

Andrzej Wasiak

RENTGENOGRAFICZNE BADANIA
NIEIZOTERMICZNEJ
KRYSTALIZACJI POLIPROPYLENU

(Praca habilitacyjna)
12/99



W A R S Z A W A 1 9 9 9

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 29 września 1999 r.

recenzent - Prof. dr hab. Ryszard Płowiec



56525

001/1/1

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI PAN
BIBLIOTEKA
02-106 Warszawa, ul. Pawińskiego 5B
Tel. 22-826-74-10



Praca habilitacyjna

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 100 egz. Ark. wyd. 7.65 Ark. druk. 9.55

Oddano do drukarni w październiku 1999r.

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

Andrzej Wasiak
Pracownia Fizyki Polimerów

RENTGENOGRAFICZNE BADANIA NIEIZOTERMICZNEJ KRYSTALIZACJI POLIPROPYLENU

1. Streszczenie

Kryształizacja jest jednym z najważniejszych procesów kształtujących strukturę i własności materiałów polimerowych oraz gotowych wyrobów z tworzyw sztucznych.

Poznanie mechanizmu procesu kryształizacji, a także specyfiki jej przebiegu w warunkach odpowiadających warunkom procesu przetwórstwa jest zasadniczym krokiem w kierunku umożliwienia racjonalnego przewidywania struktury i własności materiału oraz matematycznego modelowania procesów przetwórstwa.

Obecna praca poświęcona jest, opartej na pracach własnych autora oraz dostępnej literaturze, analizie wpływu szybkości zmian temperatury na przebieg procesu kryształizacji polimerów w warunkach nieizotermicznych.

W obecnej pracy, dzięki wykorzystaniu unikalnej techniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego pochodzącego ze źródła synchrotronowego (HASYLAB DESY w Hamburgu), autor uzyskał możliwość śledzenia rozwoju struktury w czasie jej powstawania na podstawie zjawisk fizycznych

bezpośrednio związanych ze strukturą kryształu. Na podstawie tych wyników dokonano analizy kinetyki krystalizacji. W celu matematycznego opisanie kinetyki nieizotermicznej krystalizacji użyto kilku modeli zaproponowanych w literaturze, ze szczególnym uwzględnieniem nowego uogólnionego modelu opracowanego przez Ziabickiego. W pracy po raz pierwszy autor wyznaczył niektóre charakterystyki modelowe w oparciu o bezpośrednie dane strukturalne. Wykazano, że szybkość krystalizacji w procesie nieizotermicznym jest nie tylko funkcją temperatury, lecz również szybkości zmian temperatury w próbce. Zbadano również relację pomiędzy szybkościami krystalizacji obserwowanymi w procesach izotermicznych i nieizotermicznych.

Zastosowanie technik rozpraszania pod małymi kątami, równoległe z dyfrakcją w zakresie szerokich kątów umożliwiło autorowi wgląd nie tylko w kształtowanie się kryształów, ale również w poznanie niektórych mechanizmów kształtowania się morfologii materiału. Wykazano więc, że w przeciwieństwie do procesu izotermicznego, długi okres powtarzalności w procesie nieizotermicznym ulega zmianom w czasie, które sugerują powstanie początkowo struktury lamelarnej o dużych odległościach pomiędzy periodycznie ułożonymi kryształami. W odstępy pomiędzy kryształami powstałymi w pierwszej kolejności, w późniejszym czasie procesu, wbudowują się następne kryształy. Badania rentgenograficzne uzupełniono obserwacjami mikroskopowymi w świetle widzialnym, dokonanymi w warunkach liniowego studzenia polimeru.

Własne badania doświadczalne autora uzupełniono przeglądem literatury dającym wgląd w aktualny stan badań w dziedzinie krystalizacji nieizotermicznej. Wyniki badań pozwoliły na ustosunkowanie się do stosowalności niektórych modeli teoretycznych do opisu procesu krystalizacji w warunkach nieizotermicznych.

2. Spis treści

	Str.
1. Streszczenie	3
2. Spis treści	5
3. Wstęp	7
4. Metodyka badania krystalizacji polimerów	
4.1. <i>Metody klasyczne</i>	10
4.2. <i>Pomiary synchrotronowe</i>	13
5. Przegląd badań krystalizacji izotermicznej	21
5.1. <i>Nukleacja</i>	22
5.2. <i>Wzrost kryształów</i>	30
5.3. <i>Kinetyka przemiany fazowej</i>	33
6. Przegląd badań krystalizacji nieizotermicznej	45
6.1. <i>Teoretyczne modele krystalizacji nieizotermicznej</i>	47
6.2. <i>Badania doświadczalne</i>	68
7. Badania krystalizacji polipropylenu	78
7.1. <i>Wnioski wynikające z przeglądu literatury</i>	78
7.2. <i>Cel podjętych badań</i>	81
7.3. <i>Materiał</i>	81
7.4. <i>Krystalizacja izotermiczna</i>	82
7.4.1. <i>Dyfrakcyjne badania synchrotronowe</i>	82
7.4.2. <i>Badania mikroskopowe</i>	90
7.5. <i>Krystalizacja nieizotermiczna</i>	91
7.5.1. <i>Dyfrakcyjne badania synchrotronowe</i>	91
7.5.2. <i>Badania kształtowania się morfologii polimeru na podstawie SAXS</i>	116
7.5.2. <i>Badania mikroskopowe</i>	124
8. Podsumowanie	130
9. Literatura	138
10. Uzupełnienie	
10.1. <i>Korekcja intensywności promieniowania rentgenowskiego rozproszonego w zakresie WAXS</i>	141
10.1.1. <i>Czynnik absorpcyjny</i>	142
10.1.2. <i>Czynnik polaryzacyjny</i>	145
10.1.3. <i>Czynnik temperaturowy</i>	147

Pragnę wyrazić podziękowanie Radzie Programowej i Dyrekcji HASYLAB DESY w Hamburgu za przyjęcie do realizacji moich projektów badawczych: I-95-091 i II-97-03, co umożliwiło mi wykonanie badań stanowiących podstawę tej pracy

Autor

Praca była częściowo finansowana przez
Komitet Badań Naukowych grant T08E.042.15

3. Wstęp

Większość polimerów jest zdolna do krystalizacji pomimo ich złożonej struktury molekularnej. Obecność kryształów w materiałach polimerowych odgrywa istotną rolę w kształtowaniu ich właściwości. W literaturze pojawiają się liczne publikacje, dotyczące różnych aspektów krystalizacji polimerów. Opublikowano również kilka książek np. [1-4] i artykułów przeglądowych dotyczących krystalizacji polimerów [5, 7].

Krystalizacja polimerów w pewnych aspektach przebiega inaczej, niż krystalizacja substancji niskocząsteczkowych. Główne cechy charakteryzujące proces krystalizacji w polimerach zestawiono poniżej:

1. proces krystalizacji odbywa się w szerokim zakresie temperatur, nie tylko w pobliżu temperatury topnienia. Jego szybkość jest raczej nieduża i jest kontrolowana zarówno przez czynniki termodynamiczne (siła napędowa związana z przechłodzeniem) jak i transport makrocząsteczek pomiędzy fazami
2. obserwowane są charakterystyczne formy morfologiczne:
 - kryształy lamelarne charakteryzujące się strukturą o sfałdowanych łańcuchach, gdy krystalizacja odbywa się w roztworze
 - sferolity, (będące radialnymi agregatami pakietów kryształów lamelarnych, w których lamele ułożone są naprzemiennie z warstwami fazy amorficznej)
 - kryształy o wyprostowanych łańcuchach, gdy krystalizacja odbywa się pod działaniem pól zewnętrznych (np. pod wysokimi ciśnieniami, pod naprężeniem.)
3. symetria komórki charakterystycznej kryształu polimerowego jest zazwyczaj niska. Większość polimerów krystalizuje w układach trójskośnym i jednoskośnym. Wyższa symetria, głównie

heksagonalna, spotykana jest jedynie w szczególnych wypadkach. Występuje wiele form polimorficznych tego samego materiału.

4. struktura wytworzona w materiale na skutek krystalizacji jest głównie zależna od czynników kinetycznych, ze względu na to, iż proces przemiany fazowej praktycznie nigdy nie osiąga stanu równowagi, lecz ulega kinetycznemu zamrożeniu. Konsekwencją tego jest współistnienie fazy krystalicznej z obszarami amorficznymi. Również częstym zjawiskiem jest współistnienie form polimorficznych.
5. stopień krystaliczności, określony jako objętościowy (lub wagowy) ułamek fazy krystalicznej, jest zależny od warunków krystalizacji i stanowi ważną charakterystykę struktury polimeru.

Klasyczne badania procesów krystalizacji polimerów były prowadzone przy przyjęciu wyidealizowanego założenia, że po stopieniu w odpowiednio wysokiej temperaturze, materiał może być gwałtownie ochłodzony do temperatury, T_C , w której zachodzi krystalizacja [1-3]. Milcząco zakładano przy tym, że to wstępne chłodzenie nie wywiera żadnego wpływu na przebieg procesu badanego w T_C .

W ostatnich latach pojawiło się szereg publikacji dotyczących krystalizacji w warunkach nieizotermicznych. Część z nich dotyczy teoretycznej analizy [8-16, 20-24, 27-32,] oraz matematycznego modelowania tych procesów, podczas gdy inne dotyczą badań doświadczalnych [17-25].

Istnieje wiele powodów uzasadniających wzrost zainteresowania tego typu badaniami. Z jednej strony, niektóre przyrządy i metody doświadczalne, np. różnicowa kalorymetria dynamiczna (DSC), są wyjątkowo dobrze dostosowane do badania przemian zachodzących podczas ciągłej zmiany temperatury. Z drugiej strony próby zrozumienia procesów krystalizacji zachodzących w realnych warunkach procesów przetwórstwa polimerów

wskazują, że techniki nieizotermiczne są bardziej realistyczne i bliższe rzeczywistej sytuacji.

Dzieje się tak dlatego, że współczesny przemysł dąży do zwiększenia wydajności procesów technologicznych. Powoduje to tendencję do zwiększania szybkości chłodzenia polimeru w procesach technologicznych polegających na formowaniu struktury ze stanu stopionego. Chwili obecnej w procesach tych uzyskuje się już ogromne szybkości stygnięcia np. w bardzo powolnym procesie formowania butelek z wydajnością 2000 szt/godz. - szybkość stygnięcia dochodzi do 100K/s, zaś w procesach formowania włókien, prowadzonych już z wydajnością rzędu 9000 m/min, szybkość stygnięcia sięga 10^5 K/s. W każdym z tych procesów krystalizacja odgrywa zasadniczą rolę w kształtowaniu własności produktu.

Mimo istnienia kilku koncepcji teoretycznych i rosnącego zainteresowania zjawiskami krystalizacji nieizotermicznej, w dotychczasowych badaniach doświadczalnych nie podjęto prób oceny stosowności poszczególnych modeli teoretycznych. Istniejące prace doświadczalne również niezwykle rzadko doprowadzają badania do stanu umożliwiającego wyznaczenie charakterystyk materiałowych, z których można byłoby korzystać np. przy matematycznym modelowaniu zachowania się materiału w procesach technologicznych.

Analiza zjawisk zachodzących podczas procesów krystalizacji przebiegających w realnych warunkach zewnętrznych nasuwa szereg problemów i pytań, wymagających rozstrzygnięcia:

1. czy możliwe jest opisanie procesu krystalizacji zachodzącego w warunkach nieizotermicznych wyłącznie w oparciu o charakterystyki materiałowe wyznaczone w procesach izotermicznych. Innymi słowy,

czy eksperyment izotermiczny może dostarczyć wystarczające informacje dla opisu procesów nieizotermicznych?

2. jakie charakterystyki materiałowe mogą być wyznaczone z eksperymentu nieizotermicznego, czy są one zgodne z wynikami pomiarów izotermicznych, i w związku z tym, czy eksperyment nieizotermiczny może zastąpić pomiary izotermiczne w badaniach podstawowych charakterystyk procesów krystalizacji ?
3. jak kształtuje się struktura materiału podczas krystalizacji w warunkach nieizotermicznych?
4. jak przebiega krystalizacja w przypadku współistnienia różnych form krystalograficznych.

Celem obecnej pracy jest próba odpowiedzi na niektóre pytania w oparciu o wyniki badań autora oraz dokonanie analizy istniejącej wiedzy .

4. Metodyka badania krystalizacji polimerów

4.1. Metody klasyczne

Badania procesu krystalizacji mają już długą historię. Zazwyczaj pomiary prowadzono w warunkach izotermicznych, koncentrując się na dwóch aspektach:

1. Powstawanie (nukleację) i wzrost sferolitów - wówczas badania dotyczą gęstości nukleacji, szybkości wzrostu sferolitów, a także ich struktury i właściwości (szczególnie optycznych)

W takim przypadku postęp przemiany jest zazwyczaj śledzony za pomocą polaryzacyjnego mikroskopu optycznego np. [33], lub czasem mikroskopu elektronowego. Pomiar polega na zliczaniu w funkcji czasu liczby powstających sferolitów, widocznych w polu widzenia mikroskopu oraz na bezpośrednim mierzeniu średnicy sferolitu, co pozwala na wyznaczenie z szeregu kolejnych pomiarów szybkości wzrostu takiego obiektu. W laboratorium autora pomiarów takich dokonuje się przy użyciu mikroskopu polaryzacyjno interferencyjnego, zaopatrzonego w cyfrową kamerę TV. Kamera sprzężona jest z układem rejestracji, składającym się z magnetowidu oraz komputera. Zapis analogowy na magnetowidzie stosowany jest w przypadku szybkich procesów, przy których trudno nadażyć z rejestracją obrazu w pamięci komputera. W takim przypadku odczytu do pamięci komputera dokonuje się później, podczas odtwarzania zapisu dokonanego na taśmie.

Wprowadzenie w ostatnich czasach, metod cyfrowej analizy obrazu [34] do interpretacji obrazów uzyskiwanych z mikroskopu optycznego, bądź elektronowego otworzyło nowe

możliwości ilościowego opisu doświadczalnie obserwowanej morfologii. W niektórych przypadkach do charakteryzowania zmian struktury sferolitycznej stosowano również rozproszenie światła pod małymi kątami [35-39]

2. Kinetykę przemiany rozumianą, jako badanie objętościowej szybkości konwersji fazy bezpostaciowej (ciekłej) w fazę krystaliczną.

W badaniach takich stosuje się szereg metod, takich jak dylatometria [1, 40], w której postęp przemiany charakteryzuje się poprzez względną zmianę mierzonej wielkości.

Wyznacza się więc masowy stopień przemiany (krystaliczności) wyrażony jako

$$x_m(t) = \frac{\rho(t) - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (4.1)$$

gdzie v_a i v_c są odpowiednio objętościami właściwymi faz ciekłej (amorficznej) i krystalicznej,

lub objętościowy stopień krystaliczności wyrażony jako

$$x_v(t) = \frac{v(t) - v_a}{v_c - v_a} \quad (4.2)$$

gdzie ρ_a i ρ_c są odpowiednio gęstościami faz ciekłej i krystalicznej.

Podobnie postępuje się w metodach takich jak spektroskopia w podczerwieni np. [41], oraz depolaryzacja światła [42,43]. W

każdym ze wspomnianych przypadków wykorzystuje się względną miarę mierzonej intensywności, proporcjonalną do stopnia konwersji fazy ciekłej w krystaliczną.

Do charakteryzowania struktury końcowych próbek niejednokrotnie stosowano rozproszenie promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami [44] i dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego [45-47], obserwowaną pod dużymi kątami.

Często jest również stosowana dynamiczna kalorymetria różnicowa (DSC) [40, 48], wykorzystywania zarówno do badań izotermicznych, jak i do badań nieizotermicznych

Poważnym ograniczeniem, szczególnie w badaniach kinetyki szybkich przemian jest czas trwania pojedynczego pomiaru, który w wielu przypadkach sprawiał, iż dostępne pomiarowi były jedynie takie obszary temperatur, w których krystalizacja zachodziła powoli. Konieczność znajomości szybkości przemiany w szerokim zakresie temperatur, ważna zarówno ze względów poznawczych, jak i praktycznych powoduje stałe poszukiwania w dziedzinie szybkich metod rejestracji stopnia konwersji czy też obrazów mikroskopowych.

Długotrwałość pojedynczego pomiaru stanowiła dotychczas bardzo istotne ograniczenie dla możliwości bezpośredniego śledzenia zmian struktury w procesach krystalizacji przy użyciu metod dyfrakcji czy rozproszenia promieniowania rentgenowskiego. W ostatnich latach rozwój techniki synchrotronowej w połączeniu z powstaniem szybkich, pozycyjnie czułych detektorów promieniowania umożliwił prowadzenie badań polegających na obserwowaniu w czasie rzeczywistym zmian krzywej rozkładu rozproszenia promieniowania rentgenowskiego. Metody te zastosowano również do badania krystalizacji polimerów. Dotychczasowe badania prowadzone były głównie w warunkach izotermicznych [49,50], jedynie Koberstein i Russell [49] podjęli

udaną próbę wykonania pomiarów niskokątowego rozpraszania rentgenowskiego w połączeniu z pomiarem kalorymetrycznym DSC.

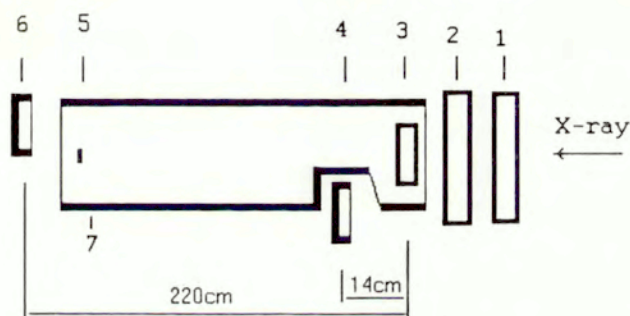
4.2. *Pomiary synchrotronowe*

W obecnej pracy podjęto badania krystalizacji polimeru w warunkach nieizotermicznych oraz w ograniczonym zakresie izotermicznych przy równoczesnej rejestracji rozproszenia niskokątowego i szerokokątowego.

Większość badań autora oparto na wynikach pomiarów intensywności dyfrakcji bądź rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pochodzącego ze źródła synchrotronowego A2 przy pierścieniu akumulacyjnym DORIS w laboratorium HASYLAB DESY w Hamburgu. Stosowano przy tym pomiary w zakresie szerokokątowym, wrażliwym na uporządkowanie molekuł w sieć przestrzenną kryształu (odległości międzyatomowe rzędu 0,1 nm), oraz w zakresie nisko-kątowym, w którym uwidaczniają się obiekty, bądź fluktuacje gęstości elektronowej o rozmiarach rzędu od kilkunastu do kilkudziesięciu nm, odpowiadającym grubości lameli i periodowi powtarzalności w pakiecie.

Źródło synchrotronowe pozwala na wyodrębnienie wiązki promieniowania rentgenowskiego o długości fali 0,15nm, charakteryzującej się bardzo dużą intensywnością. Przy zastosowaniu szybkich, pozycyjnie czułych detektorów promieniowania umożliwia to równoczesny zapis pewnego zakresu kątowego rozkładu intensywności rozproszonego promieniowania w ciągu krótkiego, sekundowego, czasu akumulacji. Możliwość zautomatyzowanego powtarzania takiego pomiaru w krótkich odstępach czasu zapewnia akwizycję danych wystarczających do określenia kinetyki przemiany (przynajmniej w zakresie niezbyt wielkich szybkości przemiany fazowej). Rys. 4.1. przedstawia schemat dyfraktometru użytego do badań. Podstawowym elementem konstrukcji dyfraktometru jest rura metalowa średnicy ok. 20 cm i długości 250 cm , w

której zamontowane są (bądź z którą połączone są) pozostałe elementy urządzenia. We wnętrzu rury wytwarza się próżnię. Końce rury zamknięte są oknami wykonanymi z materiału przezroczystego dla promieniowania. Wewnątrz znajduje się sterowany komputerem piec z uchwytem na próbkę, którą umieszcza się w szczelnej koszulce aluminiowej. W pobliżu pieca na boku rury wykonane jest wycięcie pozwalające na umieszczenie detektora pozycyjnie czułego rejestrującego promieniowanie rozproszone pod dużymi kątami (WAXS). Drugi detektor, umieszczony na końcu rury, rejestruje promieniowanie rozproszone pod małymi kątami (SAXS).



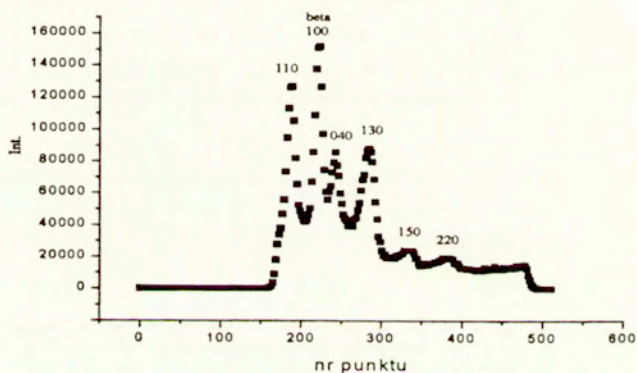
Rys. 4.1. Schemat układu roboczego dyfraktometru A2 w HASYLAB zastosowanego do badań krystalizacji. 1 - komora jonizacyjna, 2 - układ szczelin kolimujących, 3 - piec, 4 - detektor pozycyjnie czuły do rejestracji WAXS, 5 - chwytka wiązki pierwotnej promieniowania, 6 - detektor do rejestracji SAXS, 7 - rura próżniowa.

Monochromatyczna wiązka promieniowania wchodzi do rury poprzez komorę jonizacyjną monitorującą intensywność promieniowania padającego na próbkę i wykorzystywaną jako odniesienie przy pomiarach intensywności

promieniowania ugiętego. Następnie wiązka przechodzi przez układ nastawnych szczelin kolimujących.

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w zakresie szerokokątowym pozwala, obok pomiaru stopnia konwersji, na odróżnienie modyfikacji krystalograficznych oraz wielkości i doskonałości krystalitów.

Na Rys. 4.2. pokazano przykładowy, zmierzony przez autora, rozkład intensywności promieniowania rozproszonego przez próbkę częściowo krystalicznego polipropylenu. Na wykresie zaznaczono wskaźniki Millera płaszczyzn krystalograficznych dla formy α , od których pochodzą wskazane linie dyfrakcyjne, oraz linię pochodzącą od płaszczyzny (100) formy β



Rys.4.2. Rozkład intensywności WAXS promieniowania rentgenowskiego rozproszonego przez próbkę częściowo krystalicznego polipropylenu uzyskany z detektora pozycyjnie czułego.

Minimalny czas akumulacji potrzebny do zarejestrowania krzywej rozkładu rozproszonego promieniowania wynosił 10s. W czasie trwania krystalizacji rejestrowano 128 rozkładów intensywności obrazujących strukturę próbki w kolejnych chwilach zachodzenia procesu.

W celu ilościowego scharakteryzowania zawartości poszczególnych faz w próbce autor wyliczał następujące wartości:

$$C_{\alpha} = (I_{\alpha130} + I_{\alpha040})/I_a$$

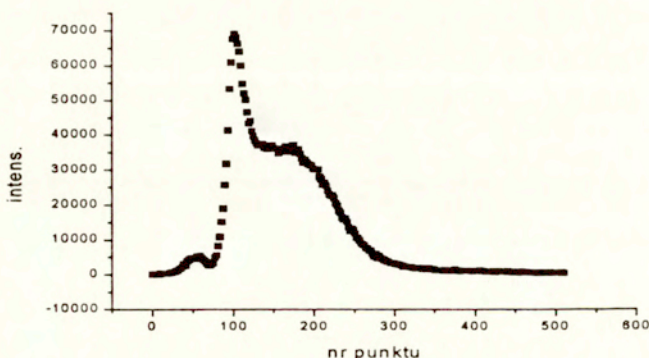
$$C_{\beta} = I_{\beta100}/I_a$$

$$C_{TOT} = (I_{\alpha130} + I_{\alpha040} + I_{\beta100})/I_a \quad (4.3)$$

gdzie I_a - jest całkową intensywnością halo amorficznego otrzymanego ze stopionej próbki.

Poprawne wyznaczenie zawartości faz wymaga zastosowania szeregu współczynników korekcyjnych do intensywności poszczególnych linii dyfrakcyjnych. Sposób ich wyliczenia oraz wartości zostały przedstawione w Uzupełnieniu.

Równolegle mierzony rozkład intensywności promieniowania rozproszonego pod małymi kątami (SAXS) dostarcza informacji o niejednorodnościach struktury materiału o nieco większej skali wymiaru. Przykładowy rozkład intensywności SAXS pokazano na Rys. 4.3.



Rys. 4.3. Rozkład intensywności SAXS otrzymany z częściowo krystalicznej próbki polipropylenu.

Położenie lokalnego maksimum obserwowanego na zboczach krzywej zależy od długości tzw. długiego okresu powtarzalności wytworzonego w strukturze polimeru przez nakładające się naprzemiennie kryształy i warstwy amorficzne. Intensywność tego refleksu zależy od różnicy gęstości elektronowych występujących obok siebie faz (w tym przypadku amorficznej i krystalicznej) oraz ich zawartości. Ścisłe, wielkość zwana inwariantem rozproszenia [51], zdefiniowana jako

$$Q = \int_0^{\infty} I(h) h^2 dh \quad (4.4)$$

gdzie
$$h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

λ - długość fali zastosowanego promieniowania, ϑ - kąt rozproszenia,

może być wyrażona poprzez parametry strukturalne jako

$$Q = K\varphi_c(1 - \varphi_c)(\rho_c - \rho_a)^2 \quad (4.5)$$

gdzie: φ_c - ułamek objętościowy fazy krystalicznej,

ρ_c i ρ_a - odpowiednio gęstość elektronowa faz krystalicznej i amorficznej.

W obecnej pracy autor ograniczył się do analizy zachowania maksymalnej intensywności refleksu SAXS, która jakościowo zmienia się w taki sam sposób jak Q oraz analizy zachowania długiego periodu powtarzalności, L , wyliczanego [46] na podstawie kąтового położenia maksimum intensywności refleksu SAXS

$$L = \frac{\lambda}{\varepsilon} \quad (4.6)$$

gdzie λ - długość fali promieniowania,

$\varepsilon = 2\vartheta$ - kąt rozproszenia wyrażony w radianach.

Wzór powyższy jest słuszny dla zakresu małych kątów, dla których spełniona jest zależność:

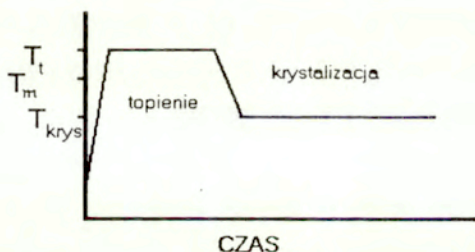
$$\varepsilon \cong tg\varepsilon \cong \sin \varepsilon$$

Zastosowane przez autora metody rentgenograficzne są bardzo pracochłonne, szczególnie na etapie interpretacji wyników, oraz wymagają bardzo drogiej aparatury. Zaletą ich jest, że dostarczają informacji bezpośrednio, fizycznie związanych ze strukturą próbki.

W przeciwieństwie do tych, wiele innych metod stosowanych do badania przebiegu krystalizacji polimerów, np. kalorymetria DSC, dylatometria, depolaryzacja światła, polega na pomiarze wielkości fizycznej, na którą oprócz zawartości fazy krystalicznej wpływa cały szereg innych czynników (np. doskonałość krystalitów). W związku z tym wartość uzyskanej informacji może być przedmiotem dyskusji. Zaletą tych metod jest jednak znacznie mniejsza pracochłonność niż w metodach rentgenograficznych, a także na ogół krótsze charakterystyki czasowe pomiaru, co umożliwia badania przy większych szybkościach przemiany.

5. Krystalizacja izotermiczna.

Doświadczalne badania krystalizacji izotermicznej prowadzone są zwykle w próbkach o małych rozmiarach, a głównie w cienkich foliach. Badaną próbkę poddaje się wstępnemu stopieniu i przez pewien czas utrzymuje w temperaturze T_t , wyższej od temperatury topnienia T_m , a następnie ochładza do żądanej temperatury krystalizacji, wytrzymując w niej wystarczająco długo dla zaobserwowania przebiegu procesu. Schemat zmian temperatury w takim procesie przedstawiony jest na Rys. 5.1. Oczywiście termin "krystalizacja izotermiczna" odnosi się tylko do ostatniego odcinka historii temperatur, w którym zachodzi krystalizacja.



