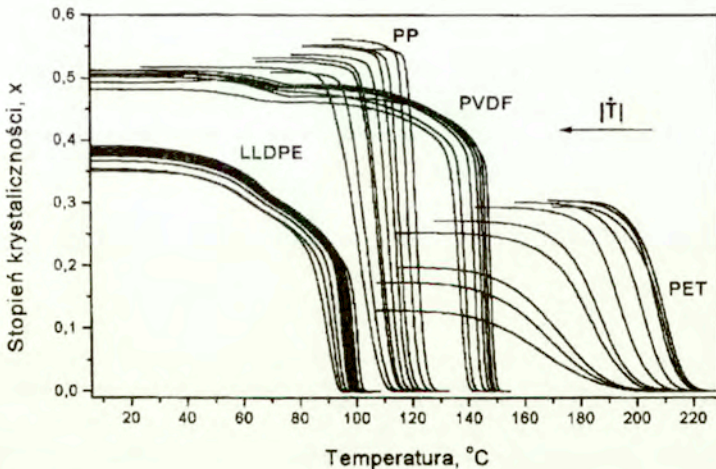
W przypadku badań kalorymetrycznych krystalizacja nieizotermiczna rzadko uwidacznia się w postaci pojedynczego piku egzotermicznego. Często towarzyszą mu dodatkowe piki w niższych temperaturach, świadczące o złożonym charakterze przemiany. Rys. 23 pokazuje przykładowe krzywe DSC przy różnych szybkościach chłodzenia.





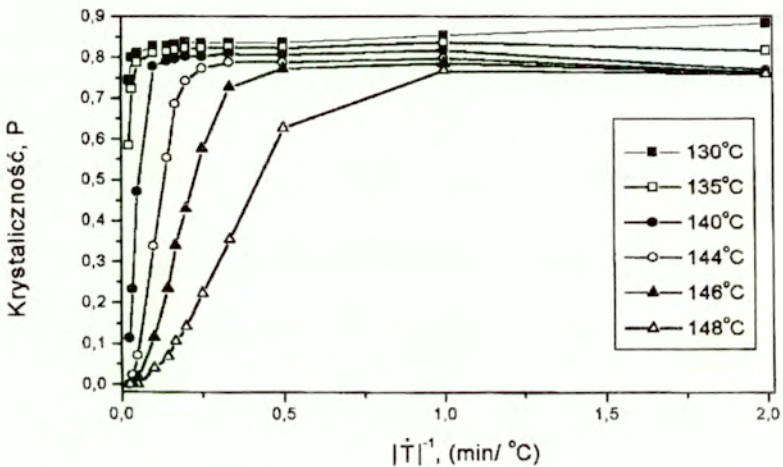
Rys. 23. Krzywe DSC przy różnych szybkościach chłodzenia wyrażonych °C/min dla różnych polimerów (LLDPE - liniowy polietylen o małej gęstości, PET - politereftalan etylenowy, PP - polipropylen, PVDF - polifluorek winylidenu).

Wśród badanych materiałów pojedynczy pik egzotermiczny obserwuje się tylko przy krystalizacji politereftalanu etylenowego. W przypadku polietylenu oraz polifluorku winylidenu oprócz głównego pików krystalizacji, pojawia się w niższych temperaturach dodatkowy, mniejszy pik egzotermiczny. Jego interpretację fizyczną dyskutowano w pracach [134, 135]. Jest bardzo prawdopodobne, iż wiąże się on z krystalizacją segmentów o dużej koncentracji stereo-defektów, takich jak rozgałęzienia w przypadku LLDPE oraz defekty w sekwencji merów typu "głowa do głowy" w przypadku polifluorku winylidenu. Z kolei w przypadku polipropylenu, na zbczu pików od strony niskich temperatur przy szybkościach chłodzenia  $|\dot{T}| > 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  obserwuje się dodatkowy efekt związany z krystalizacją formy  $\beta$ . Wiąże się to z przesuwaniem się krzywej kinetyki ze wzrostem szybkości chłodzenia w kierunku niższych temperatur, gdzie możliwe jest powstanie formy  $\beta$ . Badania prowadzone przez autora są ograniczone do głównej - wysokotemperaturowej krystalizacji w przypadku polietylenu i polifluorku winylidenu oraz do formy  $\alpha$  w przypadku krystalizacji polipropylenu. Na rys. 23 widać, że ze wzrostem szybkości chłodzenia krzywe przesuwają się w kierunku niższych temperatur. Końcowa krystaliczność absolutna zmniejsza się ze wzrostem szybkości chłodzenia, przy czym efekt ten jest najwyraźniejszy dla politereftalanu etylenowego (rys. 24)



Rys. 24. Stopień krystaliczności  $x$  w funkcji temperatury, wyznaczony z krzywych DSC przy chłodzeniu z różnymi szybkościami,  $|\dot{T}|$ . Szybkość chłodzenia  $|\dot{T}|$  dla poszczególnych krzywych rośnie od strony prawej do lewej.

Równanie (113) może służyć jako test stosowalności stacjonarnego modelu izokinetycznego. W przypadku stosowalności takiego modelu, zależność nieliniowej krystaliczności  $P[T(t), t]$  od odwrotności szybkości zmiany temperatury  $|\dot{T}|^{-1}$  powinna być prostą o nachyleniu określonym przez całkę ze stacjonarnej szybkości krystalizacji w zakresie od temperatury  $T(0)$  do temperatury  $T(t)$ . Prowadzone badania wyraźnie pokazują, że w rzeczywistości zależność ta jest nieliniowa, szczególnie w obszarze większych szybkości chłodzenia. Przykładowe zależności pokazano na rys. 25.

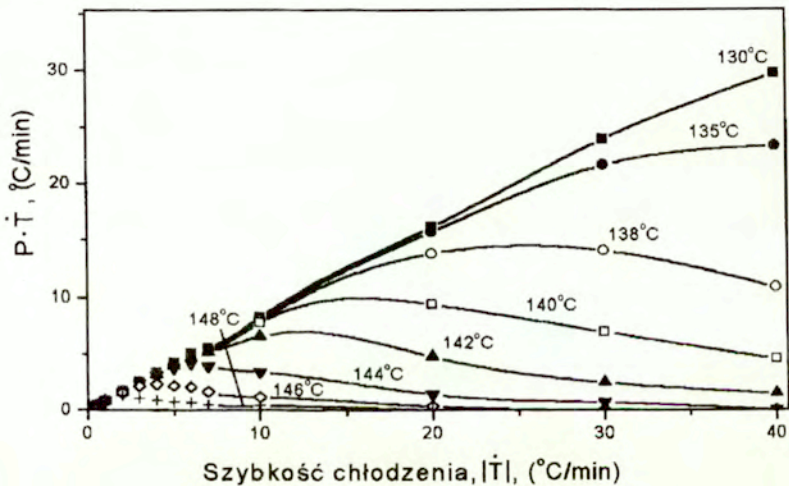


Rys. 25. Nieliniowa krystaliczność  $P[T(t), t]$  w funkcji odwrotności szybkości chłodzenia polifluorku winylidenu dla różnych temperatur  $T(t)$ .

Nieliniowość zależności  $P[T(t), t]$  względem odwrotności szybkości zmian temperatury świadczy o niestosowalności stacjonarnych modeli izokinetycznych do opisu krystalizacji nieizotermicznej polimerów. Wniosek taki został również sformułowany w oparciu o wyniki badań zawarte w pracy [136], w której próbowano zastosować model Ozawy do opisu kinetyki krystalizacji nieizotermicznej politereftalanu etylenowego, stwierdzając nieliniowość zależności  $\ln\{-\ln[1-x[T(t)]]\}$  w funkcji  $\ln \dot{T}$ .



Właściwy opis postępu krystalizacji wymaga uwzględnienia dalszych wyrazów rozwinięcia, zawierających efekty czasowe, tj. wyrazy zależne od szybkości zmian temperatury,  $\dot{T}$ . Jedną z możliwości ilościowego określenia tych efektów daje metoda zaproponowana w pracy [118], oparta na analizie zależności  $(P \cdot \dot{T})$  w funkcji  $|\dot{T}|$ . Zależności takie zostały opublikowane przez autora w pracach [118, 126, 129]. Rys. 26 ilustruje zależności  $(P \cdot \dot{T})$  w funkcji  $|\dot{T}|$  dla różnych końcowych temperatur krystalizacji polifluorku winylidenu.



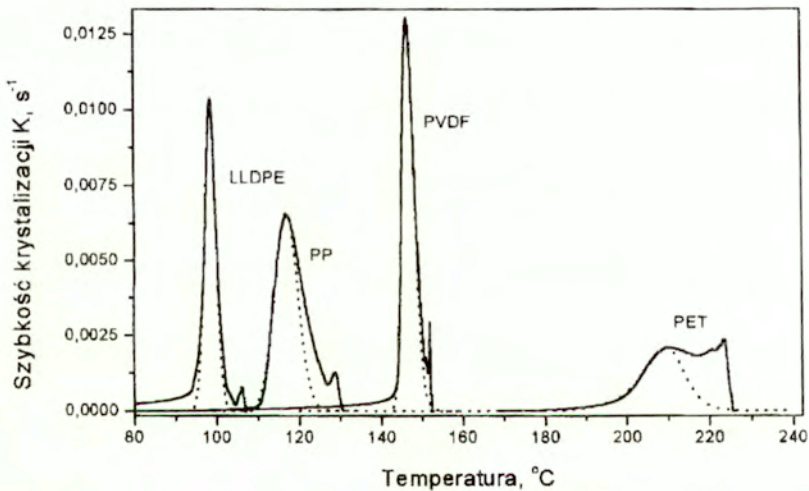
Rys. 26. Zależność  $(P \cdot \dot{T})$  w funkcji szybkości chłodzenia  $|\dot{T}|$  w procesie krystalizacji polifluorku winylidenu. Pokazano temperaturę, dla której wyznaczono aktualną krystaliczność.

Wykorzystanie równań (116) i (119) zgodnie z metodą zaproponowaną w pracy [118] pozwala wyznaczyć stacjonarną szybkość krystalizacji,  $K_{st}$ , oraz sumę efektów relaksacyjnych i atermicznych,  $A_I + B_I$ , na podstawie odciętej oraz nachylenia zależności  $(P \cdot \dot{T})$  w funkcji  $|\dot{T}|$  w granicy zerowej szybkości zmian temperatury. Stosując taką metodę, wyznaczono te parametry dla polifluorku winylidenu [126]. Jednakże w toku dalszych prac stwierdzono, że numeryczna

ekstrapolacja stosowana do wyznaczenia odciętej oraz nachylenia zależności ( $P \cdot \dot{T}$ ) w funkcji  $|\dot{T}|$  w granicy zerowej szybkości zmiany temperatury obarczona jest dużą niepewnością wyznaczenia tych wartości. Z tego względu w dalszych pracach prowadzonych przez autora zastosowano inną metodę polegającą na:

- wyznaczeniu zależności szybkości krystalizacji  $K$  od temperatury dla danej szybkości chłodzenia (wzór 120);
- aproksymowaniu zależności  $K(T)$  funkcją o zadanej postaci (np. funkcją Gaussa);
- analizie parametrów funkcji aproksymującej  $K(T)$  w zależności od szybkości chłodzenia;
- wyznaczeniu parametrów funkcji aproksymującej  $K(T)$  w granicy zerowej szybkości chłodzenia.