Rys. 5.1. Schemat zmian temperatury w procesie krystalizacji izotermicznej

Przebieg krystalizacji rozpatruje się zwykle jako superpozycję dwu procesów: zarodkowania czyli nukleacji oraz wzrostu kryształów. Często kolejnym stadium jest jeszcze proces wtórnej krystalizacji polegający na doskonaleniu struktur powstałych pierwszym etapie (krystalizacji pierwotnej).

5.1. Nukleacja

Nukleacja, czyli zarodkowanie, jest to formowanie stabilnych agregatów (zarodków) zdolnych do spontanicznego wzrostu w aktualnie panujących warunkach zewnętrznych. Znane są trzy mechanizmy odpowiedzialne za pojawianie się zarodków krystalizacji w układzie:

1. zarodki tworzą się spontanicznie z fluktuacji termicznych, którym zdarzyło się przekroczyć pewien, charakterystyczny dla warunków zewnętrznych, wymiar krytyczny (mamy wówczas do czynienia z nukleacją termiczną, sporadyczną, bądź homogeniczną).
2. zarodki istnieją w układzie jako cząstki stałe (bądź stałe w określonych warunkach zewnętrznych np. obca substancja topiąca się w pobliżu temperatury topnienia polimeru i ulegająca zestaleniu wcześniej niż polimer) - Nukleacja heterogeniczna.
3. zarodki są formowane, podobnie jak w pierwszym przypadku, z fluktuacji termicznych, lecz ich pojawienie się wynika ze zmiany temperatury układu - nukleacja atermiczna.

Podana wyżej klasyfikacja, oparta na pracach Ziabickiego [61, 62] różni się nieco od klasyfikacji dokonywanej przez innych autorów, np. Piórkowska i Gałęski [63] podają klasyfikację wg zależności szybkości nukleacji, $F(t)$ od czasu, wyróżniając:

1. nukleację atermiczną: $F(t) = D\delta(t)$
2. nukleację termiczną: $F(t) = B$
3. nukleację mieszaną: $F(T) = D\delta(t)+B$

gdzie D i B są stałymi, a $\delta(t)$ - deltą Diraca.

Przyjęta w tej pracy nomenklatura Ziabickiego sięga do źródeł występowania poszczególnych efektów i ponadto jest wygodna przy dalszych rozważaniach dotyczących krystalizacji w warunkach nieizotermicznych.

Rozważania termodynamiczne [1] prowadzą do następującego wyrażenia na nadmiar energii swobodnej ΔF związanej z wytworzeniem sferycznego agregatu nowej fazy o promieniu, r , zanurzonego w kontinuum starej fazy

$$\Delta F = 4\pi\sigma r^2 - 4\pi\varphi r^3 / 3 \quad (5.1)$$

gdzie σ jest napięciem powierzchniowym,
a φ - objętościową energią swobodną.

Pierwszy człon w równaniu (5.1) odpowiada energii swobodnej związanej z tworzeniem powierzchni agregatu, podczas gdy drugi związany jest z objętościowym udziałem energii swobodnej i zależy od objętości agregatu. Zgodnie z wynikiem Hoffmana [64] objętościowa energia swobodna może być wyrażona jako

$$\varphi = \Delta h T_c \Delta T / T_m^2 \quad (5.2)$$

gdzie Δh jest ciepłem przemiany na jednostkę objętości, T_m - równowagową temperaturą topnienia, T_c - temperaturą krystalizacji, a $\Delta T = (T_m - T_c)$ jest przechłodzeniem.

Równanie (5.1) prowadzi do wniosku, że ΔF wykazuje maksimum przy pewnej wartości r^* , określanej jako krytyczny promień sferycznego zarodka

$$r^*(T) = \frac{2\sigma T_m^2}{\Delta h T_c \Delta T} \quad (5.3)$$

Wartość maksymalna nadmiarowej energii swobodnej jest z kolei wyrażona jako

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^4}{3(\Delta h T_c \Delta T)^2} \quad (5.4)$$

Agregaty o promieniu mniejszym od promienia krytycznego r^* wykazują wzrost energii swobodnej ze wzrostem promienia. Natomiast wzrostowi agregatów o promieniu większym niż r^* towarzyszy spadek energii swobodnej. W związku z powyższym agregaty o promieniu mniejszym od r^* są niestabilne i wykazują tendencję do rozpadu (dysocjacji), zaś agregaty o promieniu większym od r^* mogą spontanicznie rosnąć.

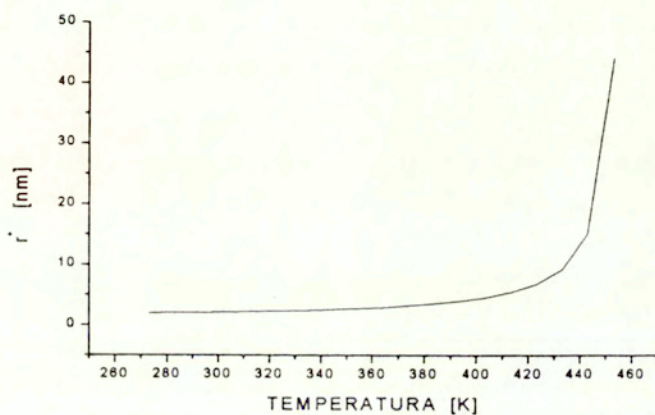
W przypadku zarodka sferycznego wartość ΔF^* jest określona przez równanie (5.4). W przypadku krystalizacji polimerów [2, 3] najczęściej stosowana jest następująca zależność odpowiadająca cylindrycznemu kształtowi zarodka

$$\Delta F_{cyl}^* = 8\pi\sigma_e\sigma^2 T_m^2 / (\Delta h \Delta T)^2 \quad (5.6)$$

gdzie σ_e i σ są odpowiednio napięciami powierzchniowymi na końcowej i bocznej ścianie cylindra.

Podobne równania mogą być również zapisane dla innych kształtów zarodków, odpowiadających ich symetrii krystalograficznej.

Z równania (5.3) wynika również, że promień krytyczny r^* jest funkcją temperatury krystalizacji (aktualnej temperatury układu). Pokazany na Rys. 5.2 przebieg zależności wskazuje, że promień krytyczny rośnie wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 5.2. Zależność krytycznego promienia zarodka od temperatury dla polipropylenu.

Wyróżniamy dwa mechanizmy prowadzące do tworzenia homogenicznych zarodków krystalizacji:

1. reakcja pomiędzy małym agregatem ($r < r^*$), a pojedynczą cząsteczką (lub innym małym agregatem), w wyniku której powstaje zarodek ($r > r^*$). Zachodzenie tej reakcji związane jest z przekroczeniem bariery energetycznej ΔF^* . Proces ten nazywamy nukleacją termiczną.

2. zmiana warunków zewnętrznych (np. obniżenie temperatury) prowadząca do obniżenia wartości promienia krytycznego r^* . Powoduje to, że pewna liczba niestabilnych dotychczas agregatów istniejących w układzie, bez zwiększania swego promienia staje się stabilna w nowych warunkach, gdyż ich promień staje się większy od wartości promienia krytycznego charakterystycznej dla nowych warunków. Proces ten, zgodnie z tym co już było wspomniane wcześniej, nazywamy nukleacją atermiczną.

Szybkość nukleacji termicznej zależy od temperatury i może być wyrażona poprzez następujące równanie

$$\dot{N}_{th} = const(ckT/h) \exp(-E_a/kT) \exp(-\Delta F^*/kT) \quad (5.7)$$

gdzie:

c - jest stałą zależną od kształtu zarodka,

k i h są odpowiednio stałą Boltzmana i Plancka,

E_a - jest energią aktywacji transportu molekularnego

a ΔF^* - maksimum nadmiarowej energii swobodnej zarodka krytycznego.

W literaturze zaproponowano szereg modeli dla opisu czasowej zależności procesu nukleacji. We wczesnych modelach wprowadzonych przez Kołmogorowa [65], Avramiego [66] lub Evansa [67] (porównaj również Ziabicki [13, 14], Billon i inni [27]) zależność ta przedstawiona jest jako

$$\dot{N}(t) = \dot{N}(0) \exp(-\nu t) \quad (5.8)$$

gdzie: $N(0) = M\nu$, którym M jest stałą liczbą potencjalnych zarodków

a ν - częstością ich aktywacji.

W tym przypadku, przypominającym raczej nukleację heterogeniczną, zarodki nie pojawiają się natychmiast, lecz są aktywowane przypadkowo w czasie trwania procesu. Szybkość nukleacji wykładniczo maleje jako funkcja czasu, zaś liczba zarodków, wyprowadzona poprzez całkowanie równania (5.8), wyraża się jako

$$N(t) = M[1 - \exp(-\nu t)] \quad (5.9)$$

Icenogle [23], w oparciu o własne badania doświadczalne określa powyższe równanie jako niesłuszne, proponując następujące wyrażenie

$$N(t) = \begin{cases} 0 & 0 \leq t \leq t_0 \\ M(t - t_0)/(t_1 - t_0) & t_0 \leq t \leq t_1 \\ M & t \geq t_1 \end{cases} \quad \text{dla} \quad (5.10)$$

oraz aproksymację $N(t)$ za pomocą funkcji błędu o postaci

$$N(t) = \frac{M}{\sigma (2\pi)^{1/2}} \int_0^t dx \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (5.11)$$

gdzie $\sigma = (t_1 - t_0)/(2\pi)^{1/2}$ oraz $\mu = (t_1 + t_0)/2$

Złożoność procesu nukleacji potwierdzają ostatnie badania Feldhüsen i Weniga [68], którzy również zauważyli, że proces nukleacji może zachodzić w sposób przejawiający się w nakładaniu się kolejnych, przesuniętych względem

siebie krzywych, podobnych do tych, opisanych przez wzór (5.8). Każda z tych krzywych może być przedstawiona w postaci

$$N_i(t) = M_i [1 - \exp(v_i(t_i - t))] \quad \text{gdzie} \quad i = 1, \dots, n \quad (5.12)$$

a pełna liczba zarodków w danej chwili czasu, t , wyraża się przez sumę wszystkich zaobserwowanych, n , procesów przesuniętych o czas t_i .

Ziabicki [14] rozważa nukleację jako proces niestacjonarny, który można opisać równaniem o postaci

$$\dot{N}(t) \approx \dot{N}(\infty) - [\dot{N}(\infty) - \dot{N}(0)] \exp(-t / \tau) \quad (5.13)$$

gdzie τ - jest czasem relaksacji

Zgodnie z tym modelem szybkość nukleacji zmienia się wykładniczo od początkowej wartości $\dot{N}(0)$ do wartości końcowej, odpowiadającej stanowi stacjonarnemu $\dot{N}(\infty)$.

Ponieważ obniżanie temperatury prowadzi do zmniejszania wartości promienia krytycznego, gwałtowne studzenie stopu polimeru pociąga za sobą tworzenie "atermicznych" zarodków. Według Ziabickiego [61, 62] szybkość nukleacji atermicznej może być wyrażona jako

$$\dot{N}_{ath} = -4\pi(r^*)^2 f(r^*) (dr^* / dT) (dT / dt) \quad (5.14)$$

gdzie $f(r)$ jest funkcją rozkładu wielkości agregatów.

Dla przypadku zarodków sferycznych równanie (5.14) może być przedstawione w postaci

$$\dot{N}_{ath} = -[8\pi\sigma(r^*)^2 T_m^2 (2T - T_m) / \Delta h (T \Delta T)^2] f(r^*) (dT / dt) \quad (5.15)$$

Równania (5.14 i 5.15) pozwalają na wydedukowanie następujących cech charakterystycznych dla nukleacji atermicznej [62]:

1. Szybkość nukleacji atermicznej jest proporcjonalna do szybkości stygnięcia (chłodzenia) materiału
2. Szybkość atermicznej nukleacji nie zależy od energii aktywacji transportu molekularnego (ponieważ w mechanizmie atermicznym transport nie bierze udziału w formowaniu zarodków)
3. Minimalne stężenie zarodków pojawiających się w krystalizującym układzie jest określone przez liczbę zarodków atermicznych wytworzonych podczas chłodzenia materiału od temperatury topienia do temperatury krystalizacji.

W literaturze dotyczącej doświadczalnych badań krystalizacji, jak dotąd, nie ma żadnych danych ilościowo charakteryzujących zarówno szybkość nukleacji atermicznej jak i liczbę zarodków powstających w wyniku tego procesu. Zagadnieniem tym ostatnio zajmowali się Janeschitz-Kriegl i inni. [66, 67] podkreślając ogromne znaczenie nukleacji atermicznej, prowadzącej do ujawniania się znacznej liczby zarodków w warunkach dużego przechłodzenia. W pracach tych dokonano prób wytłumaczenia obserwowanego zjawiska na gruncie strukturalnym, jednak nie powiązano z szybkością stygnięcia materiału od temperatury stopu do temperatury krystalizacji.

5.2. Wzrost kryształów

Wzrost kryształów w polimerach rozpatruje się zwykle w dwu kategoriach:

1. Obserwowany doświadczalnie pod mikroskopem wzrost sferolitu.
2. Wzrost kryształu lamelnego, stanowiący podstawę rozważań teoretycznych, a dostępny bezpośredniemu pomiarowi jedynie przy obserwacji w mikroskopie elektronowym.

Struktura sferolitu od dawna stanowiła przedmiot zainteresowania badaczy i istnieje wiele publikacji [71-73] dotyczących tego zagadnienia. Z najbardziej charakterystycznych cech sferolitu należy wymienić symetrię anizotropii własności optycznych i izotropową, jednakową we wszystkich kierunkach szybkość wzrostu. Wykazano, że wszystkie kryształy lamelarne w sferolicie ustawione są tym samym kierunkiem krystalograficznym wzdłuż promienia sferolitu i, że jest to kierunek różny od kierunku rozmieszczenia osi łańcuchów makrocząsteczki, a zarazem jest to kierunek największej szybkości wzrostu lameli. Występowanie periodyczności anizotropii optycznej wzdłuż promienia sferolitu, decydujące o jego właściwościach optycznych dowodzi zachodzenia skręcania się kryształu lamelnego wokół promienia sferolitu (kierunku wzrostu). Równocześnie występowanie tzw. długiego periodu powtarzalności (rzędu kilkudziesięciu nm), wykrywanego za pomocą niskokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego świadczy o występowaniu pakietów lameli, składających się z kilku na przemian ułożonych warstw krystalicznych i amorficznych. Kryształy lamelarne ułożone są w pakiecie w taki sposób, że kierunek krystalograficzny równoległy do osi

łańcucha makrocząsteczki jest w przybliżeniu prostopadły do kierunku nakładania się kolejnych warstw.

Mimo, że sferolity polimeru nie są w pełni krystaliczne można sądzić, że ich granicę tworzy powierzchnia rozdziału pomiędzy frontami lameli, rosnących w kierunku promienia sferolitu, a otaczającym sferolit materiałem niekrystalicznym (ciekłym). Z tego względu szybkość przemieszczania się granicy sferolitu może rzeczywiście odpowiadać szybkości wzrostu kryształu w odpowiednim kierunku.

Doświadczalnie wyznaczone zależności promienia sferolitu od czasu krystalizacji wskazują, że promień sferolitu jest liniową funkcją czasu, a zatem szybkość jego wzrostu jest stała (w danej temperaturze). Podobnie, prowadzone pod mikroskopem elektronowym, pomiary szybkości wzrostu kryształów lamelarnych [74] wykazują stałą szybkość wzrostu lameli przy zachowaniu stałości temperatury.

Zwykle uważa się, że szybkość wzrostu kryształów jest określona przez wtórną nukleację odbywająca się na powierzchni istniejącego kryształu. Liniowe szybkości wzrostu G_i opisane są za pomocą równania (5.7), w którym odpowiednio zmieniono wyrażenia na krytyczną energię swobodną. Ostatnia modyfikacja teorii, wprowadzająca kilka reżimów wzrostu, odpowiadających różnym mechanizmom nukleacji na powierzchni wzrostu kryształu [6, 75-77], postuluje jedynie małe zmiany w ilościowych wyrażeniach. Mianowicie, energia swobodna zarodka krytycznego jest dana jako:

$$\Delta F^* = \mathcal{N} \sigma \sigma_e b_0 T_m^0 / \Delta H_f \Delta T \quad (5.16)$$

gdzie: σ , σ_e - są swobodnymi energiami na końcowej i bocznej powierzchni kryształu,

b_0 - jest stałą sieciową w kierunku wzrostu, ΔH_f - jest entalpią topnienia, ΔT - jest przechłodzeniem, a \mathcal{N} - jest parametrem związanym z reżimem wzrostu i wynosi: $\mathcal{N} = 4$ - dla reżimów I i III oraz $\mathcal{N} = 2$ - dla reżimu II.

Energia aktywacji transportu molekularnego, występująca w równaniu (5.7), jest często aproksymowana przez równanie WLF [78] reprezentujące energię aktywacji lepkiego płynięcia.

$$E_a = -C_1 / (C_2 + T + T_g) \quad (5.17)$$

gdzie $C_1 = 2.0796 \cdot 10^3$ K, a $C_2 = 51.6$ K, są stałymi WLF, T_g jest temperaturą zeszklenia zaś T - aktualną temperaturą.

W przypadku krystalizacji, numeryczne wartości stałych C_1 i C_2 , określone na podstawie badań szybkości krystalizacji, często odbiegają od wartości wyznaczonych z pomiarów lepkości i w związku z tym są raczej traktowane jako charakterystyki empiryczne procesu krystalizacji. Obserwuje się również, że $C_2 < 0$. Równanie opisujące temperaturową zależność szybkości wzrostu [7] przyjmuje postać:

$$G(T) = G_0 \exp[-U^* / R (T_c + T_\infty)] \exp[-\Delta F^* / k T_c f] \quad (5.18)$$

gdzie $T_\infty = T_g - 30$ [K], R jest stałą gazową a k - stałą Boltzmanna,

zaś $f = \frac{2T_c}{T_c - T_m^0}$ czynnikiem korekcyjnym uwzględniającym zależność ciepła topnienia od temperatury

Zgodnie z równaniem (5.18) temperaturowa zależność szybkości wzrostu kryształów przechodzi przez maksimum w pewnej temperaturze.

Wyniki doświadczalne [2, 3, 6] również wskazują na charakter zależności, który może być opisany przez krzywą o kształcie dzwonu (np. funkcja Gaussa). W większości przypadków, szczególnie dla polimerów szybko krystalizujących, pełny kształt tej zależności nie jest dostępny pomiarom. W rezultacie zwykle są publikowane jedynie małe części zależności: jedna w pobliżu T_m , zaś druga w pobliżu T_g . Pierwsza z tych gałęzi mierzona jest wówczas podczas krystalizacji materiału ze stopu, zaś druga ze stanu zeszlonego.

5.3. *Kinetyka przemiany fazowej*

Postęp procesu krystalizacji, rozumiany jako przyrost ułamka objętościowego fazy krystalicznej w danej chwili czasu t jest opisany w kategoriach statystycznej teorii rozwijanej w pracach Johnsona i Mehla [79], Kołmogorowa [65], Avramiego [66] oraz Evansa [67]. Ważne dla procesów przebiegających w zmiennych warunkach zewnętrznych rozwinięcie tej teorii, dające wgląd w zależności pomiędzy elementarnymi procesami nukleacji i wzrostu, zostało niedawno zaproponowane przez Ziabickiego [14] i od nazwisk poprzedników nazwane przez jego twórcę jako teoria KAE.

Używając notacji wprowadzonej w [14] podstawowe równanie opisujące zmiany ułamka objętościowego fazy przetransformowanej (krystalicznej) w funkcji czasu można zapisać w postaci

$$x(t) = 1 - \exp[-E(t)] \quad (5.19)$$

gdzie nadzieja matematyczna $E(t)$ przyjmuje postać

$$E(t) = \begin{cases} \int_0^t \dot{N}(s)v(s,t)ds & \text{dla nukleacji sporadycznej} \\ N_0 v(0,t) & \text{dla wzrostu } N_0 \text{ zarodków} \end{cases} \quad (5.20)$$

$v(s,t)$ reprezentuje objętość w chwili t ziarna, które powstało w pewnej chwili $s < t$

W przypadku liniowego wzrostu dokonującego się niezależnie w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach R_i , ($i=1, 2, 3$) wyrażenie na objętość $v(s,t)$ przyjmuje postać

$$v(s,t) = \prod_{i=1}^3 R_i^0 + \int_s^t G_i(z) dz \quad (5.21)$$

gdzie

$G_i(t) = dR_i/dt$, a R_i^0 jest początkowym rozmiarem rosnącego kryształu.

W przypadku wzrostu sferolitów wyrażenie powyższe przyjmuje prostszą postać

$$v(s,t) = (4/3)\pi G_r^3 (t-s)^3 \quad (5.22)$$

gdzie $G_r = dR/dt$ oznacza szybkość radialnego wzrostu sferolitów, a wymiary początkowe są zaniedbane.

W większości zastosowań i przy interpretacji danych doświadczalnych używane jest uproszczone równanie, znane jako "równanie Avramiego", które może być wyprowadzone z ogólnej teorii KAE przy założeniu, że szybkości nukleacji N i wzrostu G są stałe w czasie procesu. Prowadzi to do zależności

$$E(t) = \begin{cases} K_{n+1} t^{n+1} & \text{dla nukleacji sporadycznej} \\ \bar{K}_n t^n & \text{dla nukleacji predeterminowanej} \end{cases} \quad (5.23)$$

Stałe kinetyczne K_{n+1} i K_n mogą być wyrażone przez połówkowy czas krystalizacji $t_{1/2}$, będący bezpośrednio mierzalną wartością. Odpowiednie równanie może być zapisane jako

$$E(t) = (\ln 2) \left(t / t_{1/2} \right)^m \quad (5.24)$$

gdzie

$$m = \begin{cases} n+1 & \text{dla nukleacji sporadycznej} \\ n & \text{dla nukleacji predeterminowanej} \end{cases}$$

Zestawienie wartości wykładnika Avramiego dla różnych przypadków krystalizacji przedstawiono w Tabeli 5.I.

Tabela 5.1

Teoretyczne wartości wykładnika Avramiego odpowiadające różnym mechanizmom krystalizacji

Wymiarowość wzrostu	Rodzaj nukleacji	Wykładnik Avramiego
3	Sporadyczna $N(t)$	4
3	Heterogeniczna N_0	3
2	Sporadyczna $N(t)$	3
2	Heterogeniczna N_0	2
1	Sporadyczna $N(t)$	2
1	Heterogeniczna N_0	1

Interpretacji wielkiej liczby opisanych w literaturze badań doświadczalnych [1-3], przeprowadzonych dla różnych polimerów krystalizowanych w warunkach izotermicznych, dokonano za pomocą równania Avramiego, (5.23), mimo iż ,w przeciwieństwie do założeń przyjętych przy wyprowadzaniu równania, pomiary szybkości nukleacji sferolitów zwykle wykazują pewną zależność od czasu.

Wyniki zastosowania równania Avramiego do aproksymacji danych doświadczalnych zazwyczaj prowadzą do niecałkowitych wartości wykładnika, co zwykle jest interpretowane jako skutek błędu pomiarowego. W nielicznych jedynie pracach dyskutowano to, i inne obserwowane odchylenia, jako dowód niepełnej stosowalności modelu Avramiego do opisu procesu krystalizacji w warunkach izotermicznych [80 -84]. Głównymi przyczynami odchyień od

stosowalności modelu Avramiego są, wg wspomnianych wyżej prac, zbyt daleko idące uproszczenia modelu oraz niespełnienie założenia o przypadkowym rozkładzie przestrzennym zarodkowania.

Stałe szybkości krystalizacji lub połówkowy czas krystalizacji są również funkcjami temperatury. Temperaturowa zależność szybkości krystalizacji, podobnie jak i szybkości procesów składowych tj. nukleacji i wzrostu, przechodzi przez maksimum w pewnej temperaturze. W ogólności, zależność ta może być wyrażona poprzez równanie zbliżone do (5.18). W wielu pracach [11, 12, 85] przyjmuje się następującą postać równania

$$k(T) = \exp \left[A - \frac{BT}{(T - T_g - 51,6)^2} - \frac{CT_m}{T(T_m - T)} \right] \quad (5.25)$$

Parametry A, B, C - mają charakter empiryczny i zwykle są wyznaczone na podstawie numerycznej aproksymacji. Wartość współczynnika C wyrażająca się wzorem:

$$C \sim \frac{\sigma_e^2 \sigma T_m^2}{k(\Delta H_m)^2} \quad (5.26)$$

może być użyta do wyznaczania iloczynu napięć powierzchniowych $\sigma \sigma_e$ dla powierzchni kryształu. Wielkości te są traktowane jako charakterystyki materiałowe polimerów. Przykładowe ich wartości zamieszczono w Tabeli 5.II.

Równanie (5.18), ze względu na zastosowane przybliżenia termodynamiczne, jest wyprowadzone dla warunków bliskich stanu równowagi.

Ze względu na to, że w większości przypadków krystalizacja zachodzi w warunkach znacznie odbiegających od stanu równowagi, wartości parametrów mogą odbiegać od fizycznie uzasadnionych nadając równaniu jedynie sens równania empirycznego dopasowującego przebieg funkcji do obserwowanych punktów doświadczalnych.

Sytuacja taka uzasadnia zaproponowane przez Ziabickiego [8, 9] podejście polegające na zastosowaniu do aproksymacji danych doświadczalnych prostej funkcji o odpowiednim kształcie, a zależnej od mniejszej liczby parametrów.

Tabela 5.II

Kinetyczne parametry krystalizacji polimerów [85]

Polimer	T_m K	T_g K	ΔH_m MJ/m ³	σ cJ/m ²	σ_e cJ/m ²
Polietylen	416	253,2	280	12,7	57
Polipropylen	449	260	134	8,8	41,7
Polibuten-1	403	249	96,3	7,2	18,7
Polikaproamid	503	318	199,6	8	65
Nylon 66	546	318	268,1	8,0	40
Politereftalan Etylenowy	551	340	99,6	10,5	255
Polistyren-i	545,2	364	91,3	4,16	32

W pracach [4, 5] Ziabicki użył funkcji Gaussa do fenomenologicznego opisu temperaturowej zależności połówkowych czasów krystalizacji.

Zaproponowane równanie o postaci

$$\frac{1}{t_{1/2}(T)} = \frac{1}{t_{1/2}(T^*)} \exp \left[-4(\ln 2) \frac{(T - T^*)^2}{D^2} \right] \quad (5.27)$$

gdzie T^* jest temperaturą maksimum szybkości krystalizacji
 D szerokością połówkową krzywej $t_{1/2}(T)$

zastosowano do przedstawienia dostępnych w literaturze danych doświadczalnych dla szeregu polimerów. Wyznaczone w ten sposób parametry zestawiono w tabeli 5.III.

Tabela 5.III

Charakterystyki kinetyczne krystalizacji szeregu polimerów. [16] *)

	T_m	T_g	T^*	$t_{1/2}^*$	D
	°C	°C	°C	s	°C
Kauczuk naturalny	30	-75	-24	5000	23
Polipropylen izotakt.	180	-20	65	1,25	60
Politereftalan etylenowy	267	67	190	42	64
Nylon 6	228	45	146	5,0	46
Nylon 66	264	45	150	0,42	80
Polistyren izotakt.	240	100	170	185	40

*) UWAGA. Nowsze dane prowadzą do nieco innych wartości dla iPP oraz PET - p. dalej.

Ostatnio Hieber [86] dokonał analizy dostępnych w literaturze nowych danych kinetycznych dla polipropylenu i politereftalanu etylenowego i zaproponował aproksymowanie ich równaniem o postaci

$$\ln \lambda(T) = B_1 + B_2 T + B_3 T^2 \quad (5.28)$$

gdzie

$$\ln \lambda(T) = k^{-1/n}(T) = \frac{t_{1/2}(T)}{(\ln 2)^{1/n}} \quad (5.29)$$

Obliczenia wykonane przez autora obecnej pracy wykazują, że równanie powyższe z tą samą dokładnością może aproksymować dane doświadczalne jak i równanie (5.27) zaproponowane przez Ziabickiego. Wyznaczone w pracy [86] parametry dla obu polimerów zamieszczono w tabeli 5.IV, łącznie z parametrami równoważnej krzywej odpowiadającej równaniu (5.27), którą aproksymowano te same dane co w [86]. Parametry te różnią się od wartości podanych w [16] ponieważ uwzględniają znacznie nowsze i pełniejsze dane doświadczalne.

Tabela 5.IV

Zestawienie parametrów funkcji Hieberta i Ziabickiego aproksymujących zależność szybkości krystalizacji od temperatury

Polimer	B ₁	B ₂ 1/°C	B ₃ 1/°C ²	t _{1/2} s	D °C	T [*] °C
IPP	12,28	-0,3691	0,002276	3,63	38	81 (354 K)
PET	25,04	- 0,2903	8,434E-4	56,57	57,5	172 (445 K)

Zależność pomiędzy temperaturą maksimum szybkości krystalizacji T^* , a równowagową temperaturą topnienia została wprowadzona [87-89] jako empiryczna reguła. W ostatnich latach Okui [90-92] wyprowadził tę zależność na drodze rozważań teoretycznych. Równania zaproponowane przez Okui mogą mieć duże znaczenie w wielu przypadkach doświadczalnych, gdy szybkość krystalizacji w temperaturze T^* jest zbyt wysoka, by mogła być zmierzona aktualnie dostępnymi metodami. Na podstawie zależności Okui można wyznaczyć wartość T^* , jak również dokonać ekstrapolacji szybkości krystalizacji do tej temperatury.

Dla przypadku szybkości nukleacji, stosunek T_{nukl}^*/T_m może być wyrażony jako

$$\frac{T_{nukl}^*}{T_m} = \frac{D_N^2 - D_N + 1}{D_N^2 + D_N + 1} \quad (5.30)$$

gdzie

$$D_N = \left(\frac{B_N + 1}{B_N - 1} \right)^{1/3} \quad \text{oraz} \quad B_N = (1 + C_N / \Delta E)^{1/3}$$

Podobna zależność dla temperatury maksimum szybkości wzrostu kryształów może być wyrażona przez

$$\frac{T_G^*}{T_m} = \frac{D_G}{D_G + 1} \quad (5.31)$$

gdzie: $D_G = (1 + \Delta E / C_G)$

Stale C_N i C_G odpowiadają stałej C w równaniu (5.25) odpowiednio dla nukleacji i wzrostu.

Analiza wartości stosunków reprezentowanych przez równania (5.30, 5.31) doprowadza do wniosku, że dla każdego polimeru, maksimum szybkości nukleacji występuje w znacznie niższej temperaturze niż maksimum szybkości wzrostu. Stosunki $\Delta E / C_N$ oraz $\Delta E / C_G$ są wyrażone jako funkcje molarnej energii powierzchniowej, σ , i ciepła topnienia ΔH_m .

Równanie dla nukleacji przyjmuje postać:

$$\frac{\Delta E}{C_N} = \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\frac{\Delta E}{\Delta H_m} \right) \left(\frac{\tilde{\sigma}_N}{\Delta H_m} \right)^{-3} \quad (5.32)$$

gdzie $\tilde{\sigma}_N = (\sigma_e \sigma^2)^{1/3}$

a dla przypadku wzrostu kryształów:

$$\frac{\Delta E}{C_G} = \frac{1}{\mathcal{N}} \left(\frac{\Delta E}{\Delta H_m} \right) \left(\frac{\tilde{\sigma}_G}{\Delta H_m} \right)^{-2} \quad (5.33)$$

gdzie $\tilde{\sigma}_G = (b_0 \sigma_e \sigma)^{1/2}$

\mathcal{N} jest współczynnikiem numerycznym, którego wartość określona jest przez reżim krystalizacji. Wartości stosunków T^* / T_m , $\sigma/\Delta H_m$ i $\Delta E/\Delta H_m$ wyliczone w pracy [91] dla szeregu polimerów zestawiono w Tabeli 5.V

Tabela 5.V
Związki pomiędzy charakterystykami krystalizacji polimerów [91]

Polimer	T^* / T_m Obserwowane	T^* / T_m Obliczone	$\sigma/\Delta H_m$	$\Delta E/\Delta H_m$
Polietylen	-	0.76 - 0.77	0.36	5.14
Polipropylen-izotakt.	-	0.81	0.29	5.71
Polipropylen-synd.	-	0.75	0.43	5.71
Polibuten-1	-	0.81 - 0.82	0.29 - 0.30	6.24
Polistyren	0.87 - 0.89	0.86	0.25 - 0.26	9.52
Politereftalan etylenu	0.79 - 0.86	0.81 - 0.92	0.10 - 0.29	5.5
Politlenek metylenu	0.79	0.82	0.26	5.44
Politlenek etylenu	-	0.76 - 0.79	0.22 - 0.26	2.39
Politlenek propylenu	0.82 - 0.88	0.82 - 0.85	0.20 - 0.25	4.85
Nylon 6	0.81 - 0.82	0.77 - 0.82	0.18 - 0.25	2.65
Nylon 66	0.76	0.86	0.1	1.2
Nylon 12	-	0.76	0.18	1.2
Polisiloksan dwumetylowy	0.82	0.82	0.14	1.65

Kolejnym równaniem wyprowadzonym w pracy [92] jest równanie wiążące szybkość wzrostu $G(T)$ w dowolnej temperaturze z maksymalną szybkością wzrostu $G(T^*)=G^*$. Równanie to wyraża się jako

$$\ln(G(T) / G^*) = \ln(G^* / G_0)(T^* - T)^2 / (T_m - T) \quad (5.34)$$

gdzie G_0 jest czynnikiem przed-eksponencjalnym występującym w równaniu (5.18). Dla szeregu polimerów wykazano, że wykres $\lg(G(T)/G_0)$ względem zredukowanej temperatury $(T^* - T)/(T_m - T)$ jest linią prostą. Równania (5.31, 5.34) mogą być użyte dla przybliżonego określenia G^* i G_0 na podstawie serii pomiarów, w których z technicznych względów nie może być osiągnięta temperatura T^* . Przepisując równanie (5.34) otrzymujemy

$$\ln G(T) = \ln G^* + \ln(G^*/G_0) [\tilde{T} T_m - T]^2 / (T_m - T) \quad (5.35)$$

gdzie $\tilde{T} = T^* / T_m$ może być wyliczone z równania (5.31).

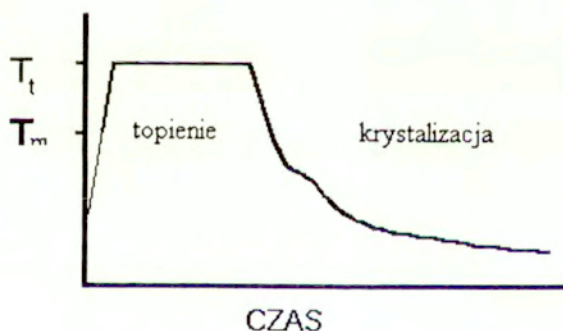
Wykres $\ln G(T)$ jako funkcji zredukowanej temperatury $\hat{T} = [\tilde{T}/T_m - T]^2 / (T_m - T)$ daje możliwość oceny $\ln G^*$ z przecięcia przy $\hat{T} = 0$, a $\ln(G^*/G_0)$ z nachylenia prostej.

W doświadczalnych badaniach izotermicznej krystalizacji polimerów, poza mikroskopią dającą wgląd w kształtowanie struktury próbki na poziomie sferolitycznym, brak danych dotyczących kinetyki kształtowania się bardziej subtelnych elementów struktury . Kinetykę krystalizacji bada się zwykle metodami makroskopowymi, a informację o strukturze uzyskuje na podstawie analizy stanu końcowego.

6. Przegląd badań krystalizacji nieizotermicznej

Idea badań krystalizacji w warunkach nieizotermicznych pochodzi w zasadzie z dwóch źródeł.

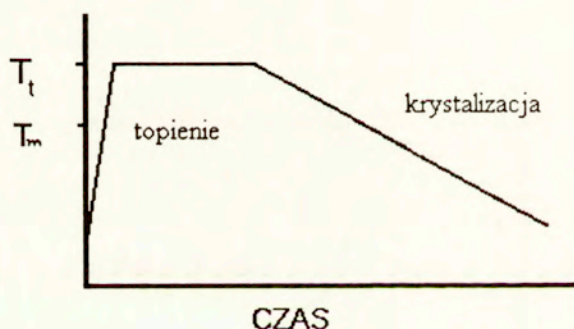
1. Z jednej strony jest to tendencja sprostania wyzwaniom nowoczesnej technologii przetwórstwa polimerów (i innych materiałów), w których proces technologiczny wymusza coraz to większą szybkość stygnięcia materiału. Pociąga to za sobą zachodzenie krystalizacji w warunkach zmiennej temperatury. Przebieg zmian temperatury jest w takiej sytuacji na ogół nieliniową funkcją czasu, określona przez temperaturę stopionego materiału, jego właściwości fizyczne oraz temperaturę i rodzaj chłodzącego medium. Jest to więc zwykle wykładniczy spadek temperatury, często zniekształcony w obszarze zachodzenia krystalizacji ze względu na wydzielanie ciepła krystalizacji. Schematycznie historię temperatur materiału przedstawiono na Rys. 6.1.



Rys. 6.1. Przebieg temperatury w procesie naturalnego stygnięcia z krystalizacją

2. Z drugiej zaś strony rozwój dynamicznych metod badawczych (np. DSC) stwarza warunki, w których wykonanie eksperymentu nieizotermicznego, przynajmniej pod względem pomiarowym, jest prostsze i szybsze od wykonania pomiarów izotermicznych. W przypadku materiałów szybko krystalizujących często argumentem sugerującym odstępianie od technik izotermicznych jest niemożność dokonania pomiaru w dużym zakresie temperatur w otoczeniu temperatury maksimum szybkości krystalizacji. Przyczyną jest tu zwykle rozpoczynanie się krystalizacji przed dojściem układu do zadanej temperatury.

W takiej sytuacji dąży się do stworzenia wyidealizowanych warunków (zarówno w aspekcie wymiarów próbki, jak i konstrukcji przyrządu) wymuszających liniowy, możliwie nie zniekształcony przebieg temperatur w badanym procesie.



Rys. 6.2. Wymuszony przebieg temperatury w eksperymentalnym procesie krystalizacji nieizotermicznej.

Idealizacja taka ma na celu stworzenie możliwie dobrze zdefiniowanych warunków pomiaru odpowiadających teoretycznym modelom procesu.

6.1. Teoretyczne modele krystalizacji nieizotermicznej

Pierwsze koncepcje teoretycznego opisu krystalizacji zachodzącej w warunkach nieizotermicznych opierały się na założeniu, że zmierzona na drodze badań izotermicznych krzywa temperaturowej zależności szybkości krystalizacji (równania: 5.25 , 5.27 5.28) może być zastosowana również do opisu procesów zachodzących w zmiennej temperaturze. Sprowadza się to więc do założenia, quasistatyczności procesu, czyli założenia, iż przebieg krystalizacji nieizotermicznej może być przedstawiony jako kontinuum stacjonarnych procesów izotermicznych. Oznacza to, że w takim opisie, w każdej chwili czasu szybkość przemiany jest jednoznacznie i wyłącznie określona przez aktualną temperaturę materiału. Innym założeniem, wprowadzonym do opisu krystalizacji w warunkach nieizotermicznych jest pojęcie izokinetyczności, polegające na przyjęciu, iż w każdej temperaturze szybkości nukleacji i wzrostu są do siebie proporcjonalne i co więcej, że współczynnik proporcjonalności jest dla danego materiału stały, niezależny od temperatury. Można to przedstawić [14, 16] za pomocą równań o postaci

$$\dot{N}(t) = aU(t) \quad \text{dla nukleacji} \quad (6.1a)$$

$$G_i(t) = b_i U(t) \quad \text{dla każdego z } i \text{ kierunków wzrostu} \quad (6.1b)$$

gdzie a oraz b_i są stałymi a funkcja $U(t)$ - odpowiednią funkcją czasu.

Używając zapisu analogicznego do równań (5.19 i 5.21) otrzymujemy wyrażenie

$$E(t) = c \left[\int_0^t U(s) ds \right]^n \quad (6.3)$$

oraz przyjmując, że w procesie nieizotermicznym funkcja $U(t) = U[T(t)]$ tj. zależy od temperatury tylko poprzez zależność temperatury od czasu $T(t)$ otrzymujemy wyrażenie na połówkowy czas krystalizacji, $t_{1/2}(T)$ o postaci

$$t_{1/2}(T) = \text{const} / U[T(t)] \quad (6.4a)$$

Ten quasistatyczny model, zaproponowana przez Ziabickiego [8, 9] i rozwinięty przez Nakamurę i innych [11, 12] oraz przez Ziabickiego [13, 14] prowadzi ostatecznie do wyrażenia na nadzieję matematyczną

$$E(t) = (\ln 2) \left[\int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}[T(s)]} \right]^n \quad (6.4b)$$

Wyrażenie powyższe, podstawione do równania (5.19) wyznacza przebieg zmian stopnia krystaliczności, $x(t)$, w procesie nieizotermicznym pod warunkiem, że przyjęte założenia są spełnione.

$$x(t) = 1 - \exp \left(- (\ln 2) \left[\int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}[T(s)]} \right]^n \right) \quad (6.5)$$

lub też

$$x(t) = 1 - \exp \left(- \left[\int_0^t K(T(s)) ds \right]^n \right) \quad (6.5a)$$

gdzie $K(T)=k(T)^{1/n}$, a n jest wykładnikiem Avramiego, zaś $k(T)$ izotermiczną stałą szybkości krystalizacji.

Model ten przewiduje, że końcowy stopień krystaliczności uzyskany w wyniku procesu nieizotermicznego zależy od szybkości zmian temperatury

Przekształcenie równania (6.5a) lub też jego równoważnej postaci (6.5) poprzez zamianę zmiennej całkowania z czasu na temperaturę prowadzi do zależności

$$x(t) = 1 - \exp \left(- \left[\frac{\int_{T_0}^T K(T(s)) dT'}{dT' / ds} \right]^n \right) \quad (6.5b)$$

Zależność ta dla przypadku stałej szybkości zmian temperatury (stygnięcia) może być przedstawiona w postaci

$$[-\ln(1-x)]^{1/n} = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T_0}^T K(T') dT' \quad (6.5c)$$

Z równania (6.5c) wynika, że dla procesu krystalizacji zachodzącego według mechanizmu izokinetycznego, wykres $[-\ln(1-x)]^{1/n}$ względem $1/\dot{T}$ dla tej samej temperatury, T , osiągniętej przy różnych, stałych szybkościach stygnięcia, jest linią prostą (całka od T_0 do T jest stała, niezależna od \dot{T}). Postępowanie takie, przeprowadzone dla szeregu temperatur przy tej samej temperaturze początkowej może więc stanowić metodę wyznaczania wartości całki dla kolejnych temperatur i tym samym umożliwiać wyznaczenie funkcji $K(T)$ pod warunkiem, że proces krystalizacji zachodziłby według mechanizmu izokinetycznego. Wymagałoby to również niezależnych informacji o wartości wykładnika Avramiego, n .

Łatwo zauważyć, że założenia opisanego wyżej modelu są bardzo przybliżone i nie uwzględniają zjawisk takich jak nukleacja atermiczna czy procesy nukleacji niestacjonarnej. Nie przewiduje się tu również możliwości zmian wykładnika Avramiego, n , które mogłyby zachodzić w trakcie procesu krystalizacji.

W pracy [14] Ziabicki rozwinął uogólnienie poprzedniej teorii wprowadzając koncepcję rozwinięcia proporcjonalnego. Otrzymuje się wówczas wyrażenia o bardziej złożonej formie, mianowicie

$$E(t) = \ln 2 \left[\int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}[T(s)]} \right]^{n+1} \left\{ 1 + b_1 \int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}[T(s)]} + \dots \right\} \quad (6.6)$$

dla procesów ze sporadyczną nukleacją, oraz

$$E(t) = \ln 2 \left[\int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}[T(s)]} \right]^n \left\{ 1 + b_1' \int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}[T(s)]} + \dots \right\} \quad (6.7)$$

dla procesów z predeterminowaną nukleacją

Współczynniki rozwinięcia są w tym przypadku funkcjami wielu zmiennych. Tak np. b_1 może być zapisany jako:

$$b_1(t) = -\frac{(n+1)}{2(n+2)} \frac{dT}{dt} \left[t_{1/2} \frac{d \ln \dot{N}}{dT} + \frac{dt_{1/2}(T)}{dT} \right]_{T=T(t)} \quad (6.8)$$

Jak widać współczynnik ten jest funkcją szybkości stygnięcia i zanika w przypadku procesów izotermicznych. Tak więc nie mógłby być wyznaczony z eksperymentu opartego na badaniach izotermicznych. Tym niemniej procedura doświadczalnego wyznaczenia współczynników rozwinęcia, sugerowana w [14], wymaga znajomości funkcji $t_{1/2}(T)$ oraz wykładnika Avramiego, n , wyznaczonych z pomiarów izotermicznych. W pracy tej zaproponowano również inne, uogólnione podejście polegające na założeniu możliwości równoczesnego, bądź kolejnego zachodzenia kilku procesów różniących się wartościami charakterystyk kinetycznych. Dopuszczenie superpozycji różnych mechanizmów, ewentualnie włączających się w różnych momentach przemiany dopuszczało możliwość opisu zmian niektórych charakterystyk, np. wykładnika Avramiego w czasie trwania procesu krystalizacji.

Trudności zastosowania powyższych teorii do wyznaczenia charakterystyk kinetycznych na drodze doświadczalnej są tak duże, że dotychczas nikomu nie udało się tego osiągnąć. Wyrażane są również poglądy podające w wątpliwość prawidłowość stosowania zasady addytywności nadziei matematycznej w przypadku superpozycji różnych mechanizmów krystalizacji [30, 63].

Ziabicki [16] zaproponował również modyfikację uproszczonej teorii, wyrażonej przez równanie (6.4), dokonaną poprzez podstawienie równania (5.27) aproksymującego temperaturową zależność szybkości krystalizacji. Podobnie postępują również Nakamura i inni [11, 12] stosując równanie (5.25).

W wyniku tej operacji oraz zamiany całkowania po czasie na całkowanie po temperaturze Ziabicki otrzymuje równanie

$$E(t) = (\ln 2) \left[\int_{T_0}^T \frac{\exp \left[-4 (\ln 2) (T' - T^*)^2 / D^2 \right]}{dT' / dt} dT' \right]^n \quad (6.9)$$

W oparciu o powyższe równanie zdefiniowano również miarę zdolności do krystalizacji w warunkach nieizotermicznych, charakteryzującą stopień krystaliczności uzyskiwany podczas chłodzenia materiału od temperatury topnienia do temperatury zeszklenia z jednostkową szybkością. Wartość ta nazwana "kinetyczną zdolnością do krystalizacji", G , wyraża się poprzez

$$G = \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT \approx K^* (4 \ln 2)^{1/2} D \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2) du \approx 1,064 K^* D \quad (6.10)$$

Wartości G dla kilku polimerów, zestawione z innymi charakterystykami temperaturowej zależności szybkości krystalizacji przytoczono w tabeli 6.I.

Tabela 6.I

Charakterystyki kinetyczne krystalizacji szeregu polimerów. [16] *)

	T^* °C	$t_{1/2}^*$ s	D °C	G 1/s
Kauczuk naturalny	-24	5000	23	0,0034
Polipropylen izotakt.	65	1,25	60	35
Politereftalan etylenowy	190	42	64	1,1
Nylon 6	146	5,0	46	6,8
Nylon 66	150	0,42	80	139
Polistyren izotakt.	170	185	40	0,16

*) UWAGA. Nowsze dane prowadzą do nieco innych wartości dla iPP oraz PET - p. rozdz. 5

Inne podejście prezentuje model zaproponowany przez Ozawę [10]. Model ten, wyprowadzony w sposób analogiczny do postępowania zaproponowanego przez Evansa [67] do opisu krystalizacji izotermicznej, opiera się na założeniach, iż szybkości nukleacji $v(T)$ i wzrostu $G(T)$ są dowolnymi

funkcjami temperatury i tylko temperatury (oznacza to, że wyprowadzone równania nie mogą opisać przebiegów niestacjonarnych, w których szybkości te zależałyby jeszcze od innej zmiennej np. od czasu, lub od szybkości zmian warunków zewnętrznych) oraz, że temperatura zmienia się liniowo w czasie tj. szybkość chłodzenia $dT/dt=a$ jest stała. Przy tych założeniach Ozawa uzyskuje prostą postać wyrażenia na nadzieję matematyczną

$$E(t) = \frac{\chi(T)}{a^n} \quad (6.11)$$

gdzie $\chi(T)$ jest charakterystyką kinetyczną materiału, związaną z $v(T)$ i $G(T)$ a n - oznacza wykładnik Avramiego.

Przy założeniu warunków izotermicznych ($a=0$), równanie (6.11) nie redukuje się w prosty sposób do równania Avramiego. Tym niemniej autor wykazał [93], istnienie relacji pomiędzy $\chi(T)$ a $t_{1/2}(T)$. Relacja ta przyjmuje postać

$$\chi(T) = (\ln 2) \left[\int_{t_0}^{t_{1/2}(T)} \frac{dT'}{T'} \right]^n \quad (6.12)$$

Równanie Ozawy w zasadzie dostarcza prostego sposobu wyznaczenia charakterystyk kinetycznych. Biorąc pod uwagę, iż stopień konwersji można wyrazić jako:

$$x(T) = 1 - \exp(-\chi(T)/a) \quad (6.13)$$

otrzymujemy

$$\ln\{-\ln[1-x(T)]\} = \ln \chi(T) - \ln a^n \quad (6.14)$$

Wartości $\ln \chi(T)$ oraz n można wyznaczyć na podstawie wykresu $\ln\{-\ln[1-x(T)]\}$ względem $\ln a$, w którym wartości $x(T)$ są wybrane dla tej samej temperatury T_i przy różnych szybkościach stygnięcia, a .

Inne podejście rozwinięto w pracy [22], w której równania krystalizacji w warunkach nieizotermicznych wyprowadzono przy założeniu stosowalności zasady superpozycji temperaturowo - czasowej (analogicznie do postępowania przyjętego w teorii lepkosprężystości polimerów) oraz stosowalności równania Avramiego do procesów izotermicznych. Otrzymano wyrażenie na współczynnik przesunięcia o postaci

$$\ln a_T(T) = n \ln \frac{t_{1/2}(T_0)}{t_{1/2}(T)} = \frac{d \ln \varepsilon(t) / dt}{d \ln \varepsilon_0(t) / dt} \quad (6.15)$$

gdzie $\varepsilon(t) = 1-x(t)$, a T_0 i ε_0 odpowiadają stanowi odniesienia.

W tej samej pracy wyprowadzono również wyrażenie na nadzieję matematyczną dla procesu krystalizacji przyjmujące postać

$$E(t) = n \ln 2 \int_0^t \frac{s^{n-1} ds}{\{t_{1/2}[T(s)]\}^n} \quad (6.16)$$

(Równanie o podobnej postaci zaproponował również Kamal [19].)

Wyprowadzono także wyrażenia na wykładnik Avramiego

$$n = 1 + \left\{ \ln \left[\frac{[d \ln \varepsilon_1(t_1)_{T_0} / dt]}{[d \ln \varepsilon_2(t_2)_{T_0} / dt]} \right] \right\} / \ln(t_1 / t_2) \quad (6.17)$$

i połówkowy czas krystalizacji:

$$\begin{aligned} \ln t_{1/2}(T) = \\ = [(\ln n) + (n-1) \ln t - \ln(-\frac{d \ln \varepsilon(t)}{dt}) + \ln(\ln 2)] / n \end{aligned} \quad (6.18)$$

W równaniach tych t_1 i t_2 są chwilami czasu, w których w dwu procesach nieizotermicznych osiągnięta zostaje ta sama temperatura T_0 .

W pracy [22] wyrażona jest opinia, że wyprowadzone równania pozwalają na przewidywanie dowolnego procesu izotermicznego na podstawie danych z procesu nieizotermicznego oraz przewidywanie dowolnego procesu nieizotermicznego na podstawie danych zmierzonych w warunkach izotermicznych dla kilku temperatur. Nie przedstawiono jednak żadnej oceny zakresu stosowalności bądź ograniczeń prezentowanej teorii.

Podobne równanie wyprowadzono w pracy [20] dla wyznaczenia wykładnika Avramiego na podstawie danych z pomiarów dokonanych przy dwóch różnych szybkościach stygnięcia β_1 i β_2

$$n = 1 + \left[\ln \left(\frac{dx/dt|_{t_1}}{1-x(t_1)} \right) - \ln \left(\frac{dx/dt|_{t_2}}{1-x(t_2)} \right) \right] / \ln(t_1 / t_2) \quad (6.19)$$

lub

$$n = 1 + \left[\ln \left(\frac{dx/dt|_{t_1}}{1-x(t_1)} \right) - \ln \left(\frac{dx/dt|_{t_2}}{1-x(t_2)} \right) \right] / \ln(\beta_2/\beta_1) \quad (6.20)$$

gdzie t_1 i t_2 są chwilami czasu, w których w obydwu procesach osiąga się tę samą temperaturę.

Równania powyższe wyprowadzono przy założeniu, że szybkość przemiany

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \cdot \frac{dT}{dt} \quad (6.21)$$

może być zastąpiona przez przybliżone wyrażenie

$$\frac{dx}{dt} \approx \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T \quad (6.22)$$

Według [20] proponowana w pracy teoria może mieć zastosowanie jedynie w obszarze temperatur poniżej maksimum szybkości krystalizacji.

Inny model, zaproponowany w pracy [24] stanowi kombinację dwóch procesów, z których każdy może być opisany za pomocą równania analogicznego do (6.16).

Zaproponowano tu dwa warianty:

1. model równoległy

$$\frac{x(t)}{x_\infty} = w_1 F_1 + w_2 F_2 \quad (6.23a)$$

2. model seryjny

$$\frac{x(t)}{x_{\infty}} = \frac{w_1}{F_1} + \frac{w_2}{F_2} \quad (6.23b)$$

w których

$$F_k = 1 - \exp \left\{ -A_k \int_0^t T \exp \left[\frac{B_k}{T - T_g + 51,6} + \frac{C_k}{T(T_{m_k} - T)^2} \right] \right\} n_k t^{n_k-1} dt \quad (6.23c)$$

gdzie: $k=1, 2$ a $w_1 + w_2 = 1$

W przeciwieństwie do Evansa [67] oraz Ziabickiego [14], zakładających addytywność nadziei matematycznej, w omawianej pracy [24] przyjęto addytywność stopnia krystaliczności dla obydwu równoległe zachodzących procesów.

Różniczkową postać równania kinetycznego, przypominającą równanie różniczkowe Avramiego-Erofeeva, pojawiające się w kinetyce chemicznej dla opisu niektórych reakcji zachodzących w stanie stałym, zaproponowano w pracy [26]

$$\frac{dx}{dt} = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \exp \left(-\frac{\psi T_m}{T(T_m - T)} \right) x^{2/3} (x_{eq} - x) \quad (6.24)$$

W świetle wiedzy o temperaturowej zależności transportu molekularnego w polimerach równanie (6.24) wydaje się zbyt uproszczone dla opisu krystalizacji polimerów w szerokim zakresie temperatur.

W serii niedawno opublikowanych prac Piórkowska [28 - 32] przedstawiła obszerną statystyczną teorię krystalizacji w warunkach nieizotermicznych. Wychodząc z rozważań analogicznych do podejścia Evansa, prowadzonych w przestrzeni czterowymiarowej i założenia przypadkowej nukleacji w przestrzeni i czasie otrzymano następujące wyrażenia na zależność stopnia konwersji od czasu:

1. dla przypadku wzrostu dwuwymiarowego

$$\alpha^{(2)}(t_m) = 1 - \exp \left\{ -\pi \int_0^{t_m} F(\tau) \left[\int_\tau^{t_m} G(s) ds \right]^2 d\tau \right\} \quad (6.25a)$$

2. dla przypadku wzrostu trójwymiarowego

$$\alpha^{(3)}(t_m) = 1 - \exp \left\{ -(4/3)\pi \int_0^{t_m} F(\tau) \left[\int_\tau^{t_m} G(s) ds \right]^3 d\tau \right\} \quad (6.25b)$$

Według Piórkowskiej [28 - 32] równania powyższe mogą służyć do wyznaczenia szybkości nukleacji $F(t)$ w dowolnym procesie na podstawie niezależnie zmierzonych zależności stopnia konwersji $\alpha(t)$ i szybkości wzrostu sferolitów $G(t)$ od czasu. W rozważaniach swych Piórkowska nie wprowadza explicite żadnych związków pomiędzy szybkościami nukleacji i wzrostu oraz ograniczeń na zależność tych funkcji od czasu.