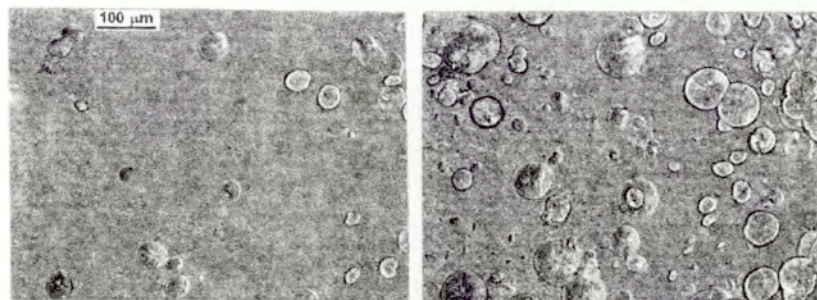
Rys. 27 ilustruje typowe zależności szybkości krystalizacji  $K$  od temperatury, wyznaczone przy jednej ze stosowanych szybkości chłodzenia.



Rys. 27. Szybkość krystalizacji  $K$  dla różnych polimerów w funkcji temperatury przy szybkości chłodzenia  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , (linia przerywana - funkcja Gaussa, aproksymująca główne maksimum).

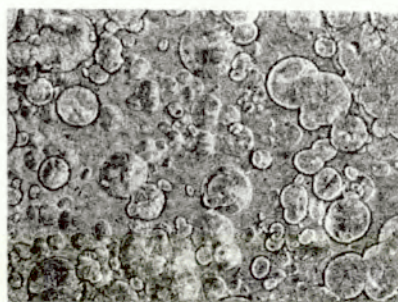
Podobnie, jak w przypadku krystalizacji izotermicznej, szybkość przemiany wykazuje tu lokalne maksimum na początku procesu, widoczne w wysokotemperaturowej części krzywych. Takie maksimum stwierdzano przy wszystkich stosowanych szybkościach chłodzenia. Jego

fizyczna interpretacja została oparta na badaniach mikroskopowych, prowadzonych w tych samych warunkach, w jakich wykonywano pomiary DSC. Rys. 28 ilustruje postęp krystalizacji na kolejnych obrazach mikroskopowych w trakcie nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu podczas chłodzenia, uzyskane metodą skrzyżowanych polaroidów z dodatkowym pryzmatem Wollastona.



117.2°C

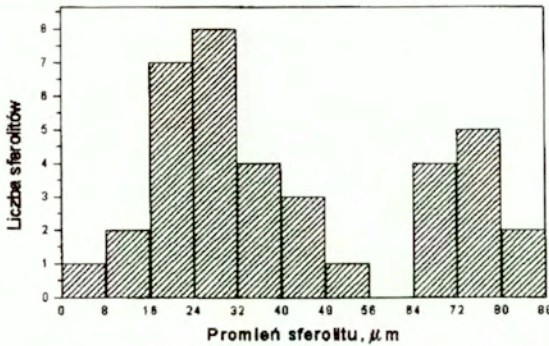
114.6°C



113.6°C

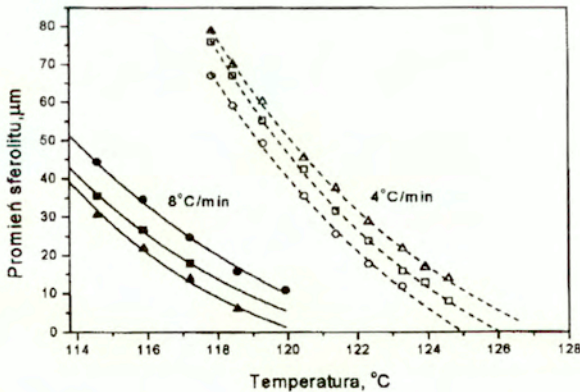
Rys. 28. Obrazy mikroskopowe w trakcie krystalizacji polipropylenu chłodzonego z szybkością 8°C/min. Skrzyżowane polaroidy z dodatkowym pryzmatem Wollastona.

Widoczna jest na nich grupa większych sferulitów o niezbyt zróżnicowanych rozmiarach, pojawiających się na początku procesu oraz mniejsze sferolity, które powstały później, o bardziej zróżnicowanej wielkości. Typowy rozkład wielkości sferulitów w trakcie chłodzenia ilustruje rys. 29.



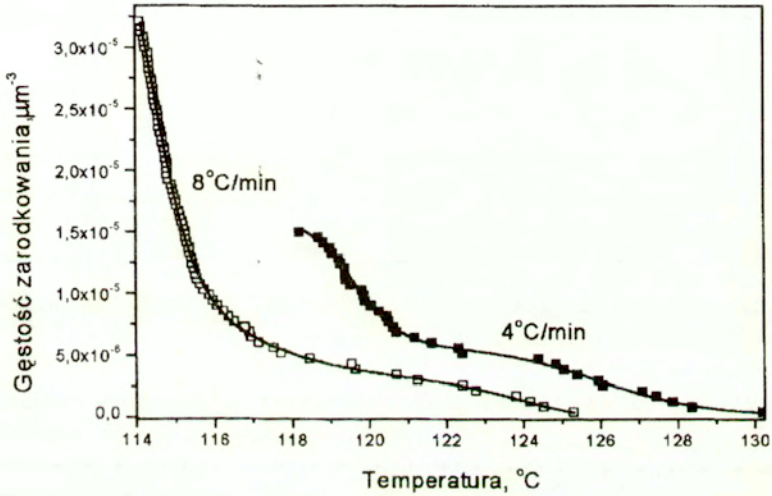
Rys. 29. Rozkład wielkości sferulitów w polu widzenia mikroskopu w trakcie chłodzenia polipropylenu z szybkością  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  w temperaturze  $118^{\circ}\text{C}$ .

Moment zarodkowania każdego sferulitu określano poprzez ekstrapolację zależności promienia od temperatury do promienia zerowego przy użyciu funkcji wykładniczej (rys.30).

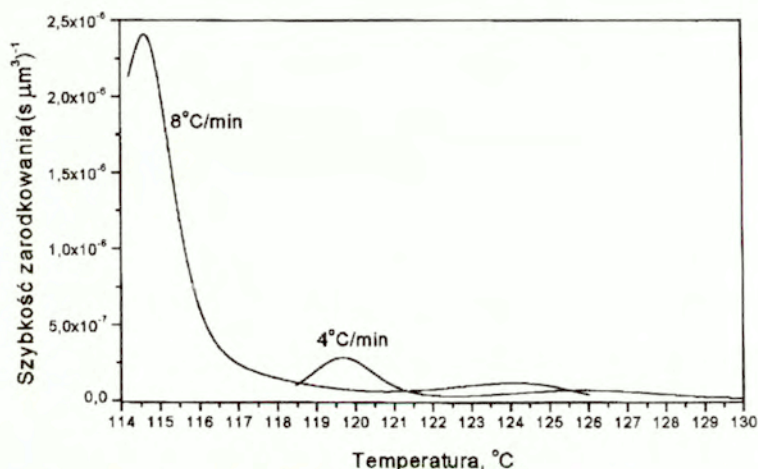


Rys. 30. Zależność promienia sferulitów od temperatury podczas krystalizacji polipropylenu chłodzonego z szybkością  $4$  i  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Znając moment zarodkowania każdego sferolitu, wyznaczano zależność gęstości zarodkowania od temperatury (rys. 31). Zależności te wykazują dwa punkty przegięcia, co prowadzi do wystąpienia dwóch maksimów szybkości zarodkowania względem temperatury (rys. 32).



Rys. 31 Gęstość zarodkowania w funkcji temperatury podczas krystalizacji polipropylenu chłodzonego z szybkością 4 i 8 °C/min.



Rys. 32. Szybkość zarodkowania w funkcji temperatury dla krystalizacji polipropylenu chłodzonego z szybkością 4 i 8 °C/min.

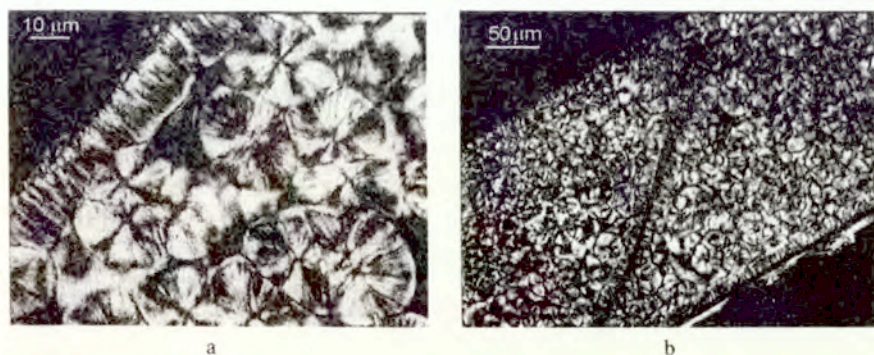
Położenia obu maksimów szybkości zarodkowania odpowiadają temperaturom maksimum szybkości krystalizacji rejestrowanym metodą DSC. Temperatura mniejszego maksimum szybkości zarodkowania, występującego przy wyższej temperaturze, odpowiada temperaturze lokalnego maksimum rejestrowanego metodą DSC na początku procesu, zaś temperatura większego - temperaturze głównego maksimum szybkości krystalizacji na krzywej DSC (por. krzywe dla PP na rys. 27 i 32). Wyniki badań mikroskopowych wskazują, że:

- wysokotemperaturowe maksimum szybkości zarodkowania obserwuje się przy każdej zastosowanej szybkości chłodzenia;
- przy kolejnym powtarzaniu topnienia i krystalizacji w tym samym preparacie, większość sferolitów powstających na początku krystalizacji (wysokotemperaturowe maksimum) odtwarza się w tych samych lub nieco tylko przesuniętych miejscach w próbce;
- podobnie jak w przypadku krystalizacji izotermicznej, wydłużenie czasu i podwyższenie temperatury topnienia powoduje zmniejszenie udziału wysokotemperaturowego maksimum szybkości.

Wyniki badań krystalizacji nieizotermicznej metodą mikroskopii optycznej są zbieżne z rezultatami dla procesu izotermicznego, wskazującymi na występowanie kilku różnych

mechanizmów zarodkowania. Pierwsze - wysokotemperaturowe maksimum szybkości zarodkowania jest przypuszczalnie wynikiem zarodkowania atermicznego z agregatów, których rozkłady nie osiągnęły stanu równowagi w czasie topnienia, z uwagi na stosunkowo długie czasy relaksacji. Długie czasy relaksacji powodują, że nawet powolne chłodzenie nie umożliwia osiągnięcia przez rozkłady agregatów stanu stacjonarnego, co przejawia się istnieniem mechanizmu atermicznego niezależnie od szybkości chłodzenia. Fakt, że podwyższanie temperatury i wydłużanie czasu topnienia nie prowadzi do całkowitego zaniku wysokotemperaturowego zakresu nukleacji świadczy o udziale zarodkowania heterogenicznego w początkowym stadium krystalizacji.