W dalszych pracach Piórkowskiej teoria została rozwinięta w kierunku uzyskania opisu struktury sferolitycznej w formie rozkładów charakterystyk elementów strukturalnych sferolitów (długości granic, powierzchni styku

między sferolitami itp.) oraz wyznaczenie związków pomiędzy stopniem konwersji fazy amorficznej w krystaliczną. Po wprowadzeniu nowej zmiennej (extended radius) zdefiniowanej, podobnie jak w pracy Nakamury i innych [12], jako

$$R(t) = r(0, t) = \int_0^t G(s) ds \quad (6.26)$$

i zapisaniu nadziei matematycznej w postaci

$$E_N^{(2)}(R) = \pi \int_0^R P(z)(R-z)^2 dz \quad (6.27a)$$

$$E_N^{(3)}(R) = (4/3)\pi \int_0^R P(z)(R-z)^3 dz \quad (6.27b)$$

gdzie

$$P(z) = F_N(z)/G_N(z), \quad F_N(R) = F(t), \quad G_N(R) = G(t)$$

doprowadza do następującej formy wyrażeń na czasowy rozkład tworzenia się punktów wewnętrznych ($n=1$) i granic pomiędzy n sferolitami ($n>1$)

$$g_{nN}^{(2)}(R)dR = \{2\pi \int_0^R P(z)(R-z)dz\}^n \exp[-E_N^{(2)}(R)] (n!)^{-1} dR^n \quad (6.28a)$$

$$g_{nN}^{(3)}(R)dR = \left\{ 4\pi \int_0^R P(z)(R-z)^2 dz \right\}^n \exp[-E_N^{(3)}(R)] (n!)^{-1} dR^n \quad (6.28b)$$

Z wyrażen tych można wyciągnąć istotny wniosek, że kinetyka formowania struktury sferolitycznej polimeru w warunkach nieizotermicznych w istotny sposób zależy od zdefiniowanej powyżej [31] funkcji $P(z)$, stanowiącej miarę zmiennych w czasie odchylen od izokinetycznego przebiegu przemiany fazowej.

Wniosek ten potwierdza koncepcję autora odnośnie potrzeby doświadczalnego badania charakterystyk mogących dostarczyć informacji o odchyleniach od mechanizmu izokinetycznego.

Niedawno Schneider i inni [94] oznaczając wyrażenie na nadzieję matematyczną dla sferycznego wzrostu jako

$$\varphi_0(t) = \frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^t dt' \alpha(t') \left[\int_{t'}^t du G(u) \right]^3 \quad (6.29)$$

wyprowadzili układ równań różniczkowych o postaci

$$\dot{\varphi}_i(t) = \frac{1}{G(t)} \dot{\varphi}_{i-1}(t) \quad (6.30)$$

co prowadzi do zdefiniowania szeregu funkcji pomocniczych, którym Eder i

inni [95] nadali jasną interpretację fizyczną

$$\varphi_1(t) = 4\pi \int_{-\infty}^t dt' \alpha(t') \left[\int_{t'}^t du G(u) \right]^2 \quad (6.31)$$

$$\varphi_2(t) = 8\pi \int_{-\infty}^t dt' \alpha(t') \left[\int_{t'}^t du G(u) \right] \quad (6.32)$$

$$\varphi_3(t) = 8\pi \int_{-\infty}^t dt' \alpha(t') \quad (6.33)$$

Zgodnie z [95] φ_0 jest całkowitą (nie zniekształconą) objętością wszystkich sferolitów na jednostkę objętości, φ_1 - jest pełną powierzchnią wzrostu tych sferolitów na jednostkę objętości, φ_2 - pomnożoną przez 8π sumą promieni wszystkich wyżej wymienionych sferolitów na jednostkę objętości, a φ_3 - pomnożoną przez 8π liczbą tych sferolitów na jednostkę objętości.

Dalsze różniczkowanie funkcji φ_3 prowadzi do określenia szybkości nukleacji $\alpha(t)$ gdyż

$$\dot{\varphi}_3(t) = 8\pi \alpha(t) \quad (6.34)$$

Równanie (6.30) po przekształceniu prowadzi do zależności

$$\dot{\varphi}_0(t) = G(t)\varphi_1(t) \quad (6.35)$$

a po uwzględnieniu wzajemnego nakładania się sferolitów

$$\dot{\xi}_g(T) = G(t)\varphi_1(t)e^{-\varphi_0(t)} \quad (6.36)$$

co może być również zapisane w postaci

$$\dot{\xi}_g(T) = G(t)\varphi_1(t)(1 - \xi_g) \quad (6.37)$$

i oznacza, że szybkość krystalizacji jest proporcjonalna do całkowitej powierzchni sferolitów. Może to oznaczać, że w tym samym pod względem chemicznym materiale szybkość krystalizacji w danej, aktualnej temperaturze, może zależeć np. od obecności środka nukleującego lub innych czynników wpływających na morfologię próbki (np. historia temperatur).

W szeregu dalszych prac Eder i inni [70, 95, 96] zastosowali omówione wyżej równania do analizy przebiegu krystalizacji w warunkach naturalnej wymiany ciepła z otoczeniem oraz występowania gradientów temperatury.

W szeregu niedawno opublikowanych prac Ziabicki [97, 98] zaproponował nowy model dla opisu krystalizacji w warunkach nieizotermicznych. Model ten, którego podstawowe równanie przyjmuje postać

$$K(t) = [1 - \dot{T} Z]^{\frac{1}{m}} \left[K_0 e^{-\zeta} + e^{-\zeta} \int_0^{\zeta} e^{\zeta'} K_{st}[T(\zeta')] d\zeta' \right] \quad (6.38)$$

gdzie $m=n+1$ jest wykładnikiem Avramiego, n jest stałą geometryczną, a

$$\zeta(t) = \int_0^t \frac{dt'}{\tau[T(t')]} \quad \text{jest nową zmienną czasową,}$$

posługuje się szeregiem nowych charakterystyk materiałowych, wśród których: $K_{st}(T)$ jest stacjonarną szybkością krystalizacji, $\tau(T)$ - czasem relaksacji, a $Z(T)$ - funkcją szybkości nukleacji atermicznej. Charakterystyki materiałowe K_{st} , τ , i Z są funkcjami temperatury.

Stopień krystaliczności, $x(t)$ osiągnięty w chwili czasu, t , w procesie nieizotermicznym może być przedstawiony w postaci

$$P(t) \equiv [-\ln(1-x(t))]^{1/m} \equiv \int_0^t K(t') dt' \quad (6.39)$$

gdzie $P(t)$ jest nieliniową miarą stopnia konwersji wprowadzoną przez Ziabickiego [98].

Dla przypadku stygnięcia materiału ze stanu stopionego, zależność P od \dot{T} może być zapisana jako

$$P[T(t)] = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T(t)}^{T(0)} K(T') dT' = \frac{1}{\dot{T}} \left[- \int_{T(t)}^{T(0)} K_{st}(T') dT' - \dot{T} \int_{T(t)}^{T(0)} (A_1(T') + B_1(T')) K_{st}(T') dT' \right] \quad (6.40)$$

gdzie K jest pełną szybkością krystalizacji, K_{st} jest stacjonarną szybkością krystalizacji, $T(0)$ - temperaturą początkową, a $T(t)$ - temperaturą w chwili czasu t .

Funkcje $A_1(T)$ i $B_1(T)$ mogą być zapisane jako

$$A_1 = -\tau(\partial \ln K_{st} / \partial T) \quad (6.41a)$$

$$B_1 = -B_{ath} / m \quad (6.41b)$$

gdzie τ jest czasem relaksacji, a B_{ath} - charakterystyką materiałową nukleacji atermicznej.

Równanie (6.40) może być przekształcone do postaci

$$P[T(t)]\dot{T} = - \int_{T(t)}^{T(0)} K_{st}(T') dT' - \dot{T} \int_{T(t)}^{T(0)} (A_1(T') + B_1(T')) K_{st}(T') dT' \quad (6.42)$$

Łatwo zauważyć analogię pomiędzy równaniem (6.41) i równaniem (6.5c), z której wynika, że pierwszy człon w równaniach (6.41) i (6.42) pełni taką samą funkcję jak całka w równaniu (6.5c). Oznacza to, że dla procesów nieizotermicznych, prowadzonych przy różnych stałych szybkościach stygnięcia, każdej temperatury $T(t)$ wartość zmodyfikowanego stopnia konwersji P byłaby liniową funkcją $1/\dot{T}$, gdyby proces przebiegał według mechanizmu izokinetycznego, bądź stacjonarnego. Podobnie wartość $(P\dot{T})$, przy spełnieniu warunków wspomnianych wyżej, byłaby stałą, niezależną od szybkości stygnięcia \dot{T} . Odchylenia od liniowości zależności $P(1/\dot{T})_{T(t)}$ bądź stałości $(P\dot{T})_{T(t)}$ vs \dot{T} dowodzą, iż proces nie przebiega według mechanizmu izokinetycznego lub stacjonarnego i odgrywają w nim rolę mechanizmy relaksacyjne lub nukleacja atermiczna, opisane przez drugą, albo i dalsze całki rozwinięcia.

W szczególności dla stopnia krystaliczności osiągniętego na końcu procesu nieizotermicznego wyrażenie na wartość zmodyfikowanego stopnia konwersji P przyjmuje postać

$$P[T(t_{\infty})]\dot{T} = - \int_{T(t_{\infty})}^{T(0)} K_{st}(T')dT' - \dot{T} \int_{T(t_{\infty})}^{T(0)} (A_1(T') + B_1(T'))K_{st}(T')dT' \quad (6.42)$$

która dla uproszczenia może być przedstawiona jako

$$P_{\infty} = [-\ln(1 - x(t_{\infty}))]^{1/m} = \frac{1}{\dot{T}} [G_0 + \dot{T}G_1] \quad (6.43)$$

gdzie:

$$G_0 = \int K_{st}(T)dT \quad (6.44a)$$

$$G_1 = \int \tau \frac{\partial K_{st}}{\partial T} dT + \frac{1}{n+1} \int \tau \frac{\partial \ln K_{st}}{\partial \ln T} A_3(T) dT \quad (6.44b)$$

zaś $A_3(T)$ jest funkcją opisującą udział nukleacji atermicznej.

Wartość G_0 odpowiada wyrażonej przez równanie (6.10) "kinetycznej krystalizowalności" zdefiniowanej przez Ziabickiego [16] na gruncie przybliżenia izokinetycznego.

Równania powyższe otwierają drogę do badań doświadczalnych. Pomiary wykonane przy kilku stałych szybkościach chłodzenia pozwalają na skonstruowanie zależności $-\dot{T}P(t)$ od $-\dot{T}$, stanowiącej podstawę do wyznaczenia charakterystyk materiałowych [97-99]. Przechodząc do granicy przy $\dot{T} \rightarrow 0$ otrzymujemy wartość stacjonarnej szybkości krystalizacji scałkowanej w granicach od temperatury początkowej do temperatury w chwili czasu t

$$\lim_{\dot{T} \rightarrow 0} (\dot{T}P) = \int_{T(t)}^{T(0)} K_{st}(T') dT' \quad (6.45)$$

Gdy wartości $P[T(t)]$ są wyznaczone dla szeregu temperatur nieizotermicznego procesu $T(t)$, wówczas równanie (6.46) może posłużyć do wyznaczenia funkcji temperaturowej zależności stacjonarnej szybkości krystalizacji

$$K_{st}(T) = -\frac{d}{dT} \lim_{\dot{T} \rightarrow 0} (-\dot{T} \cdot P) \quad (6.46)$$

Równocześnie granica pochodnej $d(-P\dot{T})/d(-\dot{T})$ przy $\dot{T} \rightarrow 0$

$$\lim_{\dot{T} \rightarrow 0} d(-\dot{T}P)/d(-\dot{T}) = \int_{T(t)}^{T(0)} K_{st}(T') (A_1(T') + B_1(T')) dT' \quad (6.47)$$

zależy od sumy funkcji $A_1(T)$ i $B_1(T)$ opisujących wpływ efektów niestacjonarnych i nukleacji atermicznej

$$A_1(T) + B_1(T) = \frac{1}{K_{st}(T)} \frac{d}{dT} \left[\lim_{\dot{T} \rightarrow 0} \frac{d(-\dot{T}P)}{d(-\dot{T})} \right] \quad (6.48)$$

W dalszym ciągu, analizując granicę drugiej pochodnej przy $\dot{T} \rightarrow 0$ Ziabicki otrzymuje równanie

$$\lim_{\dot{T} \rightarrow 0} d^2(-\dot{T}P)/d(-\dot{T})^2 = 2 \int_{T(t)}^{T(0)} K_{st}(T') (A_2 + B_2 + A_1 B_1) dT' \quad (6.49)$$

gdzie

$$\begin{aligned} A_2 + B_2 + A_1 B_1 &= \\ &= \tau^{\bullet 2} \left[\frac{1}{K_{st}} (\partial^2 K_{st} / \partial T^2) + (\partial \ln K_{st} / \partial T) (\partial \ln \tau^{\bullet} / \partial T) \right] \\ &+ (1 - m) B_{ath}^2 / m^2 + \tau^{\bullet} (\partial \ln K_{st} / \partial T) B_{ath} / m \end{aligned} \quad (6.50)$$

Analiza postaci przedstawionych równań doprowadziła Ziabickiego do konkluzji, że wkład nukleacji atermicznej powoduje podwyższenie wartości $-\dot{T}P(t)$ w stosunku do wartości przewidywanej na gruncie modelu izokinetycznego. Podwyższenie to jest tym większe im wyższa szybkość stygnięcia \dot{T} . W przeciwieństwie do powyższego, efekty relaksacji, w obszarze temperatur wyższych od maksimum szybkości krystalizacji, T^{\bullet} , powinny spowodować obniżenie wartości $-\dot{T}P(t)$, tym większe, im wyższa jest szybkość stygnięcia. W obszarze temperatur poniżej T^{\bullet} wpływ efektów relaksacyjnych prowadzi do zwiększenia efektywnej szybkości krystalizacji.

6.2. Badania doświadczalne

Równolegle z formułowaniem wczesnych teorii krystalizacji nieizotermicznej pojawiały się pierwsze prace doświadczalne, w których pomiary dokonywano w warunkach nieizotermicznych. Już Ozawa [10], łącznie z opisem swej teorii przedstawił wyniki pomiarów krystalizacji politereftalanu etylenowego. Badania wykonano za pomocą kalorymetru DSC przy trzech szybkościach stygnięcia, a w zakresie temperatur pomiędzy 493 a 498 K udało się uzyskać prostoliniowy przebieg wykresu $\log[-\ln(1-x)]$ względem logarytmu szybkości studzenia, na podstawie którego wyznaczono wykładnik Avramiego i temperaturową zależność funkcji krystalizacji $\chi(T)$. Zakres temperatur, w którym było możliwe wyznaczenie funkcji $\chi(T)$ był zdecydowanie mniejszy od pełnego zakresu temperatur krystalizacji. Na podstawie przedstawionych wyników nie można rozstrzygnąć, czy zakres temperatur, w którym dokonano pomiary wynikał z przypadkowego doboru, czy też z napotkanych ograniczeń. Ozawa dokonał również porównania wyników uzyskanych na drodze nieizotermicznej z danymi kinetycznymi pochodzącymi z krystalizacji izotermicznej. Wykładnik Avramiego wynoszący ok. 3,6 w przypadku badań nieizotermicznych wykazał dobrą zgodność z wartością $n=4$, otrzymaną na drodze izotermicznej. Nie dokonano natomiast żadnej analizy wartości liczbowych $\chi(T)$, ani ich relacji do szybkości krystalizacji izotermicznej.

Również Nakamura i inni [12] pokazali wyniki pomiarów krystalizacji w warunkach nieizotermicznych. W tym przypadku dokonano rentgenograficznych pomiarów krystalizacji polietylenu o dużej gęstości (Sholex 6050, $M_w = 6,24 \times 10^4$). Na podstawie przebiegu procesu izotermicznego w kilku temperaturach za pomocą równania (6.5a) wyliczono przewidywany przebieg procesu krystalizacji w różnych warunkach stygnięcia.

Uzyskano dobrą zgodność krzywej przewidywanej z obserwowaną w środkowym obszarze zachodzenia procesu oraz pewne odchylenia w początkowej i końcowej fazie krystalizacji.

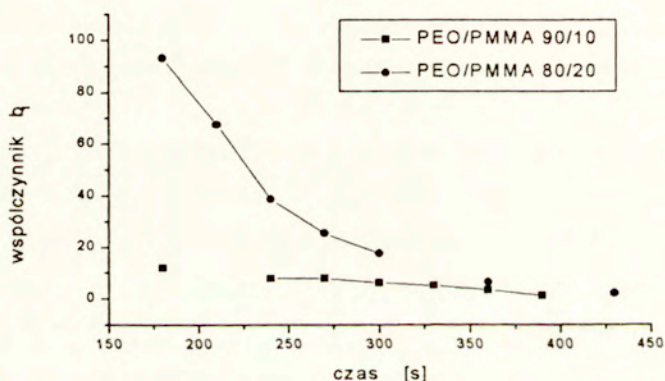
Harnish i Mushik [20] dokonali pomiarów nieizotermicznych dla kilku polimerów i za pomocą proponowanej przez siebie metody wyznaczyli wykładniki Avramiego, porównując je z wynikami pomiarów izotermicznych uzyskując na ogół dobrą zgodność.

W kilku pracach do interpretacji wyników użyto równania (6.16). Wśród tych Sabsai i inni [22] dochodzą do wniosku, że równanie to dobrze przewiduje wyniki pomiarów nieizotermicznych na podstawie danych izotermicznych. W pracy [19] z kolei dla dużych szybkości stygnięcia obserwowano lepszą zgodność przebiegów w obliczonych i zmierzonych niż dla małych. Obserwowane rozbieżności pojawiały się głównie pod koniec procesu krystalizacji.

Bardziej złożone podejście zaprezentowali Velisaris i Seferis [24] wykorzystując równania (6.23) do opisu krystalizacji PEEK (poliarylo -etero-etero-keton). Równania te opisują krystalizację jako ważoną sumę dwu nakładających się procesów. W pracy wyznaczono charakterystyki obydwu procesów i udziały każdego z nich w procesie sumarycznym. Velisaris i Seferis [24] traktują obydwa procesy jako fizycznie realne. Równania opisujące kinetykę każdego z nich dopuszczają jedynie zależność szybkości krystalizacji od aktualnej temperatury.

Eder i Włochowicz [100] badając metodą Ozawy krystalizację nieizotermiczną polietylenu i polipropylenu stwierdzają, że o ile w przypadku polipropylenu w granicach temperatur od 383K do 406K uzyskuje się liniowe wykresy Ozawy, to w przypadku polietylenu wykresy te są istotnie nieliniowe. Wykładnik Avramiego wyznaczony dla polipropylenu zależy od temperatury. Na podstawie wspomnianych wyżej wyników Eder i Włochowicz [100] dochodzą do wniosku, że przynajmniej w przypadku polietylenu równanie Ozawy nie

nadaje się do opisu rzeczywistości. Pokazana w pracy [100] dla polipropylenu liniowa zależność $\ln\chi(T)$ od temperatury wskazuje, że $\chi(T)$ wykładniczo rośnie ze spadkiem temperatury. Na podstawie równania (6.12) można wywnioskować, że funkcja $\chi(T)$ powinna osiągnąć stan nasycenia po osiągnięciu pewnej temperatury poniżej temperatury maksimum szybkości krystalizacji T^* . Dowodzi to, że zakres temperatur, dla którego wyznaczono funkcję $\chi(T)$ jest tak mały, że nie obejmuje maksimum szybkości krystalizacji i funkcja nie ujawnia swego pełnego kształtu. Podobnie nieliniowy przebieg wykresu Ozawy stwierdzili Addonizio i inni [101] podczas badań krystalizacji mieszanek politlenku etylenu z polimetakrylanem metylu.



Rys. 6.3 Zależność współczynnika b_1 od czasu krystalizacji nieizotermicznej przy szybkości stygnięcia 1,25 K/min na podstawie pracy [101].

W celu dokonania interpretacji uzyskanych wyników Addonizio i inni [101] dokonali obliczeń korzystając z równań rozwinięcia proporcjonalnego,

proponowanego przez Ziabickiego [14]. Wyznaczony przez nich współczynnik b_I zależy od składu mieszanki oraz od temperatury krystalizacji. Addonizio i inni [101] nie dyskutują fizycznego znaczenia otrzymanych wartości i nie podają wartości b_I dla różnych szybkości studzenia. Zastosowana procedura obliczeniowa, polegająca na wyznaczeniu stosunku wartości $E(t)$, rzeczywiście obserwowanych do obliczonych na podstawie danych izotermicznych dla procesu izokinetycznego (równanie 6.4), aczkolwiek z założenia słuszna, budzi wątpliwości autora odnośnie konkretnej realizacji. Wątpliwości te rodzą się na skutek zastosowania do obliczeń $E(t)$ dla procesu izokinetycznego wartości $t_{1/2}(T)$ dla stosunkowo wąskiego przedziału temperatur poniżej temperatury maksimum szybkości krystalizacji. W ten sposób pominięty został udział kryształitów wytworzonych w zakresie temperatur powyżej T^* (poczynając od temperatury topnienia T_m). W pewnym stopniu jako intuicyjne uzasadnienie takiego postępowania można by przyjąć fakt, że doświadczalnie obserwowana krystalizacja nieizotermiczna odbywa się w zakresie temperatur odpowiadających zakresowi uwzględnionych danych izotermicznych. Jednakże, jeśli wziąć pod uwagę pominięty zakres temperatur, wówczas udział procesu izokinetycznego w tym zakresie byłby większy od rzeczywiście obserwowanego i wynikający stąd współczynnik b_I miałby inną wartość i zapewne przeciwny znak.

Kamal i współpracownicy [102] zastosowali z kolei metodę Harnisha i Mushika [20] (równania 6.19 i 6.20) do analizy procesu krystalizacji ciekłokrystalicznego kopolimeru kwasu p-hydroksybenzoesowego z kwasem 2,6-hydroksynaftaleno-karboksylowym. Uzyskano [102] wartości szybkości krystalizacji, $K(T)$ w tej samej temperaturze wyraźnie różniące się w zależności od szybkości studzenia.

Badając metodami mikroskopii optycznej i kalorymetrii DSC krystalizację politlenku etylenu w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych, Martins i inni [103, 104] doszli do wniosku, że równanie

analogiczne do równania Nakamury, lecz wyprowadzone w oparciu o model Tobina [105 - 107] lepiej opisują obserwowane zachowanie badanego polimeru.

W pracy Cebe [108] za pomocą kalorymetrii DSC wykonano badania czystego polimeru i kompozytów polieteroeteroketonu (PEEK) stosując do interpretacji wyników równoległy model Velisarisa i Seferisa [24] opisany przez równania (6.23a , 6.23c). W przeciwieństwie do pracy [24], w tym przypadku przyjęto ekstrapolowane „równowagowe” wartości temperatury topnienia T_m dla każdego z procesów składowych, a nie bezpośrednio odczytane z DSC wartości temperatur pików topnienia. Cebe [108] uzyskał bardzo dobre dopasowanie krzywych doświadczalnych i obliczonych na drodze nieliniowej optymalizacji. Wyznaczone współczynniki równań (6.23a , 6.23c) przedstawione są w tabeli 6. II.

Tabela 6.II

Wartości parametrów modelowych wyznaczonych metodą nieliniowej optymalizacji dla nieizotermicznej krystalizacji PEEK [108]

dT/dt K/min=	-1,0	-5,0	-10,0
Proces 1			
N	3,45	3,45	3,45
C1 [s ⁻¹]	1,92	1,03	0,63
C2 [K]	1500	1540	1700
C3 [K ²]	10,0E+05	8,0E+05	6,3E+05
w1	0,79	0,76	0,72
Proces 2			
N	2,0	2,0	2,0
C1 [s ⁻¹]	0,68	2,03	1,06
C2 [K]	1300	1130	1650
C3 [K ²]	6,2E+05	6,1E+05	4,0E+05
w2	0,21	0,24	0,28

Stwierdzono jednak [108], że wartość stałej $K_g = ab\sigma\sigma_e T_m^0 / k\Delta h$ wyznaczona na podstawie parametrów dopasowania wynosi połowę wartości wyznaczanej z pomiarów izotermicznych.

Lopez i Wilkes [109] opisują badania nieizotermicznej krystalizacji polisiarczku p-fenyleny. Badania te wykonano także metodą kalorymetrii DSC, wykorzystując do interpretacji metodę Ozawy [10] (równanie 6.14). Dla wszystkich badanych próbek polimeru (liniowych o różnych ciężarach cząsteczkowych i rozgałęzionych) Lopez i Wilkes [109] uzyskali liniowe zachowanie wykresu Ozawy w granicach ok. 190 - 210 °C (w jednym przypadku 210 - 230 °C). Wykładnik Avramiego o wartościach dla poszczególnych próbek leżących pomiędzy 2,0 a 3,0 okazał się słabo, liniowo zależny od temperatury, a funkcja $\chi(T)$ maleje ze wzrostem temperatury. Podobnie jak miało to miejsce w poprzednio referowanych pracach Lopez i Wilkes [109] nie byli w stanie uzyskać funkcji $\chi(T)$ dla pełnego zakresu temperatur krystalizacji badanego polimeru.

Patel i Spruiell [110] poddali szczegółowej analizie proces krystalizacji BHS (Nylon-6). Badania przeprowadzono metodą DSC zarówno w warunkach izotermicznych jak i nieizotermicznych. Wyniki pomiarów izotermicznych interpretowali na gruncie teorii Avramiego, a temperaturową zależność szybkości krystalizacji uzyskali na podstawie ekstrapolacji zmierzonych dla kilku temperatur (bliskich T_m) wartości połówkowego czasu krystalizacji przy użyciu równania analogicznego do (5.18). Badania nieizotermiczne Patel i Spruiell [110] interpretowali w oparciu o model Nakamury [11, 12] oraz Kamala [19]. W ostatecznej konkluzji Patel i Spruiell [110] dochodzą do wniosku, że ani model Nakamury ani model Kamala nie są w stanie prawidłowo przewidzieć przebiegu krystalizacji nieizotermicznej na podstawie danych, pochodzących z pomiarów izotermicznych. Użyty jako równanie z parametrami dobieranymi metodą nieliniowej optymalizacji, model Nakamury lepiej niż model Kamala opisuje przebieg krystalizacji nieizotermicznej BHS.

Ciekawe wyniki przedstawili Piccarolo i inni [111, 112]. Badania krystalizacji polipropylenu przeprowadzono w warunkach bardzo szybkiego nieliniowego studzenia od temperatury topienia do temperatury końcowej

utrzymywanej przez płynące medium chłodzące. Opisano morfologię uzyskanych próbek krystalicznych oraz przeanalizowano kinetykę krystalizacji w oparciu o równanie zaproponowane przez Małkina [113-115] o postaci

$$\frac{dx}{dt} = [x_{eq} - x] \times n \ln 2 \left[\int_0^t K(T) ds \right]^{n-1} K(T) \quad (6.51)$$

w którym funkcję $K(T)$ przyjęto w postaci (5.27) proponowanej przez Ziabickiego [4, 5]. Parametry funkcji $K(T)$ wyznaczono na podstawie nieliniowej optymalizacji końcowego stopnia krystaliczności uzyskanego w procesie krystalizacji nieizotermicznej i kilku izotermicznie zmierzonych szybkości krystalizacji. Ostatecznie uzyskano następujące wartości charakterystyk: $T^* = 362 \text{ K}$ $K^* = 6 \text{ s}^{-1}$ $D = 23,5 \text{ K}$. Wartości te zestawiono z danymi literaturowymi otrzymanymi na podstawie krystalizacji izotermicznej.

Tabela 6.III

Wartości charakterystyk temperaturowej zależności szybkości krystalizacji według Piccarolo [112] w porównaniu z innymi danymi

Charakterystyki	T^* [K]	K^* [s ⁻¹]	D [K]
Według [112]	362	6	23,5
Przeliczone tab. 6.I	338	0,35	60
Przeliczone z [86]	354	0,19	34

Jak widać, rozbieżność pomiędzy poszczególnymi wynikami jest wyraźna.

Collins i Menczel [116], z kolei, przy użyciu kalorymetru DSC badali krystalizację polisiarczku fenylenu. Przy próbie zastosowania równania Ozawy

w tym wypadku okazało się, że wykresy są nieliniowe, a oznaczany wykładnik Avramiego zależy od temperatury. Lim i inni [117, 118] przeprowadzili badania nieizotermicznej krystalizacji mieszanek polipropylenu z dotriakontanem stosując metody kalorymetrii DSC i mikroskopii optycznej. Interpretacji wyników dokonano na gruncie modelu Ozawy [10] oraz wczesnego modelu Ziabickiego [8]. Na podstawie wykresów Ozawy stwierdzono, że wykładnik Avramiego zależy od koncentracji domieszki w układzie oraz od obecności czynnika nukleującego, równocześnie stwierdzono, że w większości przypadków można skonstruować uniwersalną krzywą zależności $\ln(-\ln(1-x) + n\ln(dT/dt))$ od temperatury, co świadczy o takiej samej zależności funkcji $\chi(T)$ od temperatury dla wszystkich badanych szybkości studzenia. Według Lima i innych [117] dowodzi to braku istotnego wpływu wtórnej krystalizacji. Lim i inni [117, 118] stwierdzili również, że duża zawartość domieszki zaburza kinetykę krystalizacji. Przy zastosowaniu modelu Ziabickiego Lim i inni [117, 118] popełnili istotny błąd w interpretacji parametrów modelowych, na skutek czego uzyskane charakterystyki nie mają znaczenia fizycznego. Metodę Ozawy zastosowano również w szeregu innych prac [119-122] w odniesieniu do kilku polimerów. W pracy [120] dokonano również próby rozszerzenia formalizmu Ozawy na przypadek, w którym obok krystalizacji pierwotnej w procesie nieizotermicznym występuje również krystalizacja wtórna. Hammani i inni [122] badali kinetykę krystalizacji próbek polipropylenu o różnych ciężarach cząsteczkowych. W pracy [122] Hammani i inni niewłaściwie zidentyfikowali fizyczne znaczenie funkcji $\chi(T)$ utożsamiając ją z funkcją $K(T)$ i niesłusznie założyli dla niej postać analogiczną do równania opisującego temperaturową zależność szybkości wzrostu kryształów (równanie 5.18). Isayev i współpracownicy [123] za pomocą kalorymetrii DSC zbadali kinetykę krystalizacji politereftalanu etylenowego. Interpretację wyników przeprowadzili w oparciu o założenie, że szybkość krystalizacji może być opisana przez równanie

$$\dot{x}(t) = K(T)f(x) \quad (6.52)$$

Wykazali też, że w badanym przypadku zarówno dla procesów izotermicznych jak i nieizotermicznych można skonstruować krzywe uniwersalne poprzez zdefiniowanie i uwzględnienie współczynnika przesunięcia wyrażonego przez równanie o postaci

$$a_T(T_{ij}) = \dot{x}_{ij} / \dot{x}_{rj} = K(T_{ij}) / K(T_{rj}) \quad (6.53)$$

w którym wskaźnik i numeruje szybkości studzenia, wskaźnik j kolejne wybrane stopnie krystaliczności, a wskaźnik r oznacza temperaturę odniesienia.

Na podstawie uzyskanych wyników Isayev i współpracownicy [123] wyciągnęli wniosek, że badania nieizotermiczne dostarczają tych samych informacji o kinetyce krystalizacji co badania izotermiczne, jednak w większym zakresie temperatur. Krzywej uniwersalnej nie można byłoby skonstruować dla prawa kinetycznego o bardziej złożonej postaci np.

$$\dot{x}(t) = K(T)f(x, T) \quad (6.54a)$$

lub

$$\dot{x}(t) = K(T)f(x, \dot{T}) \quad (6.54b)$$

z czego Isayev i współpracownicy [123] wyciągnęli wniosek, iż w badanym przypadku szybkość krystalizacji w czasie nie zależy od szybkości stygnięcia.

Phillips i Manson [124] również stosując technikę kalorymetrii DSC, zbadali kinetykę krystalizacji kilku polimerów. Do interpretacji wyników użyto

równania Tobina [105 - 107], zmodyfikowanego w taki sposób by uwzględnić przebieg nieizotermiczny i równoległe zachodzenie procesów krystalizacji na zarodkach homogenicznych i heterogenicznych. Phillips i Manson [124] wyznaczyli szereg parametrów charakteryzujących przebieg krystalizacji w warunkach nieizotermicznych oraz stosunki pomiędzy równowagowymi zawartościami kryształów pochodzących z różnego typu zarodków. Ding i Spruiell [125] badając przy użyciu metod mikroskopowych i depolaryzacji światła kinetykę krystalizacji polipropylenu w warunkach szybkiego, nieliniowego stygnięcia stwierdzają, że warunek izokinetyczności, zakładany przy wyprowadzaniu równania Nakamury nie jest spełniony. Wniosek ten wyprowadzony z porównania bezpośrednio zmierzonej szybkości wzrostu sferolitów i szybkości zmian stopnia konwersji może dowodzić, że aktualna szybkość krystalizacji w procesie nieizotermicznym może zależeć nie tylko od aktualnej temperatury, ale również od innych zmiennych (np. szybkości stygnięcia). Stosunkowo niedawno pojawiło się kilka prac [126, 127], w których na podstawie niesłusznego założenia o liniowej zależności $\ln\chi(T)$ od temperatury i założenia gaussowskiego kształtu piku DSC, zaproponowano metodykę interpretacji wyników pomiarów DSC. Mimo ciekawej koncepcji postępowania polegającej na wykorzystaniu punktów przegięcia i maksimum krzywej DSC uzyskane wyniki nie mają istotnego znaczenia. Ideę taką, bez wspomnianych wyżej założeń rozwinął niedawno Lambrigger [128]

Stwierdzana w literaturze nieadekwatność izokinetycznego modelu Ziabickiego - Nakamury często jest przypisywana występowaniu wtórnej krystalizacji. Opinię tę, przez wielu uważaną za kontrowersyjną, ostatnio podtrzymali Verhoyen i inni [129], stosując do interpretacji wyników badań krystalizacji politereftalanu etylenowego rozszerzony przez siebie model izokinetyczny, uwzględniający superpozycję dwóch procesów o różnych charakterystykach kinetycznych, odpowiadających krystalizacji pierwotnej i

krystalizacji wtórnej. Verhoyen i inni [129] uważają, że uzyskali wystarczającą dokładność opisu krystalizacji w warunkach nieizotermicznych i przewidują zastosowanie modelu (po uzupełnieniu zależności od orientacji molekularnej) do modelowania procesu technologicznego.

7. Badania krystalizacji polipropylenu

7.1. Wnioski wynikające z przeglądu literatury

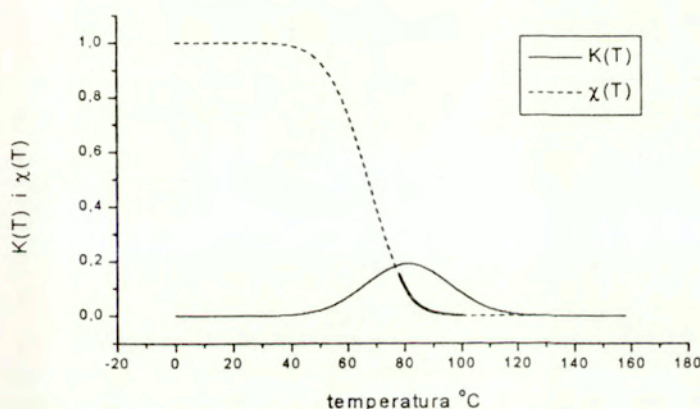
Przedstawiony powyżej przegląd literatury wykazuje, przede wszystkim dysproporcję pomiędzy liczbą zaproponowanych modeli teoretycznych a ilością i wiarygodnością danych doświadczalnych. Istniejące wyniki doświadczalne nie dostarczają jednoznacznych informacji i nie weryfikują proponowanych modeli. Często wynika to stąd, iż propozycje modelowe traktowane są z założenia jako obowiązujące, a wyniki doświadczalne prezentowane są w zakresie, w którym dany model może być zastosowany.

Łatwo również zauważyć, że w przeważającej większości referowanych prac badania krystalizacji nieizotermicznej dokonywane są za pomocą kalorymetrii DSC. Mimo ogromnej czułości i naturalnej dla kalorymetrii skaningowej zmienności temperatury, metoda ta budzi wiele zastrzeżeń i wymaga starannego stosowania poprawek związanych z transportem ciepła pomiędzy krystalizującą próbką a układem pomiarowym [130]. Metody kalorymetryczne nie są również w stanie rozróżnić procesów krystalizacji, w których współistnieją różne formy strukturalne, mogące decydować o własnościach wytworzonego materiału.

W opisach badań doświadczalnych często spotyka się błędy spowodowane przez niewłaściwą interpretację charakterystyk modelowych.

Jednym z przykładów może być założenie wykładniczego kształtu funkcji Ozawy $\chi(T)$.

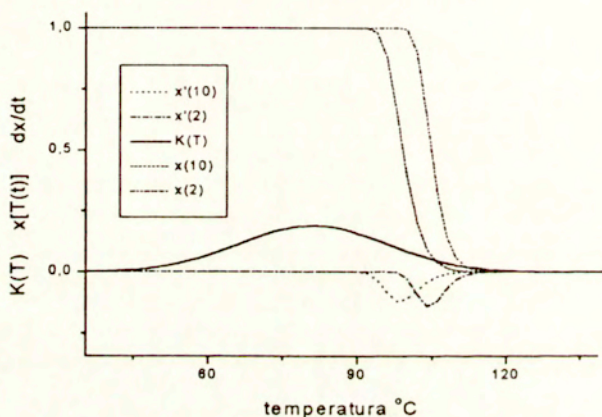
Na rys. 7.1. przedstawiono wykres funkcji szybkości krystalizacji $K(T)$ dla polipropylenu, wyliczony przez autora obecnej pracy na podstawie wartości zamieszczonych w Tabeli 5.IV. oraz wykres funkcji Ozawy wyliczonej na podstawie zależności (6.12). Pogrubiony fragment funkcji $\chi(T)$ wskazuje część, którą autorowi udało się aproksymować funkcją wykładniczą, co odpowiada założeniu liniowości $\ln\chi(T)$.



Rys 7.1. Wykresy funkcji szybkości krystalizacji $K(T)$ oraz znormalizowanej do jedności funkcji Ozawy $\chi(T)$

Innym, spotykanym w literaturze, np. [117], błędem interpretacyjnym jest utożsamianie zmierzonej krzywej DSC z funkcją $K(T)$. Rys. 7.2 przedstawia wyliczone przez autora na podstawie równania (6.5a) przebiegi zmian stopnia

krystaliczności, $x[T(t)]$ w czasie stygnięcia z dwiema szybkościami oraz dx/dt - odpowiadające krzywom DSC. Obliczenia te odpowiadają zastosowaniu modelu Ziabickiego i Nakamury z użyciem danych dla krzywej $K(T)$, zamieszczonych w tabeli 5.IV., wyznaczonych na podstawie pomiarów izotermicznych. Wyraźnie widać, że krzywe dx/dt nie mogą być interpretowane jako $K(T)$.



Rys. 7.2. Zmiany stopnia krystaliczności $x[T(t)]$ oraz pochodnej dx/dt przy chłodzeniu polipropylenu ze stanu stopionego w zestawieniu z funkcją $K(T)$ wyliczone na podstawie modelu Ziabickiego i Nakamury.

7.2. Cel podjętych badań

Opisane poniżej badania, przeprowadzone głównie za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego pochodzącego ze źródła synchrotronowego przeprowadzono w celu doświadczalnego wykrycia prawidłowości występujących podczas nieizotermicznej krystalizacji modelowego polimeru.

W szczególności celem pracy było:

- zbadanie zachowania w procesie krystalizacji nieizotermicznej różnych form krystalograficznych
- zbadanie stosowalności wybranych modeli izokinetycznych do opisu postępu krystalizacji
- zbadanie stosowalności modelu krystalizacji nieizokinetycznej i niestacjonarnej do opisu postępu krystalizacji i wyznaczenie charakterystyk modelowych.
- Zbadanie niektórych charakterystyk rozwoju morfologii w procesie krystalizacji nieizotermicznej
- Zbadanie niektórych charakterystyk kształtowania morfologii na poziomie mikroskopowym.
- Porównanie uzyskanych wyników z wynikami badań izotermicznych przeprowadzonych na tym samym materiale.

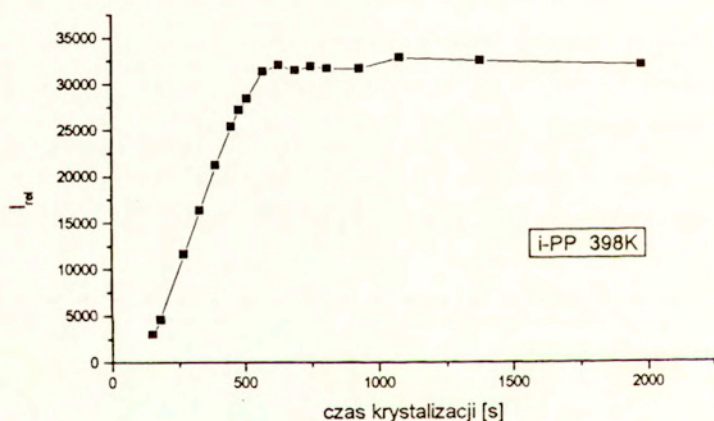
7.3. Materiał do badań

Badania przeprowadzono na izotaktycznym polipropylenie o wysokiej czystości produkcji Himont o ciężarze molekularnym $M_w=476 \times 10^3$, i stosunku $M_w/M_n = 6$. Ten sam materiał był używany w pracach Piccarolo [112] i Alfonso [131].

7.4. Krystalizacja izotermiczna

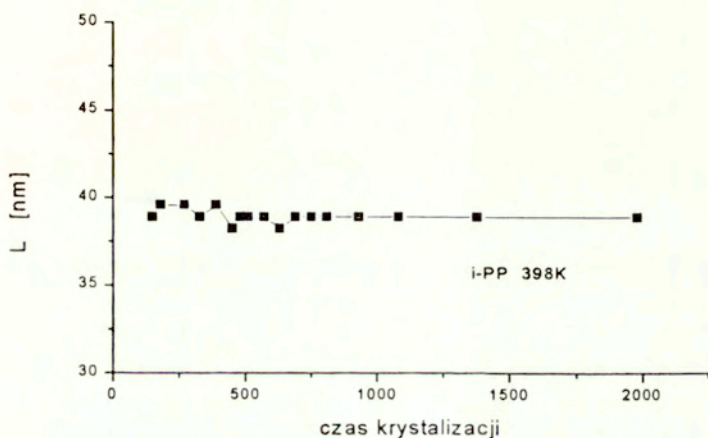
7.4.1. Dyfrakcyjne badania synchrotronowe

Rozwój technik synchrotronowych umożliwił autorowi obecnej rozprawy dokonanie badań kinetyki krystalizacji przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Badania przeprowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiego promieniowania synchrotronowego pod małymi kątami, wykazują, że w zakresie rozproszenia SAXS, maksimum refleksu długiego okresu pojawia się na wczesnym etapie procesu krystalizacji i jego położenie nie ulega zmianom w czasie, podczas gdy intensywność refleksu rośnie aż do osiągnięcia stanu nasycenia. (p. rys. 7.3 i 7.4).



Rys. 7.3 Zmiany względnej intensywności maksimum rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami w czasie izotermicznej krystalizacji próbki polipropylenu.

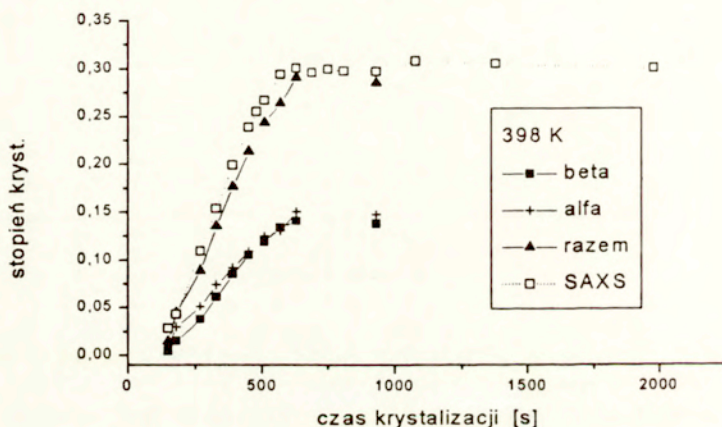
Ze stałości położenia maksimum refleksu wynika, iż długi period powtarzalności kształtuje się już na początku krystalizacji izotermicznej i jego wartość nie zmienia się w czasie zachodzenia procesu krystalizacji. Zależność tę przedstawiono na rys. 7.4.



Rys. 7.4. Długi period powtarzalności, wyznaczony na podstawie rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami, jako funkcja czasu izotermicznej krystalizacji próbki polipropylenu. Czas mierzony w sekundach.

Niezmiennosc długiego okresu powtarzalności przy równoczesnym wzroście jego intensywności sugeruje mechanizm krystalizacji, w którym wzrost objętości kryształów zachodzi bez naruszenia periodyczności uporządkowania ułożonych naprzemiennie warstw krystalicznych i amorficznych.

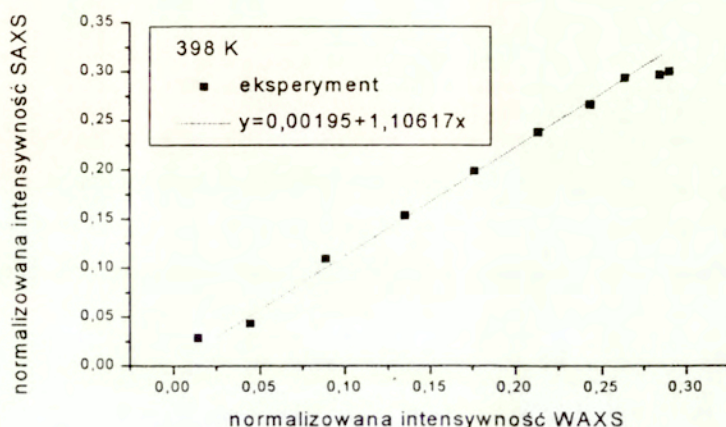
Intensywność promieniowania rozproszonego pod małymi kątami zależy zarówno od różnicy gęstości elektronowej współistniejących w danym momencie faz, jak też od koncentracji, a więc stopnia krystaliczności. Tak więc wzrost stopnia krystaliczności, może również być przyczyną wzrostu intensywności rozproszenia pod małymi kątami. Rys. 7.5. pokazuje zmiany intensywności linii dyfrakcyjnych rozproszenia szerokokątowego w zestawieniu z intensywnością rozproszenia SAXS.



Rys. 7.5. Zmiany zawartości faz krystalicznych alfa i beta oraz sumarycznego stopnia krystaliczności w próbce polipropylenu krystalizowanego izotermicznie ze stanu stopionego w funkcji czasu krystalizacji

Jak można zauważyć na rysunkach 7.5 i 7.6 zmiany intensywności rozpraszania pod małymi kątami zachodzą współbieżnie ze zmianami intensywności linii dyfrakcyjnych w zakresie rozproszenia szerokokątowego, a

więc odpowiadają przyrostowi stopnia krystaliczności próbki. Szczególnie uwidacznia to rys 7.6. przedstawiający korelację pomiędzy normalizowanymi intensywnościami refleksów rozproszenia pod małymi (SAXS) i dużymi kątami (WAXS).



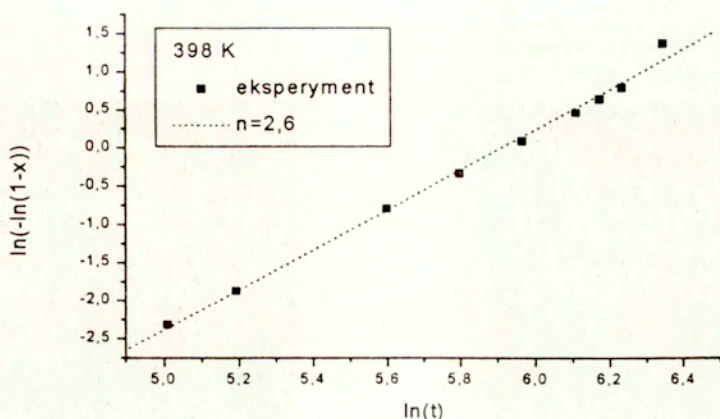
Rys. 7.6. Współzależność normalizowanych, względnych intensywności rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi i dużymi kątami, obserwowanych podczas izotermicznej krystalizacji polipropylenu.

Idealna linia regresji pomiędzy obydwoma wielkościami wydaje się definitywnie wspierać twierdzenie, iż właśnie stopień krystaliczności jest czynnikiem odpowiedzialnym za wzrost intensywności rozproszenia pod małymi kątami. Wartości współczynników regresji wskazują, że przyrost intensywności SAXS jedynie w minimalnym stopniu wyprzedza przyrost intensywności WAXS.

Oznacza to, że w czasie krystalizacji izotermicznej tworzenie się struktury wyższego rzędu, polegającej na porządkowaniu ułożenia kryształów lamelarnych względem siebie z wytworzeniem amorficznych warstw rozdzielających zachodzi na bardzo wczesnym etapie formowania struktury. Dalszy wzrost objętości kryształów, ujawniający się we wzroście intensywności linii dyfrakcyjnych, nie zaburza wytworzonego uporządkowania nadkrystalicznego.

Interesujące jest również zbadanie zachowania rentgenograficznie wyznaczonego stopnia konwersji fazy stopionej w krystaliczną w aspekcie klasycznego modelu kinetyki krystalizacji. Rys. 7.7. przedstawia wykres Avrami'ego dla sumarycznego stopnia krystaliczności wyznaczonego z pomiarów rentgenograficznych.

Zamieszczony poniżej wykres wskazuje zarówno na to, że badany polimer w warunkach izotermicznych zachowuje się zgodnie z klasycznym modelem kinetycznym, jak również, że metodyka rentgenograficznych pomiarów czasie rzeczywistym daje wyniki zgodne z danymi literaturowymi pochodzącymi z innych pomiarów. Na podstawie powyższego wykresu wyznaczono wartość wykładnika Avramiego $n=2,6$ oraz wartość stałej szybkości krystalizacji $k=1,877 \times 10^{-7} \text{ [s}^{-2,6}\text{]}$.

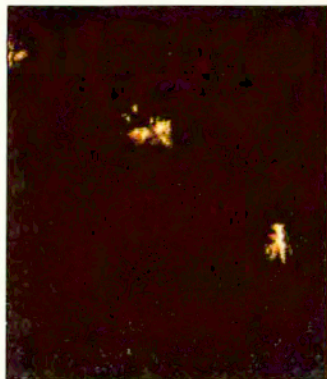


Rys. 7.7. Wykres Avrami'ego dla rentgenograficznie wyznaczonych zmian globalnego stopnia krystaliczności w czasie izotermicznej krystalizacji polipropylenu w temperaturze 398 K.

Przytoczone wyżej wyniki rentgenograficznych badań krystalizacji izotermicznej, chociaż wrywkowe i nie stanowiącej głównego nurtu tej rozprawy mogą stanowić test metodyki zastosowanej dalej do badań krystalizacji w warunkach nieizotermicznych.

7.4.2. Badania mikroskopowe

Rys. 7.8. ilustruje kolejne stadia wzrostu sferolitów obserwowanych przez autora w próbce polipropylenu.



265 s



495 s



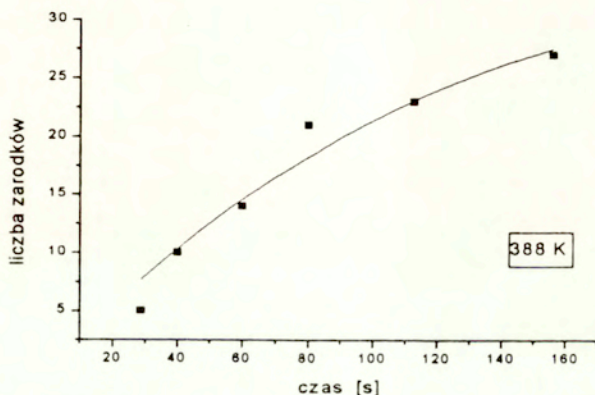
805 s



1565 s

Rys. 7.8. Fotografie mikroskopowe prezentujące kolejne stadia wzrostu sferolitów w próbce polipropylenu poddanej stopieniu i ochłodzeniu do temp. 398 K

Obserwacje mikroskopowe (por. rys. 7.8.) wskazują na występowanie procesów nukleacji i wzrostu sferolitów. Przebieg procesu nukleacji sferolitów w przykładowo wybranej temperaturze 388 K przedstawia rys. 7.9.



Rys. 7.9. Przebieg zarodkowania sferolitów podczas izotermicznej krystalizacji polipropylenu w przykładowo wybranej temperaturze.

Widać, że w czasie procesu krystalizacji izotermicznej szybkość nukleacji nie jest stała.

Rys. 7.10. prezentuje zależności promienia sferolitu od czasu krystalizacji izotermicznej dla dwu wybranych temperatur. Rysunek wyraźnie dokumentuje, że promień sferolitu jest liniową funkcją czasu, a zatem szybkość wzrostu sferolitów jest w danej temperaturze stała. Równocześnie wyraźnie widać, że szybkość wzrostu sferolitów jest silnie zależna od temperatury.

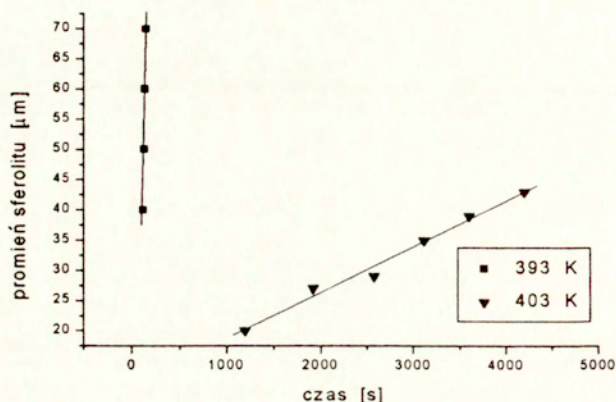


Fig. 7.10. Szybkość wzrostu sferolitów polipropylenu podczas izotermicznej krystalizacji w dwu przykładowo wybranych temperaturach

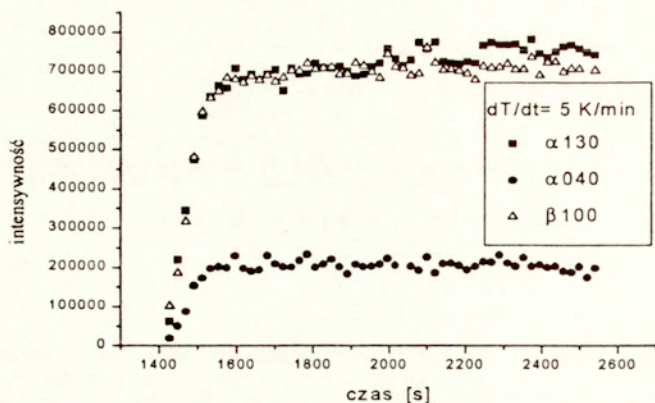
Obserwacje mikroskopowe przeprowadzone na polipropylenie stanowiącym również przedmiot badań rentgenograficznych wskazują, że przynajmniej w zakresie formowania morfologii, proces krystalizacji odbywa się poprzez nukleację i wzrost sferolitów. Zaobserwowane zależności są zgodne z opisanymi w literaturze zachowaniami podobnych materiałów.

7.5. Krystalizacja nieizotermiczna

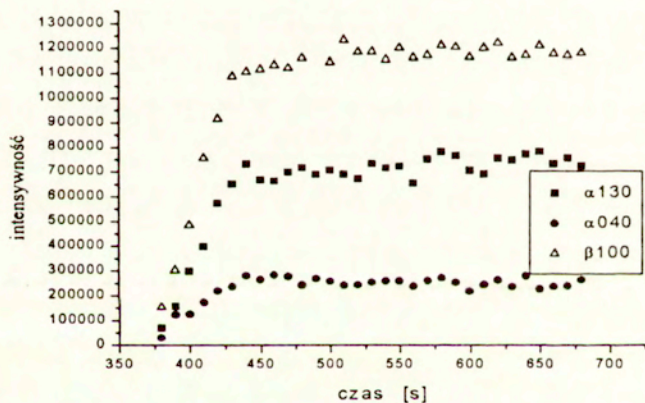
7.5.1. Dyfrakcyjne badania synchrotronowe (WAXS).