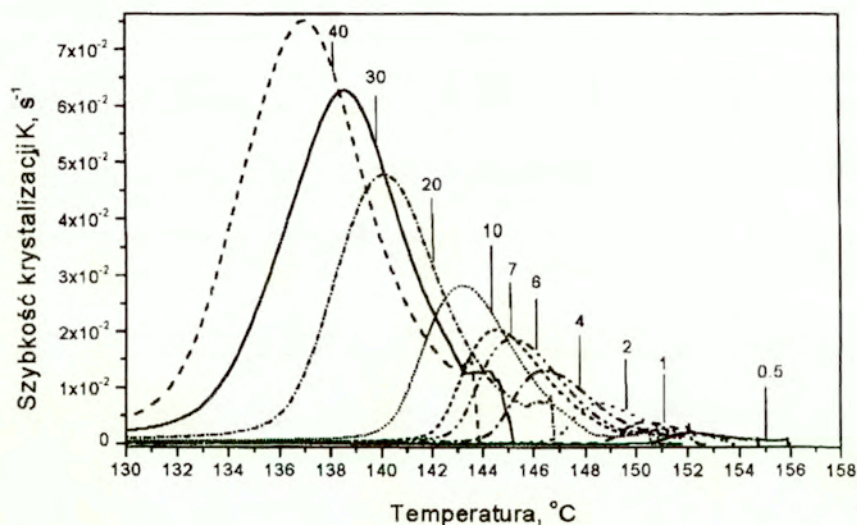
Na rys. 27 widać, że wysokotemperaturowe maksimum szybkości krystalizacji  $K$ , przypisywane przez autora mechanizmowi atermicznemu i heterogenicznemu, jest najbardziej wyraźne w przypadku krystalizacji politereftalanu etylenowego. Obserwacja ta jest zgodna z wynikami obliczeń efektów atermicznych dla różnych polimerów [118], pokazujących najsilniejszy efekt w przypadku politereftalanu etylenowego. Wnioski te są potwierdzone wynikami badań mikroskopowych struktury materiału po zakrystalizowaniu w naczynku kalorymetrycznym [136]. Zaobserwowano, szczególnie wyraźnie w przypadku politereftalanu etylenowego, warstwy gęstej nukleacji na powierzchni próbek, co uwidacznia się po zakrystalizowaniu w postaci struktury transkrystalicznej (rys.33a). W przypadku, gdy próbka do badań kalorymetrycznych została przygotowana z kilku kawałków polimeru umieszczonych w naczynku, linie gęstej nukleacji leżały często wewnątrz zakrystalizowanej próbki, prawdopodobnie na powierzchniach pierwotnych kawałków materiału. (rys.33b)



Rys. 33. Obrazy mikroskopowe struktury politereftalanu etylenowego chłodzonego w DSC z szybkością 20 °C/min (przekrój w płaszczyźnie prostopadłej do dna naczynka).

Wydaje się, że powierzchnia preparatu odgrywa istotną rolę zarówno w zarodkowaniu heterogenicznym jak i atermicznym - zachodzącym na niecałkowicie stopionych obszarach krystalicznych. Jest ona miejscem gromadzenia się zanieczyszczeń atmosferycznych, które mogą stać się aktywnymi centrami zarodkowania heterogenicznego. Ponadto, na powierzchni polimeru następuje stabilizacja małych agregatów poprzez zmniejszenie ich powierzchniowej energii swobodnej. Efekt ten jest zależny od rodzaju ośrodka graniczącego z polimerem.

Na rys. 34 pokazano zależność szybkości krystalizacji  $K$  w funkcji temperatury wyznaczoną z pomiarów kalorymetrycznych przy różnych szybkościach chłodzenia, zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 3.4.2 (równanie 120).



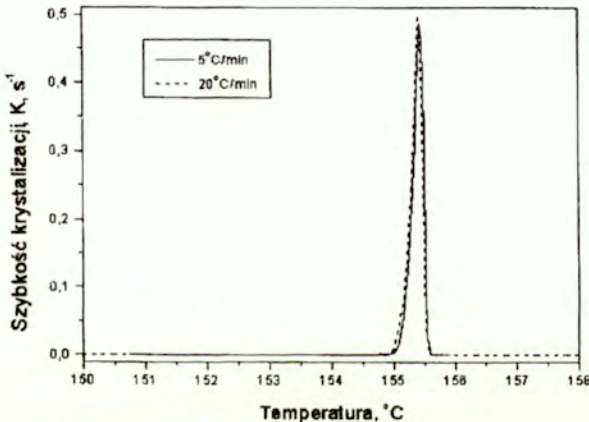
Rys. 34. Szybkość krystalizacji  $K$  w funkcji temperatury w trakcie chłodzenia polifluorku winylidenu z różnymi szybkościami ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) wyznaczona metodą DSC.

Kształt zależności pokazanych na rys. 34 jest charakterystyczny dla wszystkich badanych polimerów. Na początku przemiany obserwuje się lokalne maksimum szybkości procesu interpretowane przez autora jako skutek nukleacji atermicznej na agregatach, których rozkład nie osiągnął stanu równowagi termodynamicznej w czasie topnienia oraz nukleacji heterogenicznej.



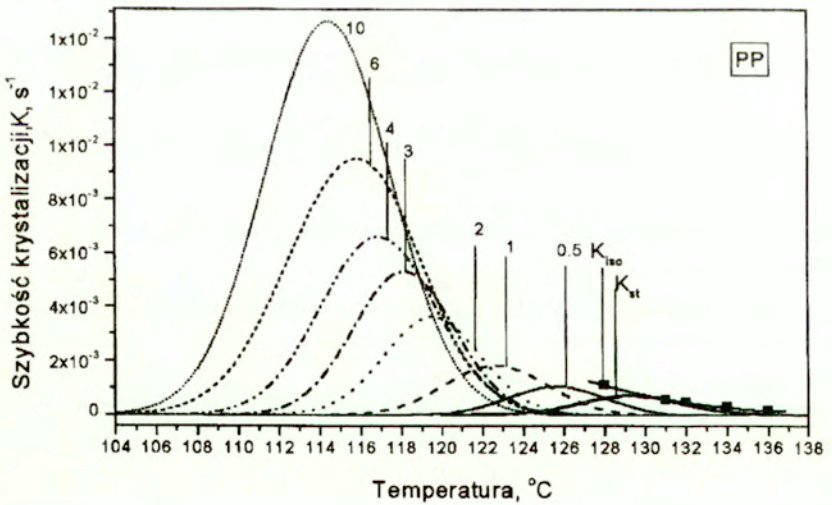
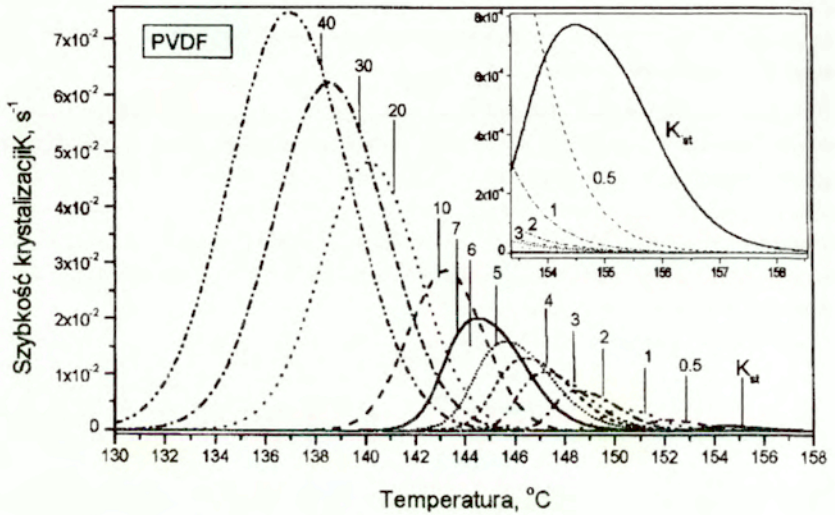
W analizowanym zakresie szybkości chłodzenia efekt ten obserwuje się niezależnie od szybkości chłodzenia. Wpływ szybkości chłodzenia jest widoczny w postaci przesunięcia zależności  $K(T)$  wzdłuż osi temperatury w kierunku niższych temperatur przy wzroście szybkości chłodzenia. Oznacza ono zależność szybkości krystalizacji od szybkości chłodzenia, a więc istotność efektów czasowych w procesie krystalizacji polimerów.

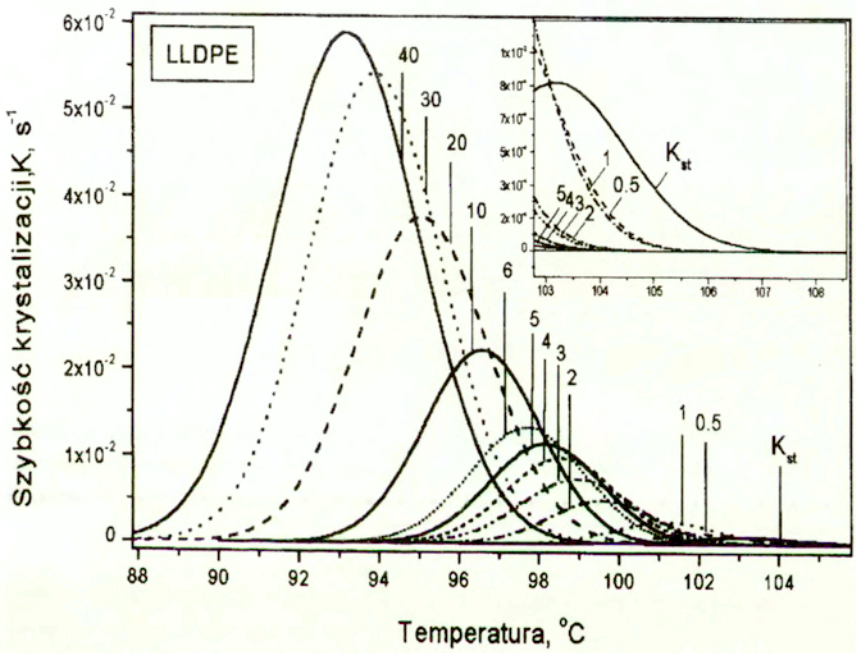
Obserwowane przesunięcie temperaturowe jest różne dla różnych polimerów - spośród badanych materiałów największe stwierdzono dla politereftalanu etylenowego. Wyniki DSC znajdują potwierdzenie w wynikach uzyskanych metodą mikroskopii optycznej. Przesunięcie wzdłuż osi temperatury krzywych szybkości zarodkowania dla różnych szybkości chłodzenia (rys. 32) jest nawet większe niż przesunięcie krzywej całkowitej szybkości krystalizacji wyznaczone z pomiarów DSC. Przesunięcia takiego nie obserwuje się w przypadku krzywych kinetyki krystalizacji materiałów metalicznych (rys. 35).

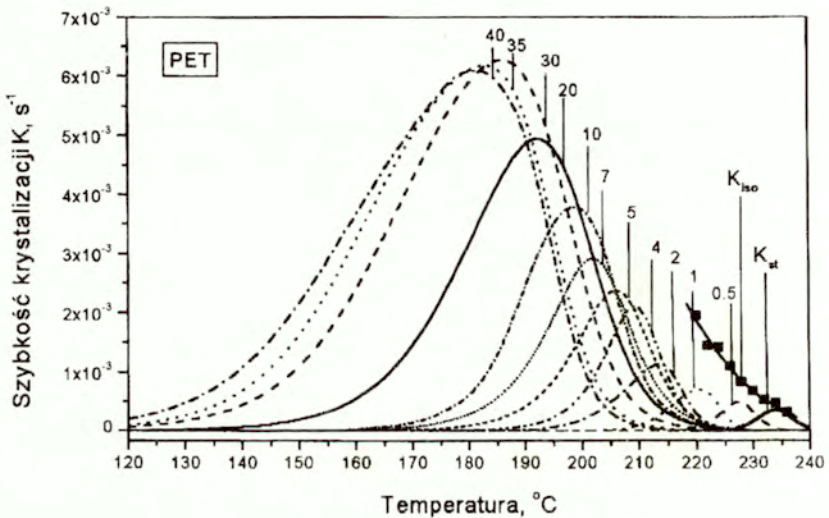


Rys. 35. Szybkość krystalizacji  $K$  w funkcji temperatury przy chłodzeniu indu z szybkością 5 i 20°C/min wyznaczona metodą DSC.