Jak już wspomniano wcześniej pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego ze źródła synchrotronowego pozwoliły na rozróżnienie krystalizacji dwu form krystalograficznych polipropylenu oraz dały wgląd w kształtowanie się morfologii polimeru.

Podobne badania, autor przeprowadził również w warunkach nieizotermicznych. Rys. 7.11. przedstawia wykres zmian intensywności linii dyfrakcyjnych od próbki polipropylenu w czasie krystalizacji nieizotermicznej z szybkością stygnięcia wynoszącą 5 K/min. Rys. 7.12. przedstawia z kolei przebieg zmian intensywności tych samych linii dyfrakcyjnych w funkcji czasu stygnięcia, lecz przy szybkości studzenia 20 K/min. Łatwo zauważyć, że w końcowym stadium krystalizacji, przy szybkości stygnięcia 5 K/min intensywność linii pochodzącej od formy β praktycznie pokrywa się z intensywnością linii 130 pochodzącej od formy α . W przypadku większej szybkości stygnięcia, wynoszącej 20 K/min, intensywność formy β wyraźnie przewyższa intensywność linii pochodzącej od formy α . Oznacza to, że zawartość tych form po zakończeniu krystalizacji w różnych warunkach studzenia jest wyraźnie różna.

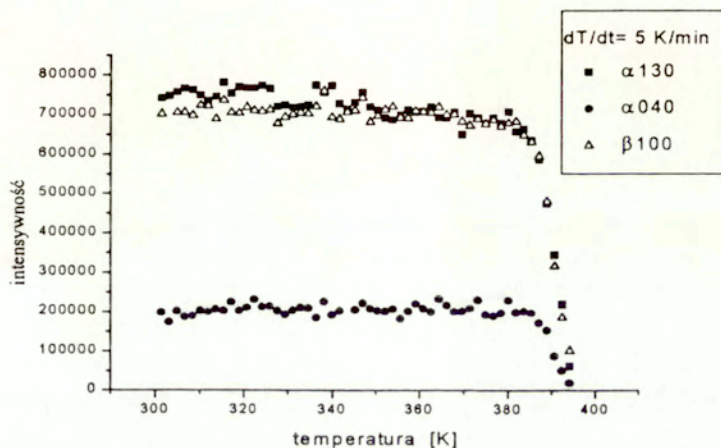


Rys. 7.11. Zmiany intensywności linii dyfrakcyjnych w czasie stygnięcia próbki polipropylenu z szybkością 5 K/min



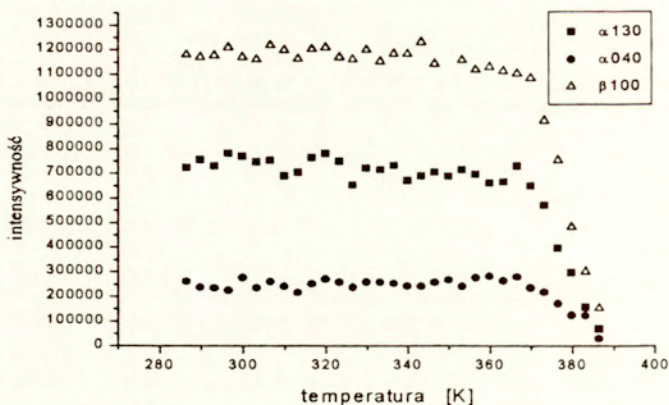
Rys. 7.12. Zmiany intensywności linii dyfrakcyjnych w czasie stygnięcia próbki polipropylenu z szybkością 20 K/min

Widać również, że w zależności od szybkości stygnięcia proces krystalizacji zachodzi w różnym czasie. Interesujące jest jak w obu przypadkach krystalizacja zachowuje się w funkcji temperatury. Przykładowe zależności intensywności linii dyfrakcyjnych od temperatury przy studzeniu z szybkościami 5 K/min i 20 K/min pokazano na rysunkach 7.13. i 7.14.



Rys. 7.13. Zmiany intensywności linii dyfrakcyjnych w funkcji temperatury osiąganey w czasie stygnięcia próbki polipropylenu z szybkością 5 K/min

W przypadku chłodzenia z szybkością 5 K/min szybki proces zmian intensywności odpowiadający krystalizacji polimeru rozpoczyna się w temperaturze ok. 395 K. Proces ten ulega nasyceniu praktycznie już po osiągnięciu temperatury 380 K. Poniżej tej temperatury proces zmian intensywności jest już powolny.



Rys. 7.14. Zmiany intensywności linii dyfrakcyjnych w funkcji temperatury osiąganej w czasie stygnięcia próbki polipropylenu z szybkością 20 K/min

W przypadku studzenia próbki z szybkością 20 K/min szybki przyrost intensywności linii dyfrakcyjnych rozpoczyna się nieco poniżej temperatury 390 K osiągając stan nasycenia w temperaturze około 370 K. Z porównania rysunków 7.13. i 7.14. widać więc, że przy większej szybkości stygnięcia krystalizacji rozpoczyna się w niższej temperaturze.

W celu przeprowadzenia ilościowej interpretacji autor dokonał przeliczenia intensywności linii na stopień krystaliczności za pomocą równań (4.3), a następnie aproksymacji za pomocą, zaproponowanej przez siebie, funkcji o postaci

$$\Phi(T) = \begin{cases} (A_1 - A_2) / [1 + \exp((T - T_0) / \Delta T)] + A_2 & \text{dla } T < T' \\ a + (T - T')^\varphi & \text{dla } T > T' \end{cases} \quad (7.1)$$

gdzie

T^* jest odpowiednio wybraną temperaturą przejścia pomiędzy sigmoidalnym, a liniowym przebiegiem zmian krystaliczności, obserwowanym w końcowej fazie procesu. Wszystkie pozostałe parametry mają charakter zmiennych dopasowywalnych. Równanie (7.1) pozwoliło autorowi na uzyskanie doskonałej dokładności dopasowania do przebiegu wartości zmierzonych. Wartości współczynników dopasowania dla form α i β zamieszczono w tabelach 7.I.a. i 7.I.b. Dopasowany kształt krzywych krystalizacji, mimo iż składa się z dwu funkcji: sigmoidalnej w początkowym okresie i liniowej w końcowym, nie jest w tej pracy traktowany jako dowód istnienia podwójnego mechanizmu krystalizacji, lecz jedynie jako forma przedstawienia wyników w wygładzonej postaci analitycznej.

Tabela 7.I.a

Parametry dopasowania krzywych według równania (7.1) do danych doświadczalnych dla formy krystalograficznej α polipropylenu

Szybkość stygnięcia $ T' $ [K/min]	5	10	15	20
[K/s]	0,08173	0,1683	0,24403	0,33429
Forma α				
A1	0	0	0	0
A2	0,2887	0,185	0,1575	0,14
x0	386,89	383,52	379,27	374,33
Dx	-1,9646	-2,9901	-3,5	-3,9273
T^*	370	360	360	350
A	0,41056	0,286	0,23	0,18552
B	-0,00033	-0,00028	-0,0002	-0,00013

Tabela 7.1.b.

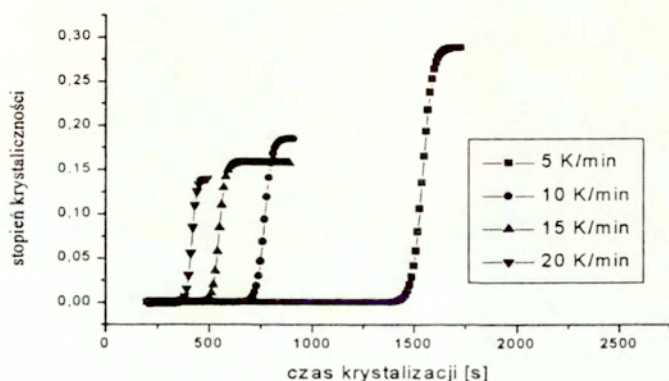
Parametry dopasowania krzywych według równania (7.1) do danych doświadczalnych dla formy krystalograficznej β polipropylenu

Szybkość stygnięcia $ T' $ [K/min]	5	10	15	20
Forma β				
A1	0	0	0	0
A2	0,22289	0,12805	0,124	0,17532
x0	386,89	383,22	379,9	374,5
Dx	-1,9646	-2,7173	-3,4	-4,2196
T*	370	368		
A	0,23494	0,1682	0,124	0,17532
B	-0,00002	-0,00011	0	0

Jak widać na rys. 7.2 krystalizacja nieizotermiczna przebiega szybko w stosunkowo wysokich temperaturach i stan bliski nasycenia może być osiągany jeszcze przed osiągnięciem temperatury maksimum krystalizacji. Prawdopodobne jest więc, że spowolnienie krystalizacji w drugiej fazie procesu jest związane z wyczerpaniem materiału zdolnego do przemiany, co fizycznie byłoby opisywane za pomocą tego samego równania kinetycznego co etap pierwszy. Nie jest jednak jasne czy następuje tu zmiana mechanizmu, tj. zmiana równania kinetycznego jakemu podlegałby proces w drugiej fazie, zagadnienia tego bez dodatkowych badań nie można z góry rozstrzygnąć.

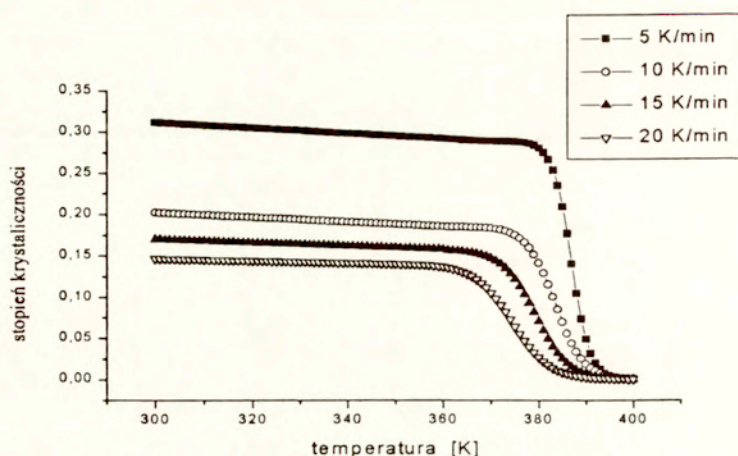
Zależność stopnia krystaliczności formy α od czasu krystalizacji w warunkach nieizotermicznych przedstawiono na rys. 7.15. Można tu wyraźnie

zauważyć, że im większa szybkość stygnięcia, tym niższy uzyskuje się końcowy stopień krystaliczności i oczywiście tym wcześniej zachodzi krystalizacja. Oczywiście różnice w czasie pojawienia się i przebiegu krystalizacji są ściśle związane ze zmianami temperatury.



Rys. 7.15. Zależność stopnia krystaliczności formy α od czasu krystalizacji nieizotermicznej przy różnych szybkościach stygnięcia

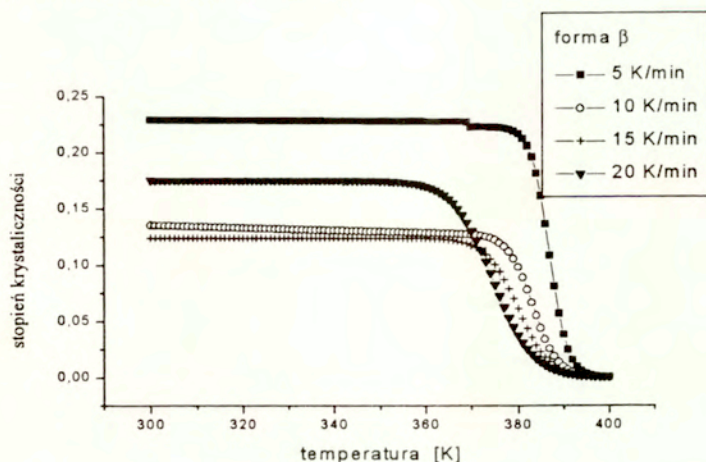
Zachowanie się procesów krystalizacji w funkcji temperatury przy różnych szybkościach stygnięcia demonstruje zamieszczony poniżej rys. 7.16. Poza tym, co już ujawnił poprzedni rysunek, można tu zauważyć jeszcze inną prawidłowość mianowicie, że, im wyższa szybkość stygnięcia, tym bardziej główna część procesu krystalizacji przesuwana jest w kierunku niższych temperatur.



Rys. 7.16. Zależność stopnia krystaliczności formy α od temperatury w czasie krystalizacji nieizotermicznej przy różnych szybkościach stygnięcia

Podobną zależność stopnia krystaliczności od temperatury w procesie nieizotermicznej krystalizacji przedstawia rysunek 7.17. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj fakt, iż wartości końcowego stopnia krystaliczności układają się w tym przypadku inaczej niż miało to miejsce w przypadku formy α , (p. rys. 7.16). Szczególnie dotyczy to przebiegu krzywej dla szybkości stygnięcia 20 K/min. Należy zauważyć, że dla tej samej szybkości stygnięcia i tej samej temperatury punkty doświadczalne dla obydwu form krystalograficznych są mierzone w tym samym momencie i odczytywane z tej samej krzywej dyfrakcyjnej. Oznacza to więc, że różne zachowanie obydwu form nie może

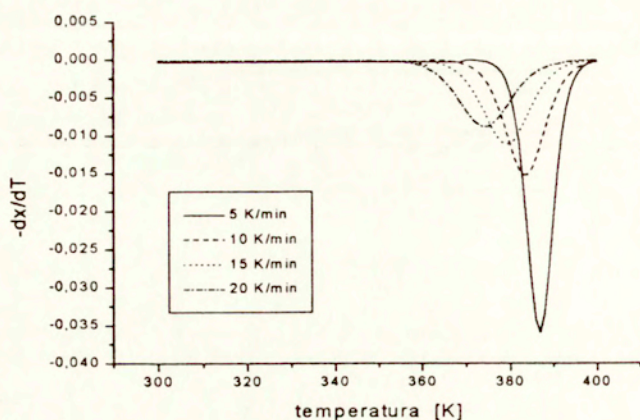
być spowodowane przez błąd pomiarowy.



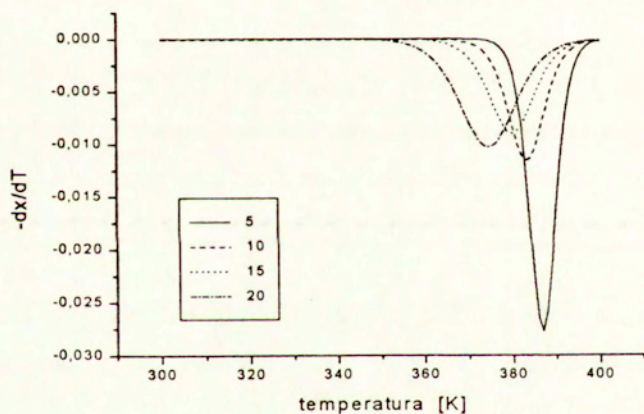
Rys. 7.17 Zależność stopnia krystaliczności formy β od temperatury w czasie krystalizacji nieizotermicznej przy różnych szybkościach stygnięcia.

Musi to więc oznaczać, że w przypadku krystalizacji formy β przy względnie wysokich szybkościach stygnięcia pojawia się mechanizm powodujący zwiększenie szybkości krystalizacji.

Na rysunkach 7.18 i 7.19 przedstawione są, obliczone na drodze numerycznego różniczkowania, pochodne temperaturowych zależności stopnia krystaliczności. Analizując przebieg pochodnych zmierzonych zależności autor dochodzi do wniosku, że wartości położenia punktów charakterystycznych na krzywych kinetycznych form α i β dla tych samych szybkości stygnięcia są praktycznie takie same, a różnią się jedynie wartości stopnia krystaliczności. Wyraźne różnice obserwuje się porównując różne szybkości stygnięcia, nawet dla tej samej formy strukturalnej. Położenia punktów charakterystycznych dla pochodnych dx/dT i d^2x/dT^2 pokazano w Tabeli 7.III.



Rys. 7.18. Pochodne krzywych kinetycznych dla formy α polipropylenu przy nieizotermicznej krystalizacji z różnymi szybkościami studzenia.



Rys. 7.19. Pochodne krzywych kinetycznych dla formy β polipropylenu przy nieizotermicznej krystalizacji z różnymi szybkościami studzenia.

Tabela 7.III.

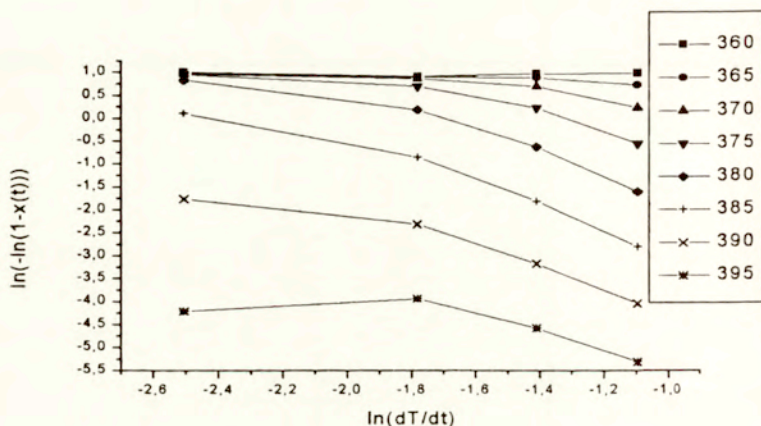
Punkty charakterystyczne pochodnych krzywych kinetycznych
nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu

Forma α				
dT/dt	5	10	15	20
$=$				
dx/dT				
T_{max}	387,1	383,4	378,8	375,9
d^2x/dT^2				
T_{zero1}	404,3	413,7	415,4	412,7
T_{max1}	389,6	388,5	383,7	379,3
T_{zero2}	387,1	383,4	378,8	375,9
T_{max2}	383,9	378,4	373,9	369,3
T_{zero3}	371,6	359,8	349,5	349,2
Forma β				
dx/dT	5	10	15	20
$=$				
dx/dT				
T_{max}	387	383,5	379,5	374,5
d^2x/dT^2				
T_{zero1}	400	400	400	400
T_{max1}	390	387	385	380
T_{zero2}	387	383,5	379,5	374,5
T_{max}	384	379	375	369
T_{zero3}	372	366	360	352

W obydwu przypadkach ze wzrostem szybkości stygnięcia obniża się temperatura położenia maksimum pochodnej dx/dT , oraz zwiększa jej szerokość.

W celu wyznaczenia charakterystyk kinetycznych i sprawdzenia stosowalności opisanych w poprzednim rozdziale modeli matematycznych wykonano kilka prób opisanie uzyskanych wyników za pomocą różnych

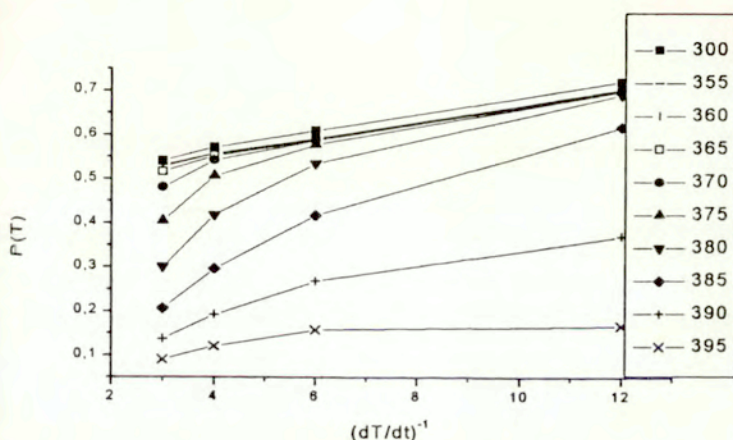
równań kinetycznych. Rysunek 7.20 przedstawia wykres odpowiadający podejściu Ozawy.



Rys. 7.20. Wykres Ozawy dla nieizotermicznej krystalizacji formy α polipropylenu, uzyskany na podstawie danych rentgenograficznych.

Jak widać, poszczególne linie wykresu z reguły nie są do siebie równoległe, ani też nie są prostymi. W obszarze niskich temperatur, na końcu krystalizacji uzyskuje się wprawdzie wykres prostoliniowy, ale wyznaczony na jego podstawie wykładnik Avramiego ma bardzo małą wartość. Rozsądne wartości $n \approx 2,8$ uzyskuje się jedynie na fragmentach krzywych w temperaturach 375 - 390 K, odpowiadających środkowej części krzywej kinetycznej tj. głównej części przemiany. Dobierając odpowiednio wąski zakres temperatur i szybkości studzenia można uzyskać postać wykresu zapewniającą oczekiwane wartości liczbowe wyników, lecz w większej części zakresu krystalizacji uzyskiwane wyniki znacznie odbiegają od powszechnie przyjętych oczekiwań. Można więc jedynie wysnuć stąd wniosek, iż metoda Ozawy nie zapewnia opisu procesu krystalizacji w pełnym zakresie warunków jego zachodzenia.

Jak wspomniano wcześniej równanie (6.5c) w przypadku stałej szybkości studzenia może stanowić test stosowalności stacjonarnego modelu izokinetycznego. W przypadku stosowalności tego modelu, dla każdej z temperatur osiąganych w procesie nieizotermicznym wykres $P(t) = [-\ln(1-x)]^{1/n}$ względem $1/T$ powinien być linią prostą, przechodzącą przez początek układu współrzędnych o nachyleniu zależnym od temperatury, odpowiadającym wartości całki występującej w równaniu (6.5c). Rysunek 7.21 przedstawia taki wykres dla formy α polipropylenu.



Rys. 7.21. Wykres miary postępu krystalizacji $P(t)$ formy α polipropylenu w funkcji odwrotności szybkości studzenia.

Rysunek 7.21 wyraźnie wykazuje, że postęp krystalizacji, wyrażony poprzez miarę $P()$, nie jest liniową funkcją odwrotności szybkości studzenia, ani też nie przechodzi przez początek układu współrzędnych. Oznacza to zarówno, że dla opisanego zachowania postępu krystalizacji, do wartości całki $\int_{T_0}^T K(T') dT'$ występującej w równaniu (6.5c) musi być dodana funkcja, która jest zależna od temperatury i szybkości studzenia. Wydaje się, że do wyznaczenia tej

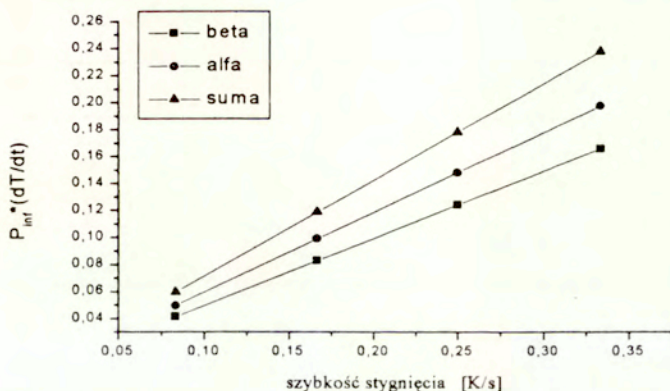
dodatkowej funkcji można byłoby posłużyć się równaniami (6.6) i (6.7). Procedura ta wymagałaby niezależnego wyznaczenia wartości całki na podstawie pomiarów izotermicznych. W chwili obecnej istnienie nowego, bardziej ogólnego modelu zniechęca do podejmowania prób ilościowego wykorzystania tego podejścia. Tym niemniej jakościowe znaczenie zależności pokazanych na rys. 7.21. jest doniosłe, gdyż jawnie demonstruje niestosowność izokinetycznego, stacjonarnego modelu do opisu procesu nieizotermicznej krystalizacji.

Opisane wcześniej prace nad doskonaleniem modelu izokinetycznego opierały się na założeniu, że przyczyną odchyłeń pomiędzy opisem modelowym a mierzonym przebiegiem krystalizacji, jest występowanie wtórnej krystalizacji. Oczywiście mechanizmu tego nie można ignorować, jednak należy przypuszczać, że wpływu zmiany mechanizmu od pierwotnej do wtórnej krystalizacji (zachodzącej poprzez wypełnianie pozostałych po pierwotnym procesie niezakrystalizowanych luk) można oczekiwać pod koniec procesu. Obserwowane na rys. 7.21 zachowanie wskazuje, iż odchylenia od przebiegu izokinetycznego występują przy wszystkich szybkościach stygnięcia i w całym zakresie temperatur, w których zachodzi krystalizacja. W związku z tym wydaje się uzasadnione poszukiwanie modelu, w którym nie stosuje się założeń o izokinetyczności lub stacjonarności procesu.

Warunki te spełnia model niedawno zaproponowany przez Ziabickiego [97, 98] i opisany w poprzednim rozdziale (równania 6.38 - 6.50). Kolejnym więc krokiem będzie dokonanie interpretacji przedstawionych powyżej danych doświadczalnych na gruncie tego modelu.

Równanie (6.43) dostarcza najprostszej drogi do interpretacji danych doświadczalnych pochodzących z krystalizacji nieizotermicznej, prowadzonej podczas studzenia z kilkoma stałymi szybkościami dT/dt . W tym celu należy wyznaczyć wartości $P_{inf} = [-\ln(1-x(t_{\infty}))]^{1/m}$ i wykonać wykres $-P_{inf}(dT/dt)$ względem $-(dT/dt)$ oraz wyznaczyć nachylenie i punkt przecięcia z osią P .

Wykres taki dla zawartości obydwu form krystalograficznych α , β oraz ich sumy przedstawiono na rys. 7.22.



Rys. 7.22. Zależność iloczynu $P(t) \times (dT/dt)$ od (dT/dt) dla końcowego stanu krystalizacji nieizotermicznej polipropylenu

Zależności przedstawione na rys. 7.22, dla obydwu form, a także dla ich sumy są liniami prostymi. Wyznaczone na ich podstawie charakterystyki kinetyczne zamieszczono w Tabeli 6.VI. (Wstępne wyniki dotyczące tego fragmentu badań opublikowano w pracach [133-136]. W tabeli zestawiono wyniki uzyskane dla tego samego polimeru na drodze rentgenograficznej i za pomocą kalorymetrii DSC. Wartości G_0 dla obydwu form są bardzo małe, zaś G_I są wyraźnie wyższe. Oznacza to, że przebieg krystalizacji odbiega od modelu stacjonarnego czy też izokinetycznego, a wartość G_I jest miarą odchyień od tego procesu. Z równania (6.43) wynika, że G_0 odpowiada "kinetycznej krystalizowalności", G , (p. równanie 6.10) wprowadzonej przez Ziabickiego na gruncie modelu izokinetycznego [16].

Tabela 7.IV

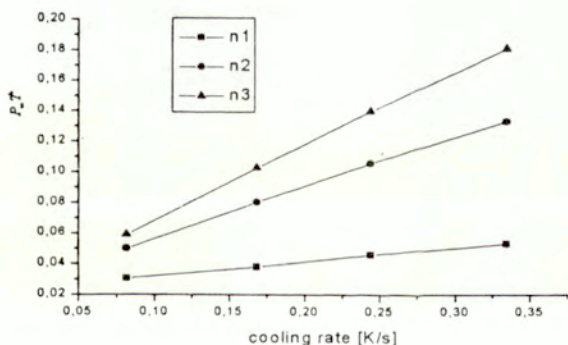
Wartości charakterystyk kinetycznych wyznaczone na podstawie końcowego stopnia krystaliczności, uzyskanego w procesie nieizotermicznym

	G_0	G_1
Forma α	0.0096	0.588
Forma β	0.0128	0.475
Suma $\alpha+\beta$	0.0166	0.693
DSC [132]	0.0102	0.836

Wartości wyznaczone powyżej na podstawie metody nieizotermicznej są wielokrotnie niższe od wartości G dla polipropylenu, zamieszczonej w tabeli 6.I. Rozbieżność ta może być spowodowana przez fakt, iż G_0 stanowi wydzieloną, stacjonarną część szybkości krystalizacji, podczas gdy G zawiera wszystkie wkłady, jakie mogły pojawić się podczas krystalizacji izotermicznej. Może to być zarówno wkład niestacjonarnego przebiegu procesu krystalizacji, jak i zupełnie zaniedbywany wkład nieizotermicznej części procesu "izotermicznego". Faktycznie bowiem każdy proces krystalizacji w warunkach izotermicznych rozpoczyna się od szybkiego studzenia próbki, z założenia tak szybkiego, by krystalizacja nie zdążyła się rozpocząć. Z doświadczenia wiadomo, że warunek ten jest trudny do realizacji, tym bardziej trudny im szybciej krystalizuje badany polimer. Fakt, że w danym doświadczeniu natychmiast po osiągnięciu temperatury izotermicznej krystalizacji, nie zaobserwowano kryształów, wykrywalnych za pomocą użytej metody, nie dowodzi tego, że w procesie gwałtownego studzenia nie powstały agregaty, zarodki, które mają istotny wpływ na przebieg dalszej części procesu.