Wpływ szybkości chłodzenia na szybkość krystalizacji analizowano odrzucając niezależne od szybkości chłodzenia maksimum początkowe i aproksymując główne maksimum szybkości krystalizacji  $K$  za pomocą funkcji Gaussa (patrz rys. 27). W przypadku politereftalanu etylenowego oraz polifluorku winylidenu lepszą aproksymację osiągnano stosując asymetryczną postać funkcji Gaussa. Analiza zależności pokazanych na rys. 36 dla różnych polimerów pozwala wyróżnić dwa zakresy temperatury o różnych relacjach pomiędzy szybkościami krystalizacji dla poszczególnych szybkości chłodzenia.



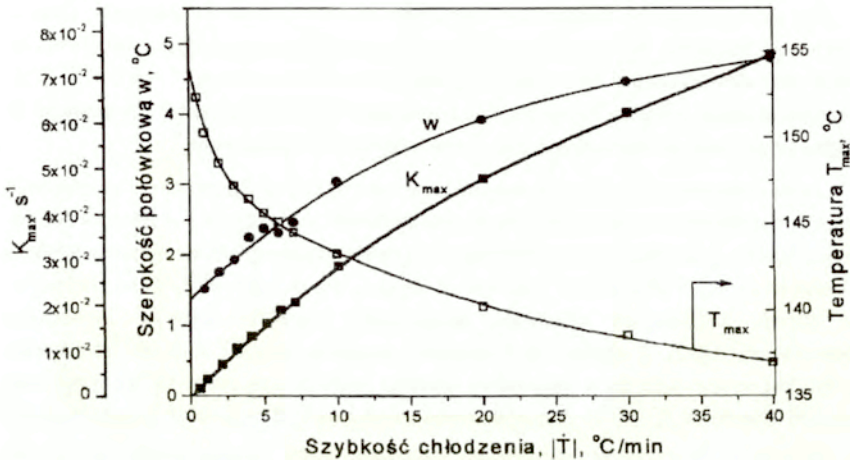




Rys. 36. Szybkość krystalizacji  $K$  w funkcji temperatury przy różnych szybkościach chłodzenia ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) dla różnych polimerów (po odrzuceniu lokalnego maksimum na początku procesu),  $K_{st}$  - stacjonarna szybkość krystalizacji z pomiarów nieizotermicznych,  $K_{iso}$  - szybkość krystalizacji z pomiarów izotermicznych.

W zakresie wysokich temperatur, na prawej gałęzi krzywych  $K(T)$ , szybkość krystalizacji przy ustalonej temperaturze maleje ze wzrostem  $|\dot{T}|$ . Efekt ten jest najsilniejszy w przypadku polietereftalanu etylenowego. W miarę obniżania temperatury, szybkość krystalizacji wzrasta, przechodząc przez maksimum. Jest ono osiągane w temperaturze tym wyższej im mniejsza jest szybkość chłodzenia  $|\dot{T}|$ . Prowadzi to do stopniowego odwrócenia wpływu szybkości chłodzenia na szybkość krystalizacji, t.j. w niższych temperaturach szybkość krystalizacji rośnie ze wzrostem  $|\dot{T}|$ .

Pokazane na rys. 36 krzywe stacjonarnej szybkości krystalizacji  $K_{st}[T(t)]$  wyznaczono analizując w funkcji szybkości chłodzenia parametry funkcji Gaussa aproksymującej zależność  $K$  od temperatury i ekstrapolując je do  $|\dot{T}| = 0$ . Przykładowe zależności parametrów aproksymującej funkcji Gaussa od  $|\dot{T}|$  pokazano na rys. 37 w przypadku polifluorku winylidenu.



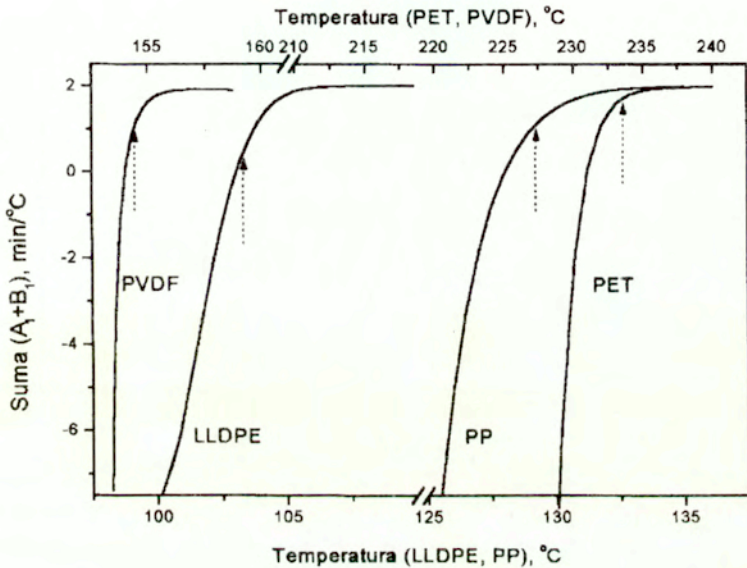
Rys. 37. Parametry funkcji Gaussa aproksymującej zależności  $K(T)$  dla polifluorku winylidenu przy różnych szybkościach chłodzenia.  $K_{\max}$  - wartość maksymalna,  $w$  - szerokość połówkowa,  $T_{\max}$  - temperatura dla wartości maksymalnej.

Analiza szybkości krystalizacji w zakresie temperatur wyższych od temperatury maksimum stacjonarnej szybkości krystalizacji  $K_{st}$  dostarcza jednoznacznej informacji na temat efektów czasowych w krystalizacji nieizotermicznej. Zgodnie z modelem Ziabickiego, w tym zakresie temperatur oba efekty czasowe, relaksacyjny w zarodkowaniu termicznym i atermicznym, wpływają przeciwnie na szybkość krystalizacji w czasie chłodzenia. Zarodkowanie atermiczne zwiększa szybkość krystalizacji ( $B_{ath} > 0$  oraz  $B_I < 0$  w równaniach (89, 90)) i to tym bardziej im większa jest szybkość chłodzenia  $|\dot{T}|$ . Natomiast zjawiska relaksacyjne w zakresie temperatur wyższych od temperatury maksimum stacjonarnej szybkości krystalizacji  $K_{st}$  dążą do spowolnienia krystalizacji, ze względu na pamięć stanów poprzednich, o niższej szybkości krystalizacji. W tym zakresie temperatur - prawa gałąź funkcji  $K(T)$  - pochodna  $\partial \ln K_{st} / \partial T < 0$ , co powoduje, że  $A_I > 0$ , czyli szybkość krystalizacji  $K(T)$  maleje ze wzrostem szybkości chłodzenia  $|\dot{T}|$  (równania 88 i 90). Z zależności pokazanych na rys. 36 widać, że w tym zakresie temperatur, wyznaczona doświadczalnie szybkość krystalizacji nieizotermicznej  $K[\dot{T}(t), t]$  jest mniejsza niż szybkość

stacjonarna  $K_{st}[(T(t))]$  i maleje ze wzrostem szybkości chłodzenia  $|\dot{T}|$ . Oznacza to dominującą rolę efektów relaksacyjnych.

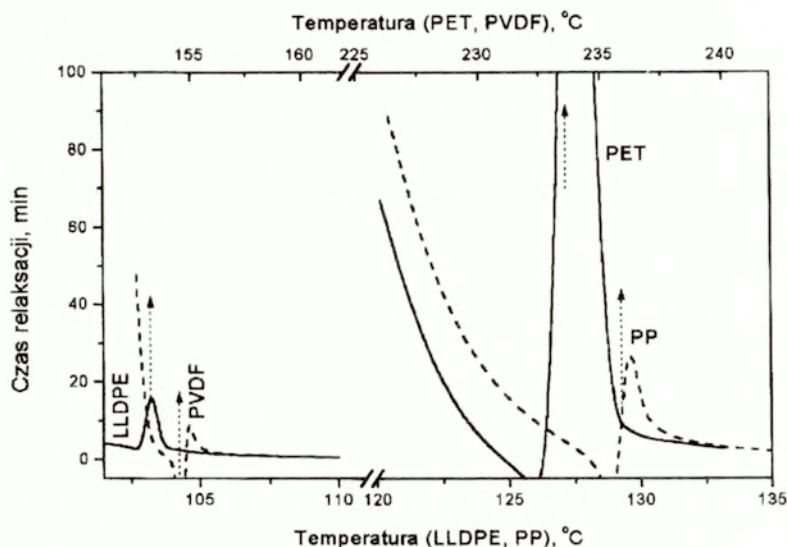
W zakresie poniżej temperatury maksimum  $K_{st}[(T(t))]$ , wnioski odnośnie efektów czasowych nie mogą być tak jednoznaczne z uwagi na fakt, iż oba mechanizmy oddziałują na szybkość krystalizacji zgodnie ( $B_1 < 0$ ;  $\partial \ln K_{st} / \partial T > 0$ , a w konsekwencji również  $A_1 < 0$ ). Z uzyskanych wyników widać, że w tym zakresie temperatury szybkość stacjonarna jest mniejsza od szybkości krystalizacji nieizotermicznej przy różnych szybkościach chłodzenia.

Próbie ilościowego wyznaczenia sumy efektów czasowych ( $A_1 + B_1$ ) związanych z relaksacją w procesie zarodkowania termicznego oraz z zarodkowaniem atermicznym pokazano na rys. 38. Do wyznaczenia tej zależności użyto równanie (121) wykorzystujące pierwszy wyraz rozwinięcia wyrażenia na szybkość krystalizacji. Ograniczono się przy tym do małych szybkości chłodzenia. Przy dużych szybkościach chłodzenia przesunięcie krzywych szybkości krystalizacji nieizotermicznej  $K[T(t), t]$  wzdłuż osi temperatury względem krzywej szybkości stacjonarnej  $K_{st}[(T(t))]$  jest na tyle duże, że w stosunkowo szerokim zakresie temperatury  $K[T(t), t] = 0$  przy niezerowej wartości  $K_{st}[(T(t))]$ , co przy zastosowaniu równania (121) prowadzi do stałej wartości ( $A_1 + B_1$ ) =  $-1/\dot{T}$ . Przy małych szybkościach chłodzenia zakres stałej wartości ( $A_1 + B_1$ ) jest stosunkowo wąski, ze względu na małe przesunięcie temperaturowe pomiędzy krzywą szybkości stacjonarnej  $K_{st}[(T(t))]$ , a krzywą szybkości  $K[T(t), t]$ . Widoczna na rys. 38 dodatnia wartość sumy ( $A_1 + B_1$ ) w zakresie temperatur powyżej maksimum szybkości stacjonarnej oznacza spowolnienie krystalizacji nieizotermicznej w trakcie chłodzenia w stosunku do szybkości stacjonarnej (równanie (90)), czyli dominację zjawisk relaksacyjnych w analizowanym procesie.



Rys. 38. Suma efektów relaksacyjnych i atermicznych ( $A_1+B_1$ ) krystalizacji nieizotermicznej przy chłodzeniu z szybkością  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Strzałki wskazują temperaturę maksimum szybkości stacjonarnej.

Z uwagi na to, że efekty atermiczne występują tylko na początku procesu, oszacowano z zależności (88a) czas relaksacji krystalizacji nieizotermicznej, przyjmując, że w analizowanym zakresie krystalizacji efekty atermiczne są pomijalnie małe, tj.  $A_1+B_1 \approx A_1$ . Na rys. 39 widać, że w zakresie wysokich temperatur, powyżej temperatury maksimum szybkości stacjonarnej, tak oszacowany czas relaksacji jest rzędu minut i rośnie z obniżaniem się temperatury.



Rys. 39. Czas relaksacji krystalizacji nieizotermicznej w funkcji temperatury wyznaczony dla różnych polimerów przy szybkości chłodzenia  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Strzałki wskazują temperaturę maksimum stacjonarnej szybkości krystalizacji.

Taka zależność czasu relaksacji od temperatury jest zgodna z przewidywaniami modelu krystalizacji nieizotermicznej Ziabickiego. Porównanie czasu relaksacji dla badanych polimerów w tym zakresie temperatury wskazuje, że jest on dłuższy w przypadku politereftalanu etylenowego i polipropylenu niż dla polietylenu i polifluorku winylidenu. Fakt, że wyznaczona zależność czasu relaksacji od temperatury przestaje być monotoniczna w obszarze temperatury maksimum szybkości stacjonarnej może wiązać się z użyciem do wyznaczenia efektów czasowych wyrażenia ograniczonego do pierwszego wyrazu rozwinięcia.

Na rys. 36 pokazano również wyniki pomiarów szybkości krystalizacji izotermicznej politereftalanu etylenowego i polipropylenu. Porównanie szybkości krystalizacji izotermicznej z szybkością stacjonarną wyznaczoną z pomiarów nieizotermicznych wskazuje na dobrą zgodność obu tych wielkości w zakresie temperatur powyżej maksimum szybkości stacjonarnej. Poniżej temperatury maksimum szybkości stacjonarnej, szybkość krystalizacji izotermicznej nadal rośnie z obniżaniem temperatury, co prowadzi do różnicy pomiędzy analizowanymi szybkościami krystalizacji.



Nasuwiają się pewne pytania odnoszące się do prezentowanych wyników badań krystalizacji nieizotermicznej, na które nie ma jeszcze definitywnych odpowiedzi. Dotyczą one:

- przebiegu zależności wyznaczonego czasu relaksacji od temperatury w pobliżu temperatury maksimum szybkości stacjonarnej, gdzie pojawia się maksimum;
- różnicy pomiędzy szybkością stacjonarną wyznaczoną z pomiarów nieizotermicznych poprzez ekstrapolację do  $\dot{T} = 0$ , a szybkością stacjonarną wyznaczoną z pomiarów izotermicznych, w obszarze temperatur poniżej maksimum szybkości stacjonarnej;
- wzrostu maksymalnej szybkości krystalizacji ze wzrostem szybkości chłodzenia  $|\dot{T}|$ . Tendencji takiej nie obserwowano jedynie dla politereftalanu etylenowego przy szybkościach chłodzenia  $|\dot{T}| > 30^\circ\text{C}/\text{min}$  (rys. 36).

Wszystkie te obserwacje są związane z wykazywaniem przez szybkość krystalizacji nieizotermicznej wartości maksymalnej. Jedną z możliwych interpretacji bazuje na hipotezie, że w pewnych warunkach, szczególnie przy powolnym chłodzeniu, osiągnięcie maksimum szybkości krystalizacji jest związane z wyczerpywaniem się dostępnej do krystalizacji fazy amorficznej i przejściem w stadium powolnej krystalizacji wtórnej. Oznacza to, że maksimum szybkości krystalizacji nieizotermicznej osiągnięte jest wcześniej - w wyższej temperaturze, czemu odpowiada jego mniejsza wysokość. Przy szybszym chłodzeniu rośnie prawdopodobieństwo, że pomiędzy sferolitami pozostanie niezakryształizowana faza amorficzna, co oznacza, że wyczerpywanie się materiału nie będzie limitować procesu krystalizacji. Obserwacje mikroskopowe próbek zakryształizowanych w trakcie chłodzenia z różnymi szybkościami wskazują, iż w politereftalanie etylenowym chłodzonym z szybkością  $|\dot{T}| > 30^\circ\text{C}/\text{min}$  nadal istnieje faza amorficzna pomiędzy sferolitami [136]. Stwierdzono, że przy szybkościach chłodzenia  $|\dot{T}| > 30^\circ\text{C}/\text{min}$  wysokość maksimum szybkości krystalizacji politereftalanu etylenowego jest praktycznie niezależna od szybkości chłodzenia (rys. 36, PET). Przyjmując koncepcję, że wyczerpywanie się fazy amorficznej wpływa na szybkość krystalizacji, należy oczekiwać, że brak tej bariery będzie skutkować przesunięciem maksimum szybkości krystalizacji nieizotermicznej w kierunku niższych temperatur, szczególnie przy małych szybkościach chłodzenia  $|\dot{T}|$ , gdzie oczekiwane są wyższe wartości szybkości krystalizacji. W konsekwencji także szybkość procesu stacjonarnego (wartość ekstrapolowana do zerowej szybkości chłodzenia) powinna wtedy wykazywać wyższe maksimum w niższej temperaturze. Zagadnienia te wymagają dalszych prac badawczych.

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy przedstawiono wyniki badań krystalizacji różnych polimerów w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych. Zastosowanie jako podstawowej metody badań kalorymetrii różnicowej (DSC) umożliwiło wykonanie pomiarów kinetyki przemiany z dużą częstością próbkowania, rzędu kilku punktów na sekundę, nieosiągalną innymi technikami, np. metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Jest to niezwykle istotne dla dokładności i wiarygodności prowadzonych pomiarów. Zastosowanie mikroskopii optycznej jako metody uzupełniającej pozwoliło na bezpośrednie pomiary szybkości zarodkowania i wzrostu sferolitów. Niezależna informacja o szybkości zarodkowania i wzrostu oraz geometrii powstających krystalitów pozwoliła na fizyczną interpretację krzywych kinetyki krystalizacji uzyskanych metodą DSC. Prowadzone przez autora prace doprowadziły do następujących wniosków:

##### 1) Mechanizmy zarodkowania

Wspólną cechą krystalizacji badanych polimerów, zarówno w warunkach izotermicznych jak i nieizotermicznych, jest superpozycja różnych mechanizmów zarodkowania. Uzyskane przez autora wyniki wskazują, że krystalizacja polimerów rozpoczyna się od zarodkowania atermicznego oraz heterogenicznego. W zarodkowaniu atermicznym nadkrytyczne wymiary zarodków osiągane są w trakcie chłodzenia poprzez redefinicję kryterium stabilności. Agregat, który w wysokich temperaturach jest podkrytyczny ze względu na duży wymiar krytyczny, staje się stabilnym zarodkiem w niższych temperaturach, ponieważ zmniejsza się wymiar krytyczny. Ten typ zarodkowania obserwuje się nie tylko w krystalizacji nieizotermicznej, ale także w procesie izotermicznym, ze względu na to, że osiągnięcie ustalonej temperatury jest tu poprzedzone chłodzeniem, prowadzonym zwykle z dużą prędkością.

Wyniki eksperymentów prowadzonych przy różnych czasach i temperaturach topienia wskazują, że z punktu widzenia mechanizmu atermicznego istotny jest etap topienia materiału przed krystalizacją. Stosowane zwykle, zarówno w praktyce laboratoryjnej jak i przemysłowej, warunki topienia polimerów nie umożliwiają osiągnięcia przez rozkłady agregatów stanu równowagi. Istniejące w stopie relatywnie duże, nierównowagowe agregaty, stają się miejscami ułatwionego zarodkowania atermicznego w czasie późniejszego chłodzenia lub po osiągnięciu określonej temperatury krystalizacji. W miarę wzrostu temperatury i wydłużania czasu topienia udział zarodkowania atermicznego w całkowitym procesie przemiany zmniejsza się. Zarodkowanie atermiczne obserwowano na początku krystalizacji przy wszystkich stosowanych szybkościach chłodzenia, nawet przy bardzo powolnym chłodzeniu. Świadczy to o dużej stabilności rozkładów wielkości agregatów, które nie osiągają równowagi w zwykle stosowanych warunkach topienia. Uzyskane wyniki wskazują też na udział w początkowej krystalizacji

zarodkowania heterogenicznego. Zarodkowanie atermiczne oraz heterogeniczne na początku przemiany zachodzi z dużą szybkością, tak że obserwuje się wyraźne maksimum szybkości krystalizacji od czasu (temperatury) we wczesnym stadium krystalizacji, zarówno izotermicznej, jak i nieizotermicznej.

Chociaż oba mechanizmy zarodkowania, atermiczny i heterogeniczny, kojarzone są z zarodkowaniem predeterminowanym, w prowadzonych badaniach krystalizacji izotermicznej obserwowano zależność szybkości zarodkowania atermicznego i heterogenicznego względem czasu. Wiąże się to faktem, że w przypadku zarodkowania atermicznego sam moment zarodkowania nie może być obserwowany eksperymentalnie ze względu na charakter procesu, który odbywa się poprzez redefinicję kryterium stabilności zarodka i nie towarzyszy mu zmiana wielkości agregatu. W rzeczywistości, eksperymentalnie obserwuje się dopiero wzrost zarodka zachodzący poprzez przyłączanie elementów na drodze mechanizmu termicznego. W przypadku mechanizmu heterogenicznego uzasadnienie czasowej zależności szybkości zarodkowania wiąże się z niejednakową zwilżalnością różnych drobin heterogenicznych, co wpływa na wielkość bariery energetycznej w procesie zarodkowania wtórnego.

W miarę wyczerpywania się zarodków atermicznych i heterogenicznych ujawnia się w trakcie krystalizacji proces zarodkowania homogenicznego, zachodzący według mechanizmu termicznego. Charakteryzuje go wyraźnie mniejsza szybkość.

## 2) Kinetyka krystalizacji izotermicznej

Stosowane powszechnie do opisu kinetyki krystalizacji izotermicznej równanie Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu nie opisuje dobrze wyników eksperymentalnych. Doświadczalne wyniki badań kinetyki krystalizacji izotermicznej polimerów w układzie współrzędnych  $\ln[-\ln(1-x(t))]$  względem  $\ln(t-t_i)$  mają wyraźnie nieliniowy charakter, zarówno na końcu procesu, co spowodowane jest krystalizacją wtórną, jak i w początkowych stadiach krystalizacji. Autor wykazał, że nieliniowość zależności  $\ln[-\ln(1-x(t))]$  względem  $\ln(t-t_i)$  w początkowym zakresie krystalizacji jest spowodowana zależnością szybkości zarodkowania od czasu. Przeprowadzone badania mikroskopowe wskazują jednocześnie, iż szybkość wzrostu kryształitów oraz wykładnik Avramiego nie zależą od czasu. Zależność szybkości zarodkowania względem czasu jest przede wszystkim skutkiem nakładania się różnych mechanizmów zarodkowania, tj. zarodkowania atermicznego, heterogenicznego i termicznego. W konsekwencji tego obserwuje się zależność szybkości krystalizacji izotermicznej od czasu.