Wyznaczone wartości G_0 w zestawieniu z wartościami G_I wskazują, że w procesie nieizotermicznym znaczenie zjawisk niestacjonarnych i nukleacji atermicznej, obydwu mających udział w wartości G_I , jest większe niż znaczenie procesu stacjonarnego opisywanego przez G_0 .

Wyznaczenie charakterystyk kinetycznych na podstawie omawianego modelu wymaga założenia wartości wykładnika Avramiego n , stałego w ciągu czasu przemiany. We wszystkich obliczeniach tej pracy przyjęto wartość $n=3$, najbliższą całkowitą do tych, wyznaczonych na drodze izotermicznej oraz nieizotermicznej metodą Ozawy (w rozsądnym obszarze temperatur). Zmiana założonej wartości n wpływa na uzyskane wyniki w sposób pokazany w tabeli 7.V., w której przedstawiono charakterystyki kinetyczne wyliczone dla przykładowych procesów krystalizacji nieizotermicznej, (Rys. 7.23) dla których przeprowadzono obliczenia przy kolejnych, założonych wartości wykładnika n .



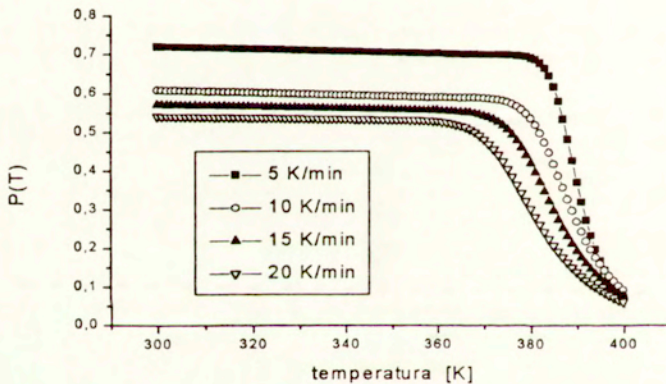
Rys. 7.23. Przykładowe wykresy $P_{\infty}(dT/dt)$ w funkcji szybkości stygnięcia obliczone dla tych samych danych wyjściowych przy założeniu różnych wartości wykładnika Avramiego.

Tabela 7.V

Wartości przykładowych charakterystyk kinetycznych modelu
Niestacjonarnego obliczone przy założeniu różnych wartości
wykładnika Avramiego

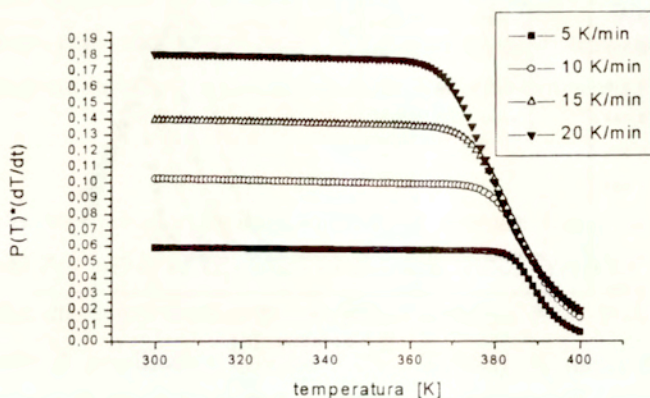
$n=$	1	2	3
G_0	0,02315	0,02383	0,02028
G_1	0,08971	0,32953	0,48345

Dalszych informacji o procesie nieizotermicznym dostarcza analiza historii zmian stopnia przemiany. Zmiany stopnia konwersji $P(t)$ dla formy α w funkcji temperatury (a więc i czasu) pokazano na rys. 7.24.



Rys. 7.24. Historia zmian stopnia konwersji $P(T(t))$ dla procesów krystalizacji nieizotermicznej przy różnych szybkościach stygnięcia.

Podobnie na rys. 7.25 pokazano historię zmian iloczynu $P(T(t)) \cdot dT/dt$

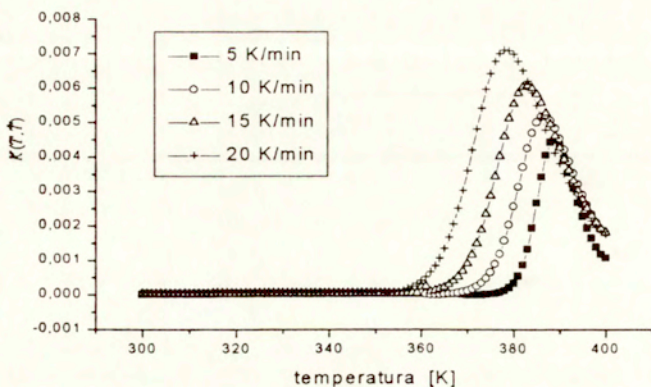


Rys. 7.25. Historia zmian $P(T(t)) \cdot dT/dt$ dla procesów krystalizacji nieizotermicznej polipropylenu przy różnych szybkościach stygnięcia.

Różniczkowanie funkcji przedstawionych na rys 7.24 prowadzi według [132] do wyznaczenia stałej szybkości krystalizacji:

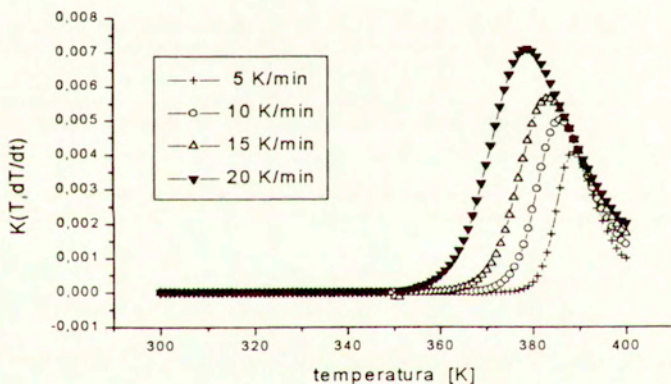
$$K(T, \dot{T}) = - \frac{d(-P\dot{T})}{dT} \quad (6.56)$$

Kształt funkcji określonej przez równanie (6.56), wyznaczonej rentgenograficznie dla formy α badanego polipropylenu przedstawiono na rys. 7.26.



Rys. 7.26. Temperaturowa zależność funkcji szybkości krystalizacji w warunkach nieizotermicznych dla formy α polipropylenu.

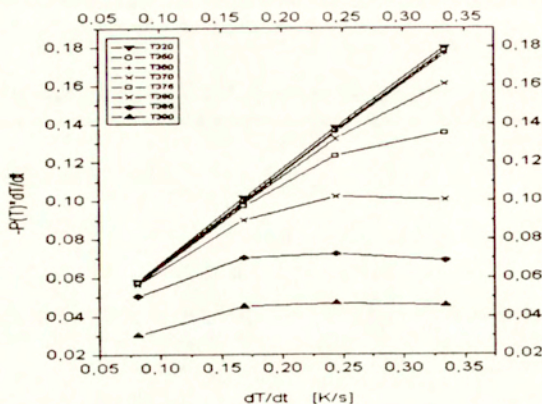
Podobną zależność dla formy β przedstawia rys. 7.27.



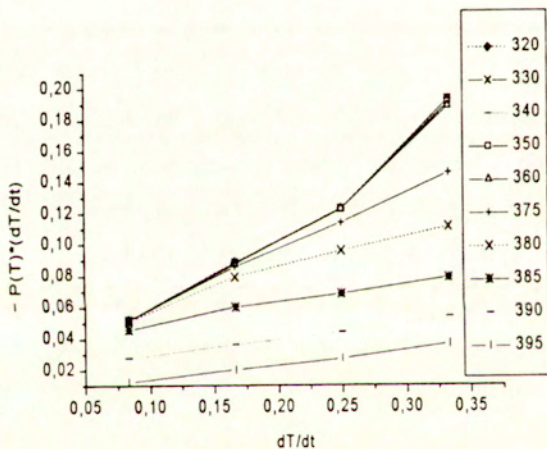
Rys. 7.27. Temperaturowa zależność funkcji szybkości krystalizacji w warunkach nieizotermicznych dla formy β polipropylenu.

Wyznaczona tu funkcja szybkości krystalizacji dla warunków nieizotermicznych jest więc nie tylko funkcją temperatury, lecz także zależy od szybkości stygnięcia. Zwiększanie szybkości stygnięcia powoduje przesuwanie maksimum szybkości krystalizacji w kierunku niższych temperatur, a także podwyższenie szybkości w zakresie około 20 K poniżej temperatury maksimum.

Historię procesu krystalizacji można również badać wykorzystując zależność $P(t) \cdot dT/dt$ od szybkości studzenia tj. dT/dt . Przykład wykresu tej zależności dla formy α polipropylenu pokazano na rys. 7.28. Podobny wykres dla formy β przedstawia rysunek 7.29. Wykresy te mogą posłużyć do wyznaczenia dalszych charakterystyk na podstawie równań (6.46 i 6.47). Wyznaczając punkt przecięcia ekstrapolowanych krzywych z osią $P(T)T$ można na podstawie równania (6.46) obliczyć wartości temperaturowej zależności $K_{st}(T)$, natomiast wartości początkowego nachylenia krzywych mogą być użyte do wyznaczenia sumy współczynników opisujących wpływ efektów niestacjonarnych i nukleacji atermicznej na podstawie równania (6.48). Procedury te budzą pewne wątpliwości natury doświadczalnej, gdyż do celów ekstrapolacji do zerowej szybkości stygnięcia wymagają przeprowadzenia szeregu pomiarów przy bardzo małych szybkościach studzenia. Pomiar taki jest czasochłonny i wymaga niezwykle precyzyjnych urządzeń, gdyż niestabilności pracy przyrządu mogą być większe niż różnica pomiędzy zadanymi małymi szybkościami stygnięcia. Niezależnie od sformułowanych powyżej zastrzeżeń wyznaczono temperaturową zależność stacjonarnej szybkości krystalizacji dla obydwu form.

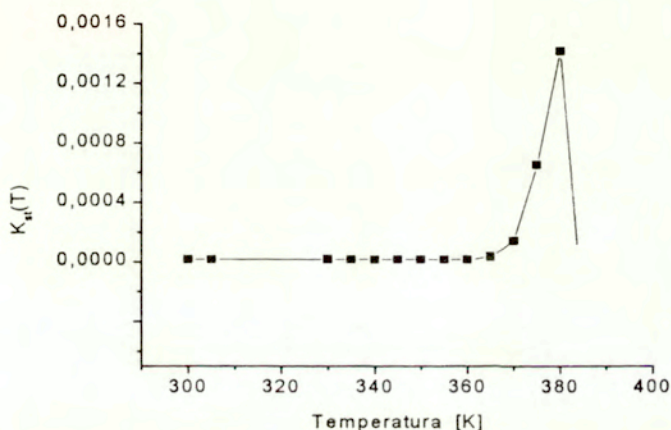


Rys. 7.28. Zależność $P(T)T$ od \dot{T} dla formy α polipropylenu krystalizowanego w warunkach nieizotermicznych



Rys. 7.29. Zależność $P(T)T$ od \dot{T} dla formy β polipropylenu krystalizowanego w warunkach nieizotermicznych

Przykładowy wykres funkcji $K_{st}(T)$ dla formy β prezentuje rys. 7.30. Wykres dla formy α wygląda bardzo podobnie. Niestety w obu przypadkach mała dokładność pomiaru w początkowym okresie krystalizacji nie pozwoliła na wiarygodne wyznaczenie wysokotemperaturowej części funkcji $K_{st}(T)$. Z tego też względu nie było możliwe wyznaczenie zależności temperaturowej dla sumy czynników $A_1(T)+B_1(T)$ opisujących udział efektów relaksacyjnych i atermicznych.



Rys. 7.30 Stacjonarna szybkość krystalizacji dla formy β polipropylenu

Tabela 7.VI zawiera szereg wartości liczbowych charakterystyk kinetycznych wyznaczonych dla badanego polimeru. Dla krzywych $K(T, \dot{T})$ przedstawionych na rysunkach 7.26 i 7.27 podane są temperatury położenia maksimum szybkości krystalizacji i wartości szybkości krystalizacji w maksimum, szerokość krzywej zależności temperaturowej oraz wartość całki. Analogiczne charakterystyki podane są również dla temperaturowej zależności stacjonarnej szybkości krystalizacji $K_{st}(T)$, przykładowo przedstawionej

graficznie na rys. 7.30. Ponadto, podana jest również wartość nieizotermicznej szybkości krystalizacji $K(T, \dot{T})$ w temperaturze 398 K, w której dla tego samego polimeru przedstawiono wynik rentgenograficznego badania kinetyki krystalizacji w warunkach izotermicznych (p. Rozdz. 7.4).

Tabela 7.VI

Liczbowe wartości charakterystyk kinetycznych polipropylenu wyznaczonych na podstawie badań rentgenograficznych

Krystalizacja nieizotermiczna					
α	Całka	T_{max}	D	K_{max}	K_{398}
5	0,05123	389	11	0,00451	0,00194
10	0,08312	387	16	0,00518	0,00262
15	0,11151	383	18	0,00607	0,00277
20	0,13248	378	19	0,00711	0,00232
K_{st}	0,01217	380	7	0,00167	
β					
	Całka	T_{max}	D	K_{max}	K_{398}
5	0,04651	389	11	0,00409	0,00178
10	0,07717	386	14	0,00503	0,00216
15	0,10601	383	18	0,00566	0,00241
20	0,16834	379	23	0,00711	0,00266
K_{st}	0,01119	380	10	0,00141	
Krystalizacja izotermiczna					
$\alpha + \beta$					
					K_{398}
					0,005726

Analiza przedstawionych wartości wskazuje na szereg interesujących faktów. Przede wszystkim z wyników przeprowadzonych przez autora badań nieizotermicznych wynika, że charakterystyki kinetyczne obydwu form strukturalnych są bardzo zbliżone, co tłumaczy zwykle obserwowaną koegzystencję tych form w polimerze. Szybkość krystalizacji formy β nieco szybciej rośnie ze wzrostem szybkości chłodzenia i jest to głównie spowodowane przez zmianę szerokości temperaturowej zależności szybkości

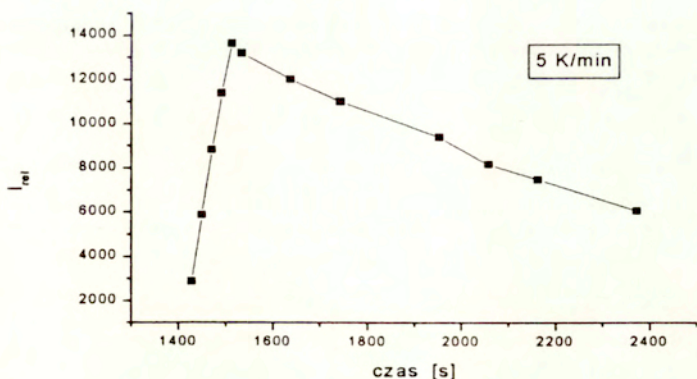
krystalizacji w funkcji szybkości zmian temperatury. Zarówno wartość szybkości w maksimum, jak i całka ze stacjonarnej szybkości krystalizacji są wyraźnie mniejsze od odpowiednich charakterystyk funkcji $K(T, \dot{T})$. Wartości całki ze stacjonarnej szybkości krystalizacji wyznaczone przez bezpośrednie całkowanie zależności temperaturowej wykazują bardzo dobrą zgodność z wartością G_0 , wyznaczoną na podstawie końcowego stopnia krystaliczności (Tabela 6.VI). Interesujące jest również, że (zależne od szybkości stygnięcia) wartości nieizotermicznej szybkości krystalizacji $K(398, \dot{T})$ wyznaczone dla temperatury 398 K są około dwukrotnie mniejsze od wartości izotermicznej szybkości krystalizacji, wyrażonej w tych samych jednostkach. Jest to zgodne z opisywanym już faktem, iż wartości nieizotermicznie wyznaczonej charakterystyki całkowitej G_0 są wyraźnie mniejsze od określonej na drodze pomiarów izotermicznych "kinetycznej krystalizowalności" G . Może to oznaczać, z jednej strony, jak już wspomniano wcześniej, że w badaniach izotermicznych nukleacja atermiczna powoduje zawyżenie pozornie "izotermicznych" charakterystyk wyznaczanych w takim eksperymencie. Z drugiej zaś strony można domniemywać, że efekty relaksacyjne, mające charakter bezwładności - pamięci stanu poprzedniego, występujące podczas procesu nieizotermicznego, stygnięcia - zachodzącego głównie w obszarze krzywych $K(T, \dot{T})$, w którym szybkość krystalizacji rośnie ze spadkiem temperatury (zapamiętany stan poprzedni to mniejsza szybkość, niż ta w aktualnej temperaturze) powoduje obniżenie efektywnie uzyskiwanych szybkości krystalizacji. W procesie tym zachodzi współzawodnictwo dwu przeciwnych efektów - relaksacyjnych i nukleacji atermicznej, która z kolei jest odpowiedzialna za podwyższanie się szybkości krystalizacji ze zwiększaniem szybkości stygnięcia. Z fizycznego punktu widzenia, intuicyjnie można spodziewać się, że spowodowany przez nukleację atermiczną wzrost szybkości krystalizacji nie może być kontynuowany do nieskończoności, lecz powinien zostać osiągnięty pewien stan nasycenia. Być może, że tym stanem

nasycenia jest właśnie szybkość krystalizacji osiągnięta w warunkach izotermicznych. Zagadnienie to niewątpliwie wymaga dalszych badań.

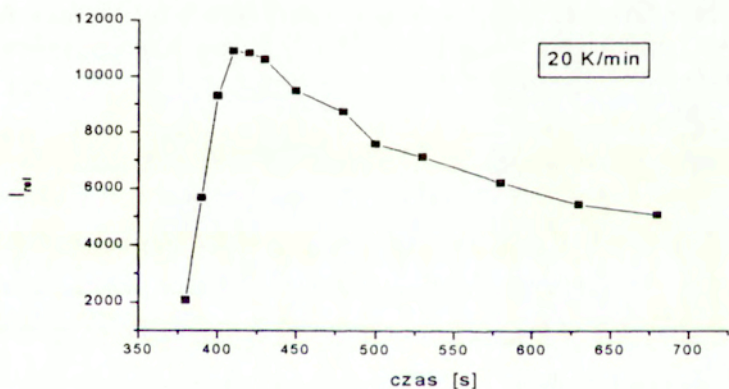
7.5.2. Badania kształtowania się morfologii polimeru na podstawie SAXS

Podstawową metodą, pozwalającą na charakteryzowanie morfologii polimeru w skali pojedynczego kryształu i agregatów kryształów jest rozproszenie promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami (SAXS). W przypadku polimerów krystalicznych rozproszenie to charakteryzuje względnie szeroki rozkład kątowy intensywności (rys. 4.3), opadający wraz ze wzrostem kąta rozproszenia, z lokalnym maksimum, którego położenie (p. równanie 4.6) określa średnią długość periodu powtarzalności struktury. Period powtarzalności wynika z istnienia parakrystalicznego uporządkowania na przemian ułożonych kryształów i warstw amorficznych. W rozdz. 7.4. autor pokazał, że w procesie krystalizacji izotermicznej intensywność maksimum wzrasta na początku krystalizacji osiągając pewien stan nasycenia. Wykazano również ścisłą korelację intensywności rozproszenia pod małymi kątami (SAXS) i pod dużymi kątami (WAXS). Charakter zmian intensywności maksimum SAXS w funkcji czasu dla procesu krystalizacji nieizotermicznej pokazano na rysunkach 7.31 i 7.32 przykładowo dla dwu szybkości studzenia.

Zasadniczą cechą przedstawionych zależności jest wzrost intensywności rozproszenia w początkowym okresie krystalizacji, po którym następuje wyraźny spadek. O ile początkowy wzrost koreluje ze zwiększaniem się intensywności linii dyfrakcyjnych rozproszenia szerokokątowego (WAXS), o tyle w drugim okresie korelacja ta załamuje się.

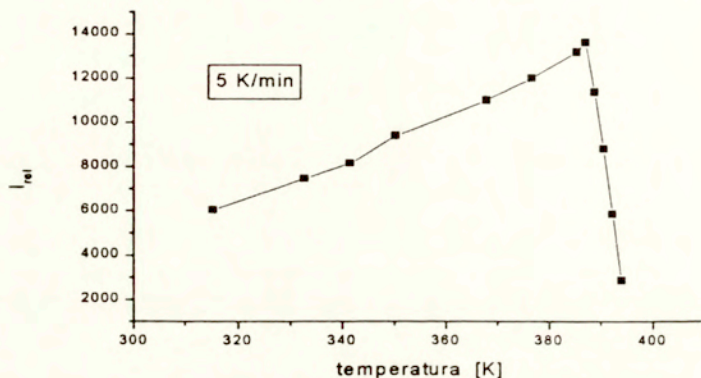


Rys. 7.31. Względna intensywność maksimum rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami jako funkcja czasu podczas nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu przy studzeniu z szybkością 5 K/min



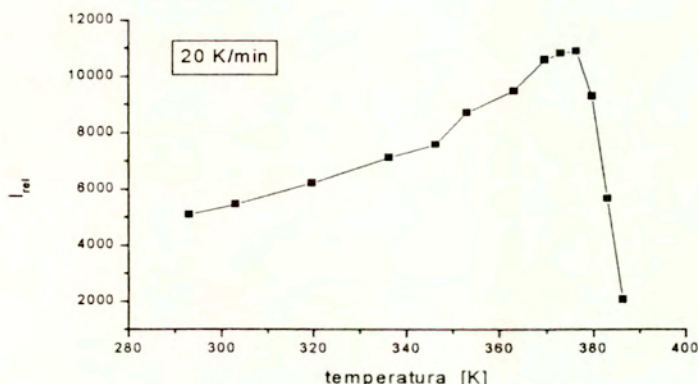
Rys. 7.32. Względna intensywność maksimum rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami jako funkcja czasu podczas nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu przy studzeniu z szybkością 20 K/min

Na rys. 7.33 i 7.34, odpowiednio dla szybkości studzenia 5 K/min i 20 K/min, pokazane są z kolei zmiany intensywności maksimum rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami w funkcji temperatury.



Rys. 7.33. Względna intensywność maksimum rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami jako funkcja temperatury podczas nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu przy studzeniu z szybkością 5 K/min

Początkowy wzrost intensywności, zgodny ze wzrostem intensywności linii dyfrakcyjnych (WAXS) niewątpliwie jest spowodowany przez zwiększanie się stopnia krystaliczności układu. Zmiany zachodzące w drugim okresie wymagają analizy. Równanie (4.5) określa, że intensywność promieniowania rozproszonego pod małymi kątami zależy od udziału fazy krystalicznej w układzie i kwadratu różnicy gęstości elektronowych faz krystalicznej i amorficznej obecnych w układzie.



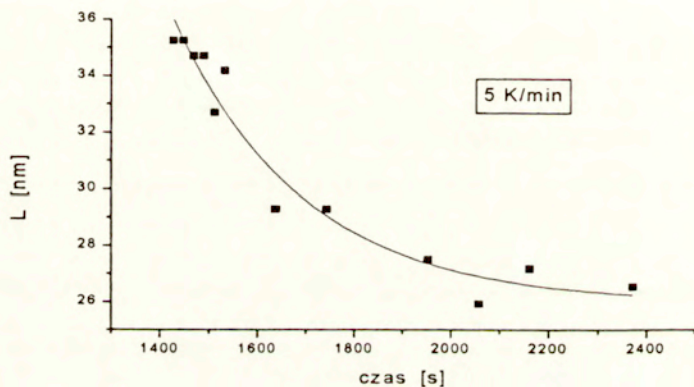
Rys. 7.34. Względna intensywność maksimum rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami jako funkcja temperatury podczas nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu przy studzeniu z szybkością 20 K/min

Fakt, że w obszarze czasu i temperatury, w którym zachodzi obniżenie intensywności rozproszenia SAXS, intensywność linii dyfrakcyjnych WAXS nieco wzrasta lub pozostaje stała oznacza, że stopień krystaliczności badanej próbki bądź niewiele rośnie bądź jest stały.

Wynika stąd więc, że powodem zmniejszania się intensywności rozproszenia w tym zakresie czasu krystalizacji musi być przede wszystkim zmiana gęstości elektronowej faz składowych. W przypadku fazy krystalicznej naturalną tendencją po krystalizacji powinno być zwiększenie uporządkowania wewnątrz krystalicznego tj. zwiększenie doskonałości kryształów, któremu powinno towarzyszyć również zwiększenie gęstości elektronowej kryształu i w konsekwencji zwiększenie różnicy gęstości elektronowej w stosunku do fazy

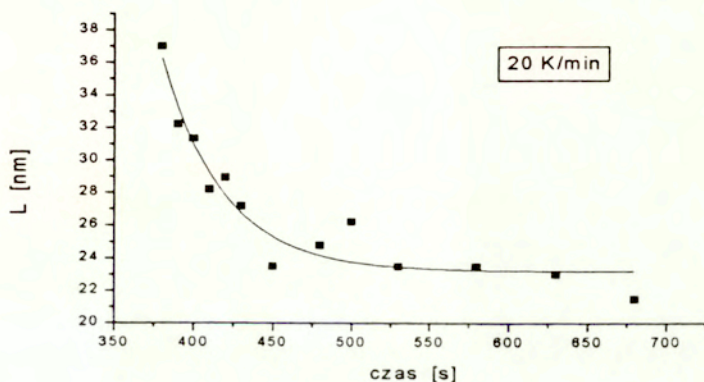
amorficznej. Zachodzi więc pytanie, czy jest prawdopodobnym, aby wzrastała gęstość elektronowa fazy amorficznej?

Zanim spróbujemy udzielić odpowiedzi na to pytanie warto zwrócić uwagę na zachowanie innych charakterystyk strukturalnych. Rysunki 7.35 i 7.36 ilustrują zmiany w czasie krystalizacji, jakim podlega długi period identyczności wyznaczony z położenia maksimum rozkładu intensywności SAXS.



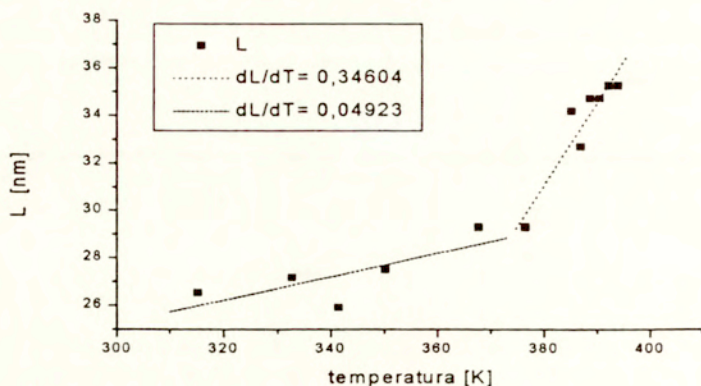
Rys. 7.35. Długi period identyczności, wyznaczony na podstawie rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami, jako funkcja czasu podczas nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu przy studzeniu z szybkością 5 K/min

Rysunki 7.35 i 7.36 wykazują, że długi period powtarzalności monotonicznie maleje w czasie nieizotermicznej krystalizacji. Spadek ten można aproksymować funkcją wykładniczą.