Zaproponowana metoda analizowania wyników stwarza możliwość wyznaczenia stacjonarnej szybkości krystalizacji dla procesu zarodkowania termicznego. Stacjonarna szybkość procesu termicznego wyznaczona tą metodą jest mniejsza od szybkości krystalizacji wyznaczonej

według dotychczas stosowanej procedury z czasu połówkowego przemiany zgodnie z modelem Avramiego z parametrami niezależnymi od czasu. Wynika to z faktu, że szybkość krystalizacji wyznaczana z połówkowego czasu krystalizacji jest wypadkową szybkości różnych mechanizmów zarodkowania, w tym dużej szybkości zarodkowania atermicznego oraz heterogenicznego na początku krystalizacji. Trudności w określeniu zależności szybkości zarodkowania termicznego względem czasu i wyznaczenia stąd czasu relaksacji spowodowane są występowaniem zarodkowania atermicznego i heterogenicznego w początkowym stadium krystalizacji.

### 3) Kinetyka krystalizacji nieizotermicznej

W krystalizacji nieizotermicznej, podobnie jak w krystalizacji izotermicznej, mamy do czynienia z superpozycją różnych mechanizmów zarodkowania. Krystalizacja ze stanu stopionego rozpoczyna się od zarodkowania atermicznego oraz zarodkowania heterogenicznego. W przypadku procesu atermicznego uprzywilejowanym miejscem zarodkowania są relatywnie duże, nierównowagowe agregaty pozostające po procesie topienia. Ostatnim etapem jest homogeniczne zarodkowanie termiczne.

Wykonane badania wskazują wyraźnie na niestosowność quasi-stacjonarnych modeli izokinetycznych, takich jak wczesne modele Ziabickiego [15, 61-63], Nakamury [64, 65] i Ozawy [69]. Szybkość krystalizacji polimerów jest zależna nie tylko od aktualnej temperatury, ale także od szybkości zmian temperatury, co dowodzi znaczenia mechanizmów zależnych od czasu w zarodkowaniu. Adekwatny opis kinetyki krystalizacji nieizotermicznej polimerów wymaga uwzględnienia efektów zależnych od czasu. Zarodkowanie atermiczne oraz heterogeniczne na początku krystalizacji obserwowano przy wszystkich zastosowanych szybkościach chłodzenia, nawet przy bardzo powolnym chłodzeniu. Ten typ zarodkowania prowadzi do wyraźnego podwyższenia szybkości krystalizacji na początku procesu. W późniejszym homogenicznym zarodkowaniu termicznym, przejawia się efekt relaksacyjny, który wpływa na szybkość krystalizacji nieizotermicznej. W zakresie wysokich temperatur, leżących na prawej gałęzi krzywej kinetycznej, zjawiska relaksacji powodują obniżenie szybkości krystalizacji przy wzroście szybkości chłodzenia  $|\dot{T}|$ , zaś w niższych temperaturach, leżących na lewej gałęzi krzywej kinetycznej, prowadzą do przyspieszenia krystalizacji.

W pracy zaproponowano metodę wyznaczania stacjonarnej szybkości krystalizacji dla procesu termicznego oraz parametrów opisujących efekty czasowe. Wyznaczona stacjonarna szybkość krystalizacji jest zgodna z szybkością krystalizacji izotermicznej w zakresie wysokich temperatur. Przyjmując, że w analizowanych warunkach mechanizm atermiczny pojawia się wyłącznie na początku krystalizacji, wyznaczono czas relaksacji w zarodkowaniu termicznym.

Opracowana metoda może być stosowana do wyznaczania charakterystyk kinetycznych z eksperymentów prowadzonych w warunkach nieizotermicznych, przynajmniej w zakresie wyższych temperatur. Dane takie są niezbędne w procesie matematycznego modelowania procesów technologicznych.

W dalszych pracach prowadzonych w tym obszarze niezbędne wydaje się uwzględnienie w opisie kinetyki złożoności mechanizmów zarodkowania w procesie krystalizacji polimerów. Istotną wydaje się również próba uwzględnienia w analizie efektów czasowych krystalizacji dalszych wyrazów rozwinięcia wyrażenia na szybkość krystalizacji. Ponadto, uzyskane wyniki wskazują na potrzebę prób eksperymentalnych z wykorzystaniem polimerów wolno krystalizujących, co pozwoliłoby uniknąć procesów krystalizacji wtórnej, zachodzącej po wypełnieniu przestrzeni przez rosnące krystality.

## 5. LITERATURA

- [1] Volmer M., Weber A., "Keimbildung in Übersättigten Gebilden", *Z. Phys. Chem.*, **119**, 277 (1926)
- [2] Monasse B., Haudin J.M., "Thermal dependence of nucleation nad growth rate in polypropylene by non-isothermal calorimetry", *Colloid Polym.Sci.*, **264**, 117 (1986)
- [3] Palys L.H., Phillips P.J., "Microkinetics of crystallization in poly(ethylene terephthalate", *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, **18**, 829 (1980)
- [4] Fakirov S., Fisher E.W., Hoffman R., "Structure and properties of poly(ethylene terephthalate) crystallized by annealing in the highly oriented state", *Polymer*, **18**, 1311 (1977)
- [5] Hoffman J.D., "Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes", *J.Chem.Phys.*, **28** 1192 (1958)
- [6] Fisher J.C.: Hollomon J.H., Turnbull D., "Nucleation", *J.Appl. Phys.* **19**, 775 (1948)
- [7] Ziabicki A., "Generalized theory of nucleation kinetics. I. General formulations", *J.Chem.Phys.*, **48**, 4368 (1968)
- [8] Ziabicki A., "Generalized theory of nucleation kinetics. II. Athermal nucleation involving spherical clusters", *J.Chem.Phys.*, **48**, 4374 (1968)
- [9] Ziabicki A., "Teoria zarodkowania krystalizacji polimerów. Cz. I. Modyfikacje klasycznej teorii zarodkowania", *Polimery*, **45**, 520 (2000)
- [10] Turnbull D., Fisher J.C., "Rate of nucleation in condensed systems", *J.Chem.Phys.*, **17**, 71 (1949)
- [11] Williams M.L., Landel R. F., Ferry J.D., "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", *J.Amer.Chem.Soc.*, **77**, 3701 (1955)
- [12] Zeldowicz J.B., *Acta Physicochim. USSR*, **18**, 1 (1943)
- [13] Collins F.C., "Time lag in spontaneous nucleation due to non-steady state effects", *Z.Elektrochem.* **59**, 404 (1955)
- [14] Kashchiev D., "Solution of the basic kinetic equations in nucleation theory", *Surf. Sci.* **14**, 209 (1969)
- [15] Ziabicki A., "Theoretical analysis of oriented and non-isothermal crystallization. II. Extension of the Kolmogoroff-Avrami-Evans theory onto processes with variable rates and mechanisms", *Colloid Polym. Sci.* **252**, 433 (1974)
- [16] Turnbull D., "Kinetics of heterogeneous nucleation", *J.Chem.Phys.* **18**, 198 (1950)
- [17] Rabesiaka J., Kovacs A.J., "Isothermal crystallization kinetics of polyethylene. III. Influence of the sample preparation", *J.Appl.Phys.*, **32**, 2314, (1961)

- [18] Hoffman J.D., Weeks J.J., Murphy W.M., "Experimental and theoretical study of kinetics of bulk crystallization in poly(chlorotrifluoroethylene)", *J.Res.Nat.Bur.St.*, **63A**, 67 (1959)
- [19] Alfonso G.C., Ziabicki A., "Memory effects in isothermal crystallization. II. Isotactic polypropylene", *Colloid Polym.Sci.* **273**, 317 (1995)
- [20] Supaphol P., Spruiell J.E., "Crystalline memory effects in isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene", *J.Appl.Polym.Sci.* **75**, 337 (2000)
- [21] Chew S., Griffiths J.R., Stachurski Z.H., "The crystallization kinetics of polyethylene under isothermal and non-isothermal conditions", *Polymer* **30**, 874 (1989)
- [22] Chatterjee A.M., Price F.P., Newman S., "Heterogeneous nucleation of crystallization of high polymers from the melt. III. Nucleation kinetics and interfacial energies", *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.* **13**, 2391 (1975)
- [23] Cole J.H., Pierre L.E.St., "The role of interfacial energy in the heterogeneous nucleation of polyether crystallization", *J.Polym.Sci., Polymer Symposium* **63**, 205 (1978)
- [24] Hoffman J.D., Lauritzen J.I., "Crystallization of bulk polymers with chain folding: Theory of growth of lamellar spherulites", *J.Res.Nat.Bur.Stand.* **65A**, 297 (1961)
- [25] Mubarak Y., Harkin-Jones E.M.A., Martin P.J., Ahmad M., "Modeling of non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene", *Polymer*, **42**, 3171 (2001)
- [26] Hammami A., Spruiell J.E., Mehrotra A.K., "Quiescent nonisothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylenes", *Polym.Engn.Sci.*, **35**, 797 (1995)
- [27] Hwang J.C., Chen C.C., Chen H.L., Yang W.O., "Analysis of two-stage crystallization kinetics for poly(ethylene terephthalate) poly(ether imide) blends", *Polymer*, **38**, 4097 (1997)
- [28] Kolmogorov A.N., "O statistické processe kristalizacii v metalach", *Izvestija Akad. Nauk USSR, Ser. Math.*, **1**, 355 (1937)
- [29] Avrami M., "Kinetics of phase change. I. General theory", *J.Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939)
- [30] Avrami M., "Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei", *J.Phys.Chem.*, **8**, 212 (1940); "Granulation, phase change, and microstructure. III. Kinetics of phase change", *ibid*, **9**, 177 (1941)
- [31] Johnson W.A., Mehl R.F., "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth", *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engs.*, **135**, 416 (1939)
- [32] Evans U.R., "The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain size of metals", *Trans. Farady Soc.*, **41**, 365 (1945)
- [33] Göler V., Sachs F., Sachs G., "Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen", *Z.Phys.*, **77**, 281 (1932)
- [34] Muchova M., Lednický F., "Investigation of heterogeneous nucleation using the induction time of crystallization: 1. Theory of induction time", *Polymer*, **37**, 3031 (1996)
- [35] Wunderlich B., "Macromolecular Physics", vol.2, Academic Press. Ltd., New York, 1976

- [36] Imai M., Mori K., Mizukami T., Kaji K., Kanaya T., "Structural formation of poly(ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization. I. Ordered structure appearing before crystal nucleation", *Polymer*, **33**, 4451 (1992)
- [37] Ezquerro T.A., Lopez Cabarcos E., Hsiao B.S., Balta Calleja F.J., "Precursors of crystallization via density fluctuations in stiff-chain polymers", *Phys.Rev. E.*, **54**, 989 (1996)
- [38] Garcia M.C., Rueda D.R., Balta Calleja F.J., "Density fluctuations in glassy poly(ethylene terephthalate). Influence of the thermal treatment", *Polymer J.*, **31**, 806 (1999)
- [39] Terrill N.J., Fairclough P.A., Towns-Andrews E., Komanschek B.U., Young R.J., Ryan A.J., "Density fluctuations: the nucleation event in isotactic polypropylene crystallization", *Polymer*, **39**, 2381 (1998)
- [40] Ania F., Cagiao M.E., Balta Calleja F.J., "Density fluctuations as precursors of crystallization in a thermoplastic polyimide", *Polym. J.*, **31**, 735 (1999)
- [41] Lee C.H., Saito H., Inoue T., "Time-resolved light scattering studies on the early stage of crystallization in poly(ethylene terephthalate)", *Macromolecules*, **26**, 6566 (1993)
- [42] Kimura T., Ezure H., Tanaka S., Ito E., "In situ FTIR spectroscopic study on crystallization process of isotactic polystyrene", *J.Polym.Sci., Polym.Phys.*, **36**, 1227 (1998)
- [43] Matsuba G., Kaji K., Kanaya T., Imai M., "Conformational change and orientation fluctuations of isotactic polystyrene prior to crystallization", *Polym. J.*, **31**, 722 (1999)
- [44] Gauthier C., Chailau J.F., Chauchard J., "Use of viscoelastic analysis to study the isothermal crystallisation of amorphous polyethyleneterephthalate. Application to unidirectional composites with glass fibre", *Polym.Polym.Compos.*, **1**, 309A (1993)
- [45] Malek J., "The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses", *Thermochim. Acta*, **267**, 61 (1995)
- [46] Lu X.F., Hay J.N., "Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)", *Polymer*, **42**, 9423 (2001)
- [47] Tan S., Su A., Li W., Zhou E.: "New insight into the melting and crystallization behavior in semicrystalline poly(ethylene terphthalate)", *J.Polym.Sci., Polym. Phys.*, **38**, 53 (2000)
- [48] Hong S.M., Kim B.C., Kim K.U., Chung I.J., "Crystallization kinetics of poly(phenylene sulfide) containing a thermotropic liquid crystalline polyesteramide", *Polymer J.*, **24**, 727 (1992)
- [49] Morita K., Masuko T.: *Sen-i Gakkaishi*, **49**, 609 (1993)
- [50] Cebe P., Hong S.D., "Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone)", *Polymer*, **27**, 1183 (1986)
- [51] Mucha M., Marszałek J., Fidrych A., "Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler", *Polymer*, **41**, 4137 (2000)
- [52] Li Y., Zhu X., Yan D., "Isothermal nad nonisothermal crystallization kinetics of nylon 10 12", *Polym.Eng.Sci.*, **40**, 1989 (2000)



- [53] An Y., Dong L., Mo Z., Liu T., Feng Z., "Nonisothermal crystallization kinetics of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)", *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **36**, 1305 (1998)
- [54] Krüger P., "On the relation between non-isothermal and isothermal Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami crystallization kinetics", *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1549 (1993)
- [55] Price F.P., "A phenomenological theory of spherulite crystallization: Primary and secondary crystallization processes", *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 3079 (1965)
- [56] Verhoyen O., Dupret F., Legras R., "Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polyethylene terephthalate: Mathematical modeling and experimental measurements", *Polym. Engng. Sci.*, **38**, 1594 (1998)
- [57] Silvestre C., Cimmino S., D'Alma E., Di Lorenzo M.L., Di Pace E., "Crystallization of isotactic polypropylene natural terpene resins blends", *Polymer* **40**, 5119 (1999)
- [58] Srinivas S., Babu J.R., Riffle J.S., Wilkes G.L., "Kinetics of isothermal and nonisothermal crystallization of novel poly(arylene ether ether sulfide)s", *Polym. Engng. Sci.*, **37**, 497 (1997)
- [59] Jang G-S., Cho W-J., Ha Ch-S., "Crystallization behavior of polypropylene with or without sodium benzoate as a nucleating agent", *J. Polym. Sci.*, **39**, 1001 (2001)
- [60] Xiao J., Zhang H.L., Wan X.H., Zhang D., Zhou Q.F., Woo E.M., Turner S.R., "Crystallization kinetics of new copoly(ethylene terephthalate-imide)s", *Polymer*, **43**, 3683 (2002)
- [61] Ziabicki A., "Kinetics of polymer crystallization and molecular orientation in the course of fiber spinning", *Appl. Polym., Symposia*, **6**, 1 (1967)
- [62] Ziabicki A., "Przybliżona teoria nieizotermicznej krystalizacji polimerów", *Polimery*, **12**, 405 (1967)
- [63] Ziabicki A., "Theoretical analysis of oriented and non-isothermal crystallization. I. Phenomenological considerations. Isothermal crystallization accompanied by simultaneous orientation or disorientation", *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 207 (1974)
- [64] Nakamura K., Watanabe T., Katayama K., Amano T., "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1077 (1972)
- [65] Nakamura K., Katayama K., Amano T., "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic conditions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1031 (1973)
- [66] Patel R.M., Bheda J.H., Spruiell J.E., "Dynamics and structure development during high-speed melt spinning of nylon 6. II Mathematical modelling", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1671 (1991)
- [67] Cahn J. W., "Transformation kinetics during continuous cooling", *Acta Met.*, **4**, 572 (1956)
- [68] Ziabicki A., w "Fundamentals of Fiber Spinning", Wiley, New York, 1976, pp.112-114
- [69] Ozawa T., "Kinetics of non-isothermal crystallization", *Polymer*, **12**, 150 (1971)
- [70] Kamal M.R., Chu E., "Isothermal and nonisothermal crystallization of polyethylene", *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 27 (1983)

- [71] Velisaris C., Seferis J., "Crystallization of Poly(etheretherketone) (PEEK) matrices", *Polym.Eng.Sci.*, **26**, 1574 (1986)
- [72] Cebe P., "Application of the parallel Avrami model to crystallization of poly(ether ether ketone)", *Polym.Eng.Sci.*, **28**, 1192 (1988)
- [73] Dietz W., "Spherulitic growth in polymers", *Colloid Polym.Sci.*, **259**, 413 (1981)
- [74] Hillier I.H., "Modified Avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers", *J.Polym.Sci., Ser.A 3*, 3067 (1965)
- [75] Wasiak A., "Studies of kinetics of nonisothermal crystallization of i-polypropylene by wide-angle and small-angle scattering of x-ray synchrotron radiation", *J.Macromol.Sci. - Physics*, **B40**, 577 (2001)
- [76] Wasiak A., "Synchrotron radiation studies on non-isothermal crystallization of polymers. I. Steady-state crystallization rate of i-polypropylene", *HASYLAB Annual Report 1998 Part.I p.* 697-698
- [77] Qiu Z., Mo Z., Yu Y., Zhang H., Sheng S., Song C., "Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone ether ketone ketone)", *J.Appl.Polym.Sci.*, **77**, 2865 (2000)
- [78] Matsusita K., Sakka S., "Kinetic study of the crystallization of glass by differential scanning calorimetry", *Physics and Chemistry of Glasses*, **20**, 81 (1979)
- [79] Lopez-Alemayn P.L., Vazquez J., Villares P., Jimenez-Garay R., "A kinetic study on non-isothermal crystallization of the glassy alloy Sb<sub>0.16</sub>As<sub>0.43</sub>Se<sub>0.41</sub>", *J.Non-Cryst.Solids*, **274**, 249 (2000)
- [80] Lu K., Wang J.T., "Crystallization kinetics of nickel - phosphorus glass - activation energies for nucleation and growth of nuclei", *J.Mater.Sci.*, **23**, 3001 (1988)
- [81] Yoo D., Lee M.S., Shin Y., Moon T.S., "The effect of cyclic oligomer on the non-isothermal crystallization kinetics of polyethylene terephthalate", *J.Korean Fiber Soc.*, **31**, 211 (1994)
- [82] Lee S.W., Ree C.E., Park C.E., Jung Y.K., Park C.-S., Jin Y.S., Bae D.C., "Synthesis and non-isothermal crystallization behaviors of poly(ethylene isophthalate-co-terephthalate)s", *Polymer* **40**, 7137 (1999)
- [83] Nakamura S., Sasaki T., Funamoto J., Matsuzaki K., "Dynamic cooling and isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride) from the melt", *Makromol.Chem.*, **176**, 3471 (1975)
- [84] Lopez L.C., Wilkes G.L., "Non-isothermal crystallization kinetics of poly(p-phenylene sulphide)", *Polymer*, **30**, 882 (1989)
- [85] Supaphol P., "Nonisothermal bulk crystallization and subsequent melting behavior of syndiotactic polypropylenes: crystallization from the melt state", *J.Appl.Polym.Sci.*, **78**, 338 (2000)
- [86] Eder M., Włochowicz A., "Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene", *Polymer*, **24**, 1593 (1983)

- [87] Kozłowski W., "Kinetics of crystallization of polyamide 6 from the glassy state", *J.Polym.Sci., Polym.Symp.*, C **38**, 47 (1972)
- [88] Liu S.Y., Yu Y.N., Cui Y., Zhang H.F., Mo Z.S., "Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon-11", *J.Appl.Polym.Sci.*, **70**, 2371 (1998)
- [89] Wang G.M., Yan D., "Crystallization and melting of nylon 610", *Chin.J.Polym.Sci.*, **16**, 241 (1998)
- [90] Liu T.X., Mo Z.S., Wang S.E., Zhang H.F., "Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone)", *Polym.Eng.Sci.*, **37**, 568 (1997)
- [91] Qiu Z.B., Zhou H.W., Mo Z.S., Zhang H.F., Wu Z.W., "Nonisothermal cold crystallization kinetics of poly(aryl ether diphenyl ether ketone)", *Polymer J.*, **32**, 287 (2000)
- [92] Chiu F.-Ch., Peng Ch.-G., Fu Q., "Non-isothermal crystallization and multiple melting behavior of syndiotactic polystyrene - Pre-melting temperature effects", *Polym.Eng.Sci.*, **40**, 2397 (2000)
- [93] Zhao Y.H., Sheng J., Wang Y.Q., "Nonisothermal crystallization behavior of poly(butylene terephthalate)-poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate-co-sebacate) segmented copolyesters", *J.Appl.Polym.Sci.*, **87**, 1232 (2003)
- [94] Papageorgiou G.Z., Karayannidis G.P., "Crystallization and melting behaviour of poly(butylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)", *Polymer* **42**, 2637 (2001)
- [95] Collins G.L., Menczel J.D., "Thermal analysis of poly(phenylene sulfide). II. Nonisothermal crystallization", *Polym.Engn.Sci.*, **32**, 1270 (1992)
- [96] Addonizio M.L., Martuscelli E., Silvestre C., "Study of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) blends", *Polymer*, **28**, 183 (1987)
- [97] Caze C., Devaux E., Crespy A., Cavrot J.P., "A new method to determine the Avrami exponent by DSC studies of non-isothermal crystallization from the molten state", *Polymer*, **38**, 497 (1997)
- [98] Patel R., Spruiell J.E., "Crystallization kinetics during polymer processing - analysis of available approaches for process modeling", *Polym.Engn.Sci.*, **31**, 730 (1991)
- [99] Hieber C.A., "Correlations for the quiescent crystallization kinetics of isotactic polypropylene and poly(ethylene terephthalate)", *Polymer*, **36**, 1455 (1995)
- [100] Torre L., Maffezzoli A., Kenny J.M., "A macrokinetic approach to crystallization applied to a new thermoplastic polyimide (new TPI) as a model polymer", *J.Appl.Polym.Sci.*, **56**, 985 (1995)
- [101] Ding Z., Spruiell J.E., "Interpretation of the nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene using a power law nucleation rate function", *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, **35**, 1077 (1997)
- [102] Chan T.W., Isayev A.I., "Quiescent polymer crystallization: Modeling and measurements", *Polym.Engn.Sci.*, **34**, 461 (1994)

- [103] Sifleet W.L., Dinos N., Collier J.R., "Unsteady-state heat transfer in a crystallizing polymers", *Polym.Eng.Sci.*, **13**, 10 (1973)
- [104] Herrero C.H., Acosta J.L., "Effect of poly(epichlorhydrin) on the crystallization and compatibility behavior of poly(ethylene oxide)/poly(phosphazene) blends", *Polym.J.*, **26** (1994), 786; Cebe P., "Non-isothermal crystallization of poly(ether ether ketone) aromatic polymer composite", *Polym.Compos.*, **9**, 271 (1988)
- [105] Wang J., Yang X., Li G., Zhou E., "Isothermal and nonisothermal crystallization of poly(aryl ether ketone) with all-para phenylene linkage", *J.Appl.Polym.Sci.*, **82**, 3431 (2001)
- [106] Supaphol P., Spruiell J.E., "Non-isothermal bulk crystallization studies of high density polyethylene using light depolarizing microscopy", *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, **36**, 681 (1998)
- [107] Liu T, Mo Z., Zhang H, "Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone)", *J.Appl.Polym.Sci.*, **67**, 815 (1998)
- [108] Piórkowska E., Gałęski A., "Statistical description of spherulitic patterns", *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, **23**, 1723 (1985)
- [109] Chew S., Griffiths J.R., Stachurski Z.H., "The crystallization kinetics of polyethylene under isothermal and nonisothermal conditions", *Polymer*, **30**, 882 (1989)
- [110] Long Y., Shanks A., Stachurski Z.H., "Kinetics of polymer crystallisation", *Prog.Polym.Sci.*, **20** (1995)
- [111] Tai H., Chiu W., Chen L., Chu L., "Study on the crystallization kinetics of glass fiber-reinforced polypropylene", *J.Appl.Polym.Sci.*, **42**, 3111 (1991)
- [112] Piórkowska E., "Nonisothermal crystallization of polymers in samples of finite dimensions. 2. Description of spherulitic pattern formation", *Colloid Polym.Sci.*, **275**, 1046 (1997)
- [113] Billon N., Magnet C., Haudin J.M., Lefebvre D., "Transcrystallinity effects in thin polymer films. Experimental and theoretical approach", *Colloid Polym.Sci.*, **272**, 633 (1994)
- [114] Gutzow I., Kashchiev D., "Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses", Hench L.L., Freiman L.W. (Eds.), *Am.Ceram.Soc., Columbus, Ohio*, 1971
- [115] Dobрева A., Stoyanov A., Tzuparska S., Gutzow I., "Non-steady-state effects in the kinetics of crystallization of organic polymer glass-forming melts", *Thermochemica Acta*, **280/281**, 127 (1996)
- [116] Ziabicki A., "Crystallization of polymers in variable external conditions. I. General equations", *Colloid Polym.Sci.*, **274**, 209 (1996)
- [117] Ziabicki A., "Crystallization of polymers in variable external conditions. II. Effects of cooling in the absence of stress and orientation", *Colloid Polym.Sci.*, **274**, 705 (1996)
- [118] Ziabicki A., Sajkiewicz P., "Crystallization of polymers in variable external conditions. III. Experimental determination of kinetic characteristics", *Colloid & Polymer Sci.*, **276**, 680 (1998)

- [119] Wasiak A., "X-ray Diffraction and Calorimetric Studies on Polypropylene Crystallization in Non-isothermal Conditions", Proceedings of the 5th European Conference on Advanced Materials and Processes and Applications. EUROMAT'97, Maastricht 1997 v.2 p.2/31-34 (1997)
- [120] Piórkowska E., "Nonisothermal crystallization of polymers in samples of finite dimensions. 1. Background of the mathematical description of spherulitic pattern formation", *Colloid Polym.Sci.*, **275**, 1035 (1997)
- [121] Piórkowska E., "Nonisothermal crystallization of polymers. I. The background of the mathematical description of spherulitic pattern formation", *J.Phys.Chem.*, **99**, 14007 (1995)
- [122] Piórkowska E., "Nonisothermal crystallization of polymers. II. The mathematical description of spherulitic pattern formation", *J.Phys.Chem.*, **99**, 14016 (1995)
- [123] Piórkowska E., "Nonisothermal crystallization of polymers. III. The mathematical description of the final spherulitic pattern", *J.Phys.Chem.*, **99**, 14024 (1995)
- [124] Schneider W., Köppl A., Berger J., "Non-isothermal crystallization. crystallization of polymers", *International Polymer Processing*, **2**, 151 (1988)
- [125] Eder G., Janeschitz-Kriegl H., Liedauer S., "Crystallization processes in quiescent and moving polymer melts under heat transfer conditions", *Prog.Polym.Sci.*, **15**, 629, (1990)
- [126] Sajkiewicz P., "Steady-state process and time dependent effects in non-isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride)", *Polymer*, **40**, 1433 (1999)
- [127] Janeschitz - Kriegl H., Wippel H., Paulik Ch., Eder G., "Polymer crystallization dynamics, as reflected by differential scanning calorimetry. Part I: On the calibration of the apparatus", *Colloid Polym.Sci.*, **271**, 1107 (1993)
- [128] Eder G., Janeschitz - Kriegl H., w "Materials Science and Technology", vol. 18: "Processing of Polymers", Chap. 5 "Crystallization", Weinheim, Ed. Meijer H.E.H., VCH, 1997
- [129] Wasiak A., Sajkiewicz P., Woźniak A., "Effects of cooling rate on crystallinity of polypropylene and polyethylene terephthalate crystallized in non-isothermal conditions", *J.Polym.Sci.*, **37**, 2821 (1999)
- [130] Sajkiewicz P., "Time dependent effects in non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate)", *Proc. World Polymer Congress IUPAC Macro 2000, 38th Macromolecular IUPAC Symposium, Warszawa, 9 - 14 lipiec 2000, v.3, p. 969.*
- [131] Sajkiewicz P., "Kinetyka krystalizacji polimerów", *Polimery*, **46**, 764 (2001) - wersja angielska "Kinetics of crystallisation of polymers - A review", *Prog.Rubber Plast.Rec.Techn.*, **18**, 195 (2002)
- [132] Sajkiewicz P., "Transient and athermal effects in the crystallization of polymers. I. Isothermal crystallization", *Polym.Phys.Ed.*, **40**, 1835 (2002)
- [133] Sajkiewicz P., "Transient and athermal effects in crystallization of polymers. II. Non-isothermal crystallization", *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, **41**, 68 (2003)

- [134] Sajkiewicz P., "Crystallization behaviour of poly(vinylidene fluoride)", *European Polym. J.*, **35**, 1581 (1999)
- [135] Sajkiewicz P., Wasiak A., Gocłowski Z., "Phase transition during stretching of poly(vinylidene fluoride)", *European Polym. J.*, **35**, 423 (1999)
- [136] Sajkiewicz P., Carpaneto L., Wasiak A., "Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate)", *Polymer*, **42**, 5365 (2001)

## 6. Wykaz ważniejszych oznaczeń

- $A_1, A_2, \dots, A_n$  - współczynniki rozwinięcia wyrażenia na szybkość termicznej części krystalizacji  
 $A_{sph}$  - powierzchnia obrazu mikroskopowego pokryta przez sferolity  
 $A_{tot}$  - całkowite pole powierzchni poddanej obserwacji  
 $a^*, b^*, l^*$  - krytyczne wymiary zarodka (liniowe)  
 $B_1, B_2, \dots, B_n$  - współczynniki rozwinięcia wyrażenia na szybkość atermicznej części krystalizacji  
 $B_{ath}$  - parametr opisujący efekty atermiczne  
 $C$  - stała geometryczna zależna od kształtu agregatu  
 $D$  - szerokość połówkowa gaussowskiej funkcji  $K(T)$   
 $D_g$  - współczynnik kinetyczny wzrostu, wynikający z bariery energetycznej aktywacji dyfuzji elementów pojedynczych przez granicę faza macierzysta - agregat  
 $E(t)$  - średnia liczba (wartość oczekiwana) obiektów (agregatów) w każdym punkcie przestrzeni w chwili czasu  $t$   
 $\Delta F$  - potencjał termodynamiczny agregacji  
 $\Delta f$  - gęstość objętościowego potencjału agregacji  
 $\Delta F^*$  - krytyczny potencjał agregacji  
 $\Delta F_\eta$  - energia aktywacji transportu przez granicę faz  
 $G$  - kinetyczna zdolność do krystalizacji  
 $h$  - stała Plancka  
 $\Delta h$  - entalpia przemiany  
 $k$  - stała szybkości krystalizacji  
 $K$  - szybkość krystalizacji  
 $K_{th}$  - szybkość krystalizacji w procesie termicznym  
 $K_0$  - początkowa szybkość krystalizacji w aktualnych warunkach zewnętrznych  
 $K_{st}$  - stacjonarna szybkość krystalizacji  
 $K_{max}$  - maksymalna szybkość krystalizacji  
 $K_{1/2}$  - szybkość krystalizacji wyznaczona z połówkowego czasu krystalizacji izotermicznej  
 $m$  - wymiarowość wzrostu agregatu  
 $n$  - wykładnik Avramiego  
 $n_0$  - całkowita liczba cząstek (agregatów i pojedynczych elementów) ulegających agregacji  
 $N_0$  - liczba zarodków predeterminowanych  
 $n_z$  - liczba krystalizujących elementów w jednostkowej objętości fazy macierzystej  
 $\dot{N}$  - szybkość zarodkowania  
 $\dot{N}_{ath}$  - szybkość zarodkowania atermicznego  
 $\dot{N}_{th}$  - szybkość zarodkowania termicznego

- $\dot{N}_{th,st}$  - stacjonarna szybkość zarodkowania termicznego
- $P$  - nieliniowa miara krystaliczności
- $P_j$  - prawdopodobieństwo pokrycia danego punktu przestrzeni w czasie  $t$  przez  $j$  rosnących obiektów
- $R$  - promień sferolitu
- $\dot{R}$  - liniowa szybkość wzrostu kryształów
- $\Delta s$  - entropia przemiany
- $T$  - temperatura
- $T_g$  - temperatura zeszklenia
- $T_m$  - równowagowa temperatura topnienia
- $T_{max}$  - temperatura maksymalnej szybkości krystalizacji
- $\Delta T = T - T_m$  - przechłodzenie
- $\dot{T}$  - szybkość zmian temperatury
- $t$  - czas
- $t_i$  - czas indukcji
- $t_{1/2}$  - połówkowy czas krystalizacji
- $v$  - objętość agregatu krystalicznego
- $v^*$  - krytyczny wymiar (objętość) zarodka
- $v_o$  - objętość elementu fazy macierzystej
- $w(v, t)$  - funkcja rozkładu objętości  $v$  agregatów w chwili czasu  $t$
- $x$  - stopień krystaliczności
- $x_{MPI}$  - stopień pokrycia powierzchni próbki przez sferolity
- $\kappa(T)$  - parametr kinetyki krystalizacji w modelu Ozawy (związany z szybkością krystalizacji,  $K$ )
- $\nu$  - częstość aktywacji zarodków predeterminowanych
- $\sigma$  - gęstość energii powierzchni rozdziału (napięcie międzyfazowe)
- $\sigma_{ab}, \sigma_{bl}, \sigma_{al}$  - gęstości energii powierzchniowej odpowiednich ścian prostopadłościanu
- $\sigma_f$  - gęstość energii powierzchni heterogenicznego podłoża względem fazy macierzystej
- $\sigma_{fc}$  - gęstość energii powierzchni rozdziału heterogenicznego podłoża i fazy krystalicznej
- $\tau$  - czas relaksacji
- $\xi$  - zredukowana zmienna czasowa związana z czasem relaksacji