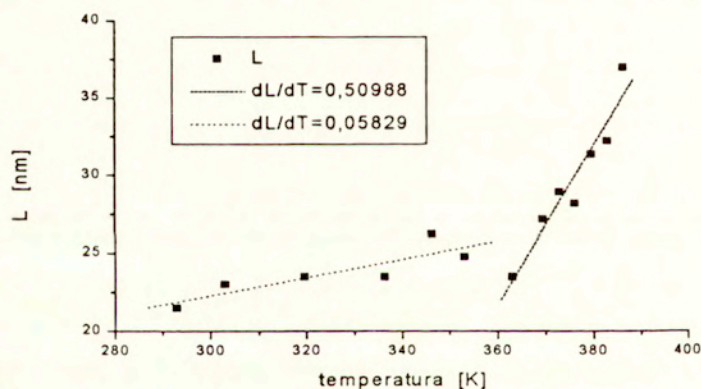


Rys. 7.36. Długi period identyczności, wyznaczony na podstawie rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami, jako funkcja czasu podczas nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu przy studzeniu z szybkością 20 K/min

Podobne wykresy można również wykonać w funkcji temperatury osiąganey przez próbkę w kolejnych chwilach krystalizacji nieizotermicznej. Wykresy zależności długiego periodu powtarzalności od temperatury w procesie krystalizacji nieizotermicznej przedstawiono na rysunkach 7.37. i 7.38. W tym przypadku zmniejszanie się długiego okresu aproksymowano dwoma liniami prostymi dzieląc zakres temperatur krystalizacji na dwa wyraźnie odrębne podzakresy.



Rys. 7.37. Długi period identyczności, wyznaczony na podstawie rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami, jako funkcja temperatury podczas nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu przy studzeniu z szybkością 5 K/min. Zaznaczono linie regresji aproksymujące dwa obszary zmian.



Rys. 7.38. Długi period identyczności, wyznaczony na podstawie rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami, jako funkcja temperatury podczas nieizotermicznej krystalizacji polipropylenu przy studzeniu z szybkością 20 K/min. Zaznaczono linie regresji aproksymujące dwa obszary zmian.

Temperatura przejścia pomiędzy obydwojma podzakresami przy każdej szybkości stygnięcia wynosi około 360 K, natomiast nachylenia każdej z prostych zależą od szybkości studzenia próbki. Oceniając liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej α_l jako

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p \quad 7.3$$

gdzie l - długość początkowa

przy przyjęciu wartości długiego okresu L w najniższej temperaturze każdego zakresu jako wartości początkowej, otrzymujemy zestawienie wartości pozornego współczynnika rozszerzalności dla długiego okresu zamieszczone w tabeli 7.VII.

Tabela 7.VII.

Wartości pozornego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla długiego okresu powtarzalności w strukturze polipropylenu podczas krystalizacji nieizotermicznej.

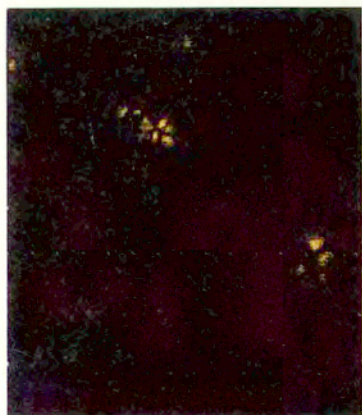
5K/min				
Obszar	T_{min}	L_{min}	dL/dT	α_l
I	376	29,3	0,34604	0,01181
II	315	26,5	0,04923	0,001858
20K/min				
Obszar	T_{min}	L_{min}	dL/dT	α_l
I	363	23,5	0,50988	0,021697
II	293	21,5	0,05829	0,002711

Zamieszczone w tabeli wartości zależą od szybkości stygnięcia i wszystkie są znacznie większe, niż wartość makroskopowego liniowego współczynnika

rozszerzalności polimeru, która wynosi od 3×10^{-4} do $4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Oznacza to, że rozszerzalność cieplna struktury nie może w pełni wytłumaczyć zachodzących w czasie krystalizacji zmian długiego okresu. W tej sytuacji można sądzić, iż w procesie krystalizacji na początku powstaje struktura periodyczna o dość długim okresie powtarzalności i w dalszym ciągu procesu ulega zagęszczeniu poprzez wbudowywanie nowych kryształów lamelarnych pomiędzy już istniejące. W przypadku, gdyby te nowe kryształy wbudowywały się nie w pełni periodycznie lub były znacznie mniejszych rozmiarów, obok zmniejszenia okresu powtarzalności można spodziewać się również zwiększenia średniej gęstości elektronowej ośrodka międzylamelarnego, który w tej sytuacji nie byłby całkowicie amorficzny lecz "zanieczyszczony" np. drobnymi kryształami. Zjawisko to mogłoby stanowić wyjaśnienie dla przedstawionych na rysunkach 7.31. - 7.34. zmian intensywności rozproszenia SAXS.

7.5.3. Badania mikroskopowe

Wgląd w strukturę morfologiczną jeszcze wyższego rzędu możemy uzyskać posługując się mikroskopią optyczną w zakresie światła widzialnego. Obserwując krystalizację próbek pod mikroskopem możemy wyróżnić procesy nukleacji sferolitów oraz ich wzrostu. Serię fotografii mikroskopowych przedstawiających zmiany struktury mikroskopowej w czasie studzenia stopionej próbki ze stałą szybkością pokazano na rys. 7.39. Na kolejnych obrazach widzimy, że wzrasta zarówno liczba sferolitów, jak i ich wielkość. Mamy więc do czynienia z nukleacją zależną od czasu i wzrostem powstałych sferolitów. Pomiary liczby sferolitów w polu widzenia oraz rozmiarów wybranych sferolitów w funkcji czasu pozwoliły na określenie zależności tych wielkości od czasu i temperatury w warunkach krystalizacji nieizotermicznej.



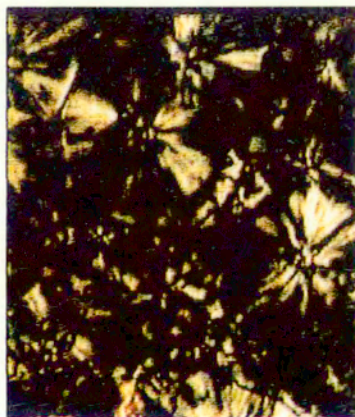
425 s 389 K



440 s 388 K



460 s 385 K

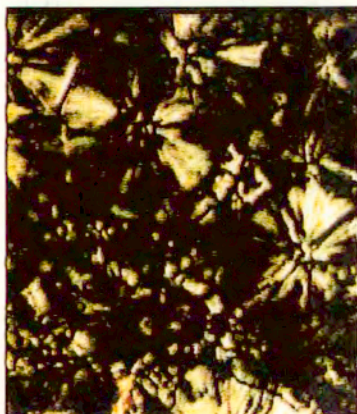


510 s 379 K

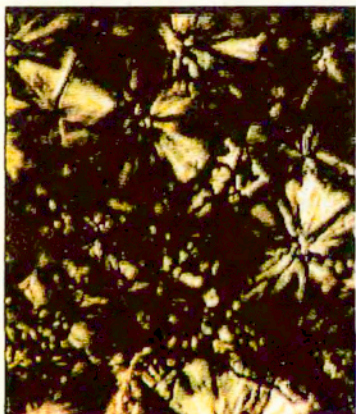
Rys. 7.39a *Krystalizacja próbki polipropylenu podczas stygnięcia z szybkością 7 K/min*



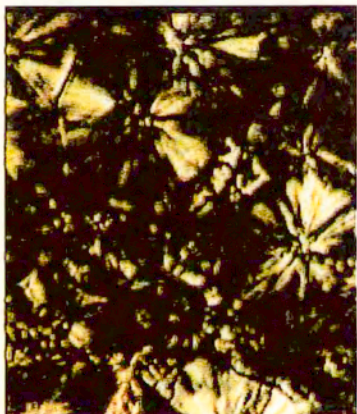
570 s 372 K



620 s 366 K



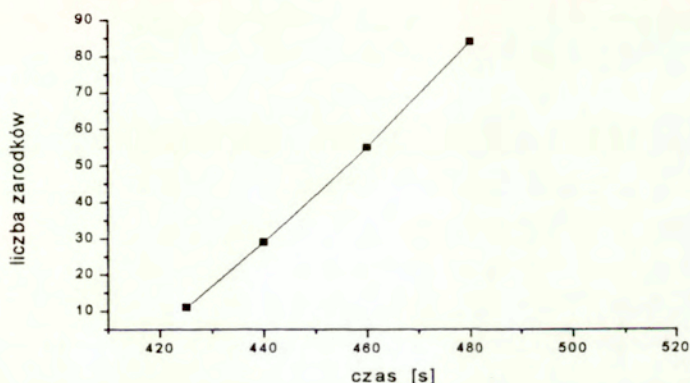
1020 s 338 K



1080 s 331 K

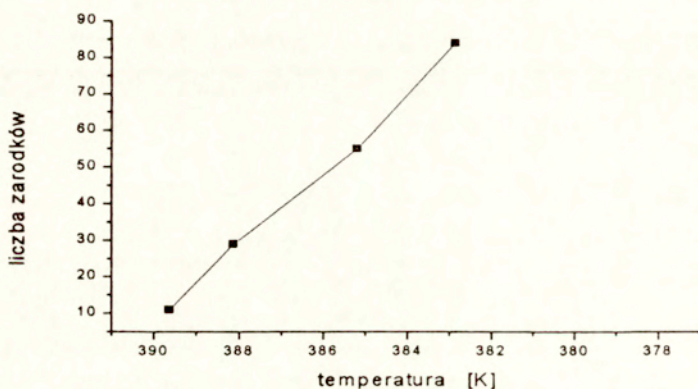
Rys. 7.39b Krystalizacja próbki polipropylenu podczas stygnięcia z szybkością 7 K/min (cd)

Zależność liczby zarodków w funkcji czasu krystalizacji przedstawiono na rysunku 7.40. Punkty na wykresie dobrze układają się na linii prostej, co dowodzi stałości szybkości nukleacji w warunkach liniowo zmiennej temperatury. Stała szybkość nukleacji utrzymuje się praktycznie aż do chwili, gdy układ zapełnia się sferolitami i dalsza nukleacja już nie jest możliwa.



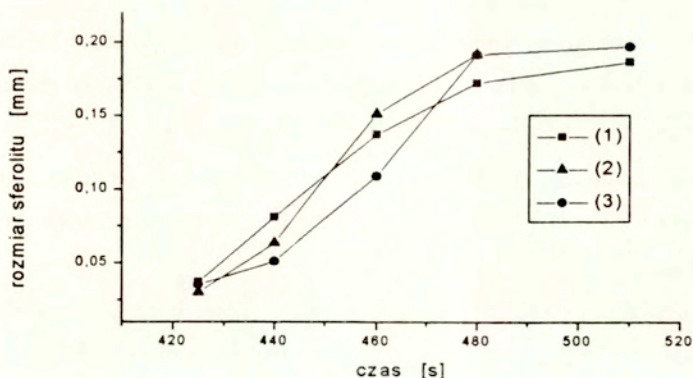
Rys. 7.40 Zależność liczby zarodków sferolitów od czasu podczas krystalizacji przy chłodzeniu ze stałą szybkością

Wartość szybkości nukleacji sferolitów wyznaczona w tych warunkach wynosi $5,3 \text{ s}^{-1}/\text{mm}^3$. Obserwacja wykazująca stałość szybkości nukleacji w warunkach nieizotermicznych, stanowiąca interesujący temat dalszych badań, może mieć istotne znaczenie dla formułowania założeń przy modelowaniu nukleacji w procesach nieizotermicznych.



Rys. 7.41. Zależność liczby zarodków sferolitów od temperatury podczas krystalizacji przy chłodzeniu ze stałą szybkością

Zależność wielkości sferolitu od czasu krystalizacji przedstawiono na rysunku 7.42. Kształt zależności przypomina krzywą sigmoidalną, co jest zgodne z intuicyjnie przewidywalnym jej charakterem. Występująca w warunkach izotermicznych liniowa zależność od czasu i zbliżony do gaussowskiego kształt temperaturowej zależności szybkości wzrostu sugeruje bowiem początkowy wzrost szybkości przy obniżaniu temperatury, zaś w końcowym okresie nasycenie wynika z zahamowania wzrostu przez wypełnienie przestrzeni próbki materiałem krystalicznym.



Rys. 7.42. zależność rozmiarów wybranych sferolitów od czasu podczas krystalizacji przy chłodzeniu ze stałą szybkością

Istotnym wnioskiem wynikającym z przeprowadzonych przez autora badań mikroskopowych jest stwierdzenie, że krystalizacja, zachodząca w tych warunkach, prowadzi do morfologii sferolitycznej. Nukleacja i wzrost sferolitów zachodzą równolegle w czasie procesu. Powoduje to duże zróżnicowanie wymiarów sferolitów w końcowej strukturze próbki, mimo, że sferolity powstałe na początku krystalizacji, ze względu na aktualnie panującą temperaturę, w pierwszych chwilach istnienia rosną wolniej niż te, które powstają w późniejszym okresie. Sferolity, powstałe w końcowej fazie procesu nie osiągają ani znacznych wymiarów, ani regularnych kształtów ze względu na brak miejsca.

8. Podsumowanie

W przedstawionej pracy autor dokonał badań procesu krystalizacji polimeru w warunkach zmiennej temperatury. Jako modelowy materiał do badań wybrano polipropylen- polimer odporny na warunki zewnętrzne i traktowanie termiczne. Polimer ten ma duże znaczenie przemysłowe, a ponadto jest dobrze scharakteryzowany, gdyż był przedmiotem badań w wielu laboratoriach.

Badania doświadczalne przeprowadzono głównie za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego ze źródła synchrotronowego. Dzięki wielkiej intensywności pierwotnej wiązki promieniowania synchrotronowego i zastosowaniu szybkich detektorów pozycyjnie czułych, a także systemu komputerowej akwizycji danych i programowania historii termicznej próbki dokonano bezpośrednich, strukturalnych pomiarów kinetyki krystalizacji. (W czasie każdego zmierzonego przebiegu procesu krystalizacji rejestrowano po 128 rozkładów intensywności promieniowania rozproszonego w obu zakresach kątowych. Każdy rozkład intensywności zawierał 512 punktów pomiarowych). Dzięki zastosowaniu takiej metodyki autorowi udało się po raz pierwszy wyznaczyć niektóre charakterystyki kinetyczne wprost z danych dotyczących przemiany strukturalnej. Możliwe było również rozróżnienie powstających równolegle form polimorficznych. Poprzez zastosowanie równocześnie dwóch detektorów ugiętego promieniowania, ustawionych na różnych odległościach od próbki, uzyskano informacje o rozproszeniu w zakresach nisko- i szerokokątowym w czasie krystalizacji tej samej próbki. Pozwoliło to na przeanalizowanie powstawania krystalitów oraz tworzenia się morfologii próbki. Obserwacje morfologiczne autor uzupełnił badaniami mikroskopowymi w świetle widzialnym. Wykazały one, że krystalizacja w warunkach nieizotermicznych podczas chłodzenia próbki ze stanu stopionego prowadzi do

powstania struktury sferolitycznej. Wykazano również, że nukleacja sferolitów zachodzi podczas całego procesu krystalizacji aż do chwili wypełnienia obszaru próbki fazą krystaliczną. Szybkość nukleacji w procesie nieizotermicznym jest stała w czasie. Proces krystalizacji zachodzi w niewielkim przedziale temperatur.

W przeciwieństwie do procesu krystalizacji izotermicznej, podczas krystalizacji przy chłodzeniu zachodzą znaczne zmiany długiego okresu powtarzalności oraz zmiany intensywności rozproszenia pod małymi kątami. Dowodzi to tworzenia się najpierw mało zagęszczonej struktury ułożonych periodycznie kryształów lamelarnych rozdzielonych przez obszary amorficzne, która w drugim etapie ulega zagęszczeniu poprzez powstawanie dodatkowych kryształów lamelarnych w amorficznych obszarach międzykryształicznych.

Kinetyka krystalizacji w warunkach nieizotermicznych nie może być opisana przez żaden z prostych modeli, bazujących na założeniu stacjonarności przemiany i "izokinetyczności" tj. proporcjonalności pomiędzy szybkościami nukleacji i wzrostu kryształów zachowanej w ciągu całego okresu trwania procesu. Efekty niestacjonarne i nukleacja atermiczna, odpowiedzialne za odchylenia rzeczywistego zachowania od przewidywań prostych modeli odgrywają istotną rolę definiując rzeczywistą szybkość krystalizacji w procesie nieizotermicznym.

W procesie krystalizacji nieizotermicznej istotną rolę odgrywa zróżnicowana, zależna od szybkości stygnięcia, wartość końcowego stopnia krystaliczności. Wszystkie metody opisu, polegające na normalizacji krzywych kinetycznych do jedności na końcu procesu tracą tę istotną charakterystykę i nie są w stanie opisać rzeczywistego procesu.

Model krystalizacji niestacjonarnej otwiera nowe możliwości opisu. Szczególnie łatwą do zastosowania i prawdopodobnie niezwykle ważną ze względów praktycznych jest metoda oparta na analizie końcowego stopnia konwersji w zależności od szybkości stygnięcia. Wyznaczone na gruncie tej

metody dwie wartości liczbowe G_0 i G_1 mogą służyć do przewidywania końcowego stopnia krystaliczności w procesach nieizotermicznych i klasyfikowania materiałów pod względem przydatności dla określonych celów praktycznych.

Bardziej złożona procedura umożliwia wyznaczenie szybkości krystalizacji w zależności od temperatury i szybkości studzenia.

Charakterystyki kinetyczne opisujące proces nieizotermiczny są z reguły mniejsze, niż odpowiednie charakterystyki opisujące proces izotermiczny. Istotną rolę odgrywa tutaj konkurencyjne działanie procesów relaksacyjnych, obniżających szybkość krystalizacji w obszarze powyżej maksimum i procesu nukleacji atermicznej - podwyższającej szybkość krystalizacji tym bardziej, im wyższa jest szybkość stygnięcia.

Zrozumienie procesów krystalizacji nieizotermicznej, opracowanie adekwatnych modeli i wyznaczenie charakterystyk materiałowych ma wielkie znaczenie dla możliwości matematycznego modelowania procesów technologicznych. Jak widać z rezultatów tej pracy charakterystyki procesów nieizotermicznych różnią się od izotermicznych. Różnią się również drogi kształtowania struktury i jej końcowy charakter. Wszystko to może wpływać na własności materiału bądź gotowego produktu.

Wyniki jednoznacznie wskazują na konieczność uwzględniania zależności szybkości krystalizacji od szybkości stygnięcia przy matematycznym modelowaniu procesów technologicznych.

9. Literatura

- [1] Mandelkern, L.; Crystallization of polymers Mc GrawHill, New York 1964
- [2] Wunderlich B.; Macromolecular Physics Vol. 2. Academic Press, New York 1976
- [3] Mandelkern, L.; in Comprehensive Polymer Science Vol. 2, Allen, G., Bevington, J.C., (Editors) Pergamon Press, Oxford, 1989
- [4] Hannay N.B. (Edit) Treatise on solid state chemistry. Vol.3. Crystalline & Noncrystalline solids. Plenum, New York, 1976
- [5] Hay J.N.; Macromolecular Chemistry (London) 1984, No. 3, p. 204-223.
- [6] Phillips P.J., Rep. Prog. Phys. **53**, 549 (1990)
- [7] Mezgani K., Phillips P.; Crystallization Kinetics of Polymers; in "Physical Properties of Polymers Handbook" J.E. Mark (edit) AIP Press, New York 1996
- [8] Ziabicki, A.; Appl. Polym: Symposia **6**, 1 (1967)
- [9] Ziabicki, A.; Polimery **12**, 405 (1967)
- [10] Ozawa, T.; Polymer **12**, 150 (1971)
- [11] Nakamura K., Watanabe T., Katayama K., Amano, T.; J. Appl. Polym. Sci. **16**, 1077 (1972)
- [12] Nakamura K., Katayama K., Amano, T.; J. Appl. Polym Sci. **17**, 1031 (1973)
- [13] Ziabicki, A.; Colloid & Polymer Sci. **252**, 207 (1974)
- [14] Ziabicki, A.; Colloid & Polymer Sci. **252**, 433 (1974)
- [15] Hartshorne, N.H., Stuart, A.; Crystals and polarizing microscope. Amer. Elsevier Co. , New York, 1970.
- [16] Ziabicki, A.; Fundamentals of Fiber Spinning. J. Wiley, New York 1976
- [17] Bochorovski V.A., Gasparyan K.A., Mirsoev R.G., Sevastyanov L.K., Baranov V.G.; Vysokomol. Soed. **B 17**, 35 (1975)

- [18] Lopez L.C., Wilkes G.L.; *Polymer* **30**, 882 (1998)
- [19] Kamal, M.R., Chu, E. *Polymer Eng. & Sci.* **23**, 27 (1983)
- [20] Harnish K., Mushik H., *Colloid & Polymer Sci.* **261**, 908 (1983)
- [21] Keith H.D., Loomis J.C. *J.Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **22**, 295 (1984)
- [22] Sabsai O.Yu., Barshtein G.R., Fridman M.L., Godovskii Yu. K.; *Vysokomol. Soed. A* **27**, 1697 (1985)
- [23] Icenogle R.D. *J.Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **23**, 1369 (1985)
- [24] Velisaris Ch.N., Seferis J.C., *Polymer Eng. & Sci.* **26**, 1574 (1986)
- [25] Minkova L., Mihailov M., *Colloid & Polymer Sci.* **267**, 577 (1989)
- [26] Lee K.H. Kim S.Ch. *Polymer Eng. & Sci.* **28**, 13 (1988)
- [27] Billon N., Haudin J.M. *Colloid & Polymer Sci.* **267**, 1064 (1989)
- [28] Piórkowska E. Nonisothermal crystallization of polymers in samples of finite dimensions No.1; *Colloid Polym. Sci* **275**, 1035-1045 (1997)
- [29] Piórkowska E. Nonisothermal crystallization of polymers in samples of finite dimensions No.2; *Colloid Polym. Sci* **275**, 1046-1059 (1997)
- [30] Piórkowska E. Nonisothermal crystallization of polymers. 3.The mathematical description of the final spherulitic pattern.; *J.Phys. Chem.* **99**, 14024 (1995)
- [31] Piórkowska E. Nonisothermal crystallization of polymers. 1. The background of the mathematical description of the spherulitic pattern formation. *J.Phys. Chem.* **99**, 14007 (1995)
- [32] Piórkowska E. Nonisothermal crystallization of polymers. 2. The mathematical description of the spherulitic pattern formation.; *J.Phys. Chem.* **99**, 14016 (1995)
- [33] Wenig W., Fiedel H.-W., Scholl A.; *Colloid & Polymer Sci.* **268**, 528 (1990)
- [34] Tanaka H., Hayashi T., Nishi T.; *J. Appl. Phys.* **59**, 653, 3627 (1986)
- J.Appl. Phys.* **65**, 4480 (1989)

- [35] Stein R.S., Rhodes M.B. J. Appl. Phys. **31**, 1873 (1960)
- [36] Stein R.S., Misra A.; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **11**, 109 (1973)
- [37] Stein R.S., Misra A.; T. Yuasa, A. Wasiak; Recent light scattering studies of polymer crystallization; Polymer Preprints **16/1**, 13 (1975)
- [38] Tabar R.J., Wasiak A., Hong S.D., Yuasa T., R.S. Stein; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **19**, 49-58 (1981)
- [39] Wasiak A.; Scattering methods to investigate the structure of polymer blends; Chimica Oggi **7/8**, 56-61 (1985), Chimica Oggi **9**, 25-33 (1985)
- [40] Richardson M.J., in Comprehensive Polymer Science Vol. 2, Allen, G., Bevington, J.C., (Editors) Pergamon Press, Oxford, 1989
- [41] Zbinden R. Infrared Spectroscopy of High Polymers, Academic Press, New York 1964
- [42] Stein R.S., Misra A., Yuasa T., Wasiak A., Polymer Preprints **16/1**, 13 (1975)
- [43] Ding Z., Spruiell J.E.; J. Polymer Sci. Polym. Phys. **34**, 2783 (1996)
- [44] Glatter O., Kratky O.; Small Angle X-ray Scattering. Academic Press, New York 1982
- [45] H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. Chapman & Hall, London 1960
- [46] Alexander L.E. X-ray Diffraction Method in Polymer Sci. J. Wiley, New York 1969
- [47] Hosemann R., Bagchi S.N.; Direct Analysis of Diffraction by Matter. North Holland, Amsterdam, 1962.
- [48] Brown M.E.; Introduction to Thermal Analysis, Chapman & Hall, London, New York 1988
- [49] Koberstein J.T., Russell T.P. Proceedings of the Symposium "Polymer research at synchrotron radiation sources." p. 21-26 Upton N.Y. January 1985

- [50] Zachmann H.G., Gehrke R., Prieske W. Riekel Ch. Proceedings of the Symposium "Polymer research at synchrotron radiation sources." P. 73-83, Upton N.Y. January 1985
- [51] Porod. G. Kolloid Z.; **125**, 51 109 (1952)
- [52] International Tables for X-Ray Crystallography. Vol I-III, Kynoch Press Birmingham 1952,. Vol IV, Kluwer Academic Publishers Dortrecht 1989
- [53] M. Buerger, Crystal Structure Analysis
- [54] M. A. Poraj Koszic, Praktyczeskij Kurs Rentgenostukturnogo Analiza. Moskwa 1960
- [55] B. Wunderlich, H. Baur; Heat capacities of linear high polymers. Springer, Heidelberg 1970
- [56] W. Ruland, Acta Cryst. **14**, 1180-1185 (1961)
- [57] C.G. Vonk J. Appl. Cryst. **6**, 148 (1973)
- [58] Z. Mencik, J. Macromol. Sci.-Phys. **B6**(1) 101-115 (1972)
- [59] Kilian H.G., Kolloid Z. **183**, 1 (1962)
- [60] M. Buerger, Crystal Structure Analysis
- [61] Ziabicki, A., J. Chem. Phys. **48**, 4368 (1968)
- [62] Ziabicki, A., J. Chem. Phys. **48**, 4374 (1968)
- [63] Piórkowska E., Gałęski A.; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **23**, 1723-1748 (1985)
- [64] Hoffman J.D. J. Chem. Phys. **29**, 1192 (1958)
- [65] Kolmogoroff A.N.; Izvestiya Akad. Nauk SSSR, Ser. Math. **1**, 355 (1937)
- [66] Avrami, M., J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939)
- [67] Evans U.R., Trans. Farad. Soc. **41**, 365 (1945)
- [68] Feldhusen C., Wenig W.; Colloid & Polymer Sci. **276**, 747 (1998)
- [69] Janeshitz-Kriegl H., Ratajski E., Wippel H. On the physics of athermal nuclei in polymer crystallization [maszynopis - informacja prywatna]

- [70] Eder G., Janeshitz-Kriegl H., in: Meijer Hen (ed) Material Science and Technology vol. **18**, pp. 269-324 Wiley - Verlag Chemie, Weinheim, New York, Chiestier, Brisbane, Singapore, Toronto. (1997)
- [71] Padden Jr. F.J., Keith H.D.; J. Appl. Phys. **30**, 1479 (1959)
- [72] Keith H.D., Padden Jr. F.J., Walter N.M., Wyckoff H.W.; J. Appl. Phys. **30**, 1485 (1959)
- [73] Geil P.H.; Polymer Single Crystals Interscience, New York-London-Sydney 1963
- [74] Rensch G.J., Philips P.J., Vatansever N., Gonzalez A.; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **24**, 1943 (1986)
- [75] Hoffman J.D. Lauritzen J.I. J. Appl. Phys. **44**, 4340 (1973)
- [76] Hoffman J.D., Ross G.S., Frolen L., Lauritzen J.I.; J. Research NBS A **79**, 671 (1975)
- [77] Hoffman J.D. Polymer **24**, 3 (1983)
- [78] Van Krevelen D.W., Hoftyzer P.J.; Properties of Polymers, Elsevier Publ. Co. Amsterdam, London New York 1976
- [79] Johnson W.A., Mehl R.F. Trans. A.I.M.E. **135**, 416 (1939)
- [80] Kelton K.F.; J. of Non-Crystalline Solids **163**, 283-296 (1993)
- [81] Weinberg M.C.; J. of Non-Crystalline Solids **82**, 779 (1987)
- [82] Greer A.L.; Acta Metall. **30**, 171 (1982)
- [83] Cahn J.W.; Acta Metall.; **4**, 449 (1956)
- [84] Holtzer J.C., Kelton K.F.; Acta Metall. Mater **39**, 1833 (1991)
- [85] Godovsky Yu.K., Slonimsky G.L.; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **12**, 1053 (1974)
- [86] Hieber C.A.; Polymer **36**, 1455-1467 (1995)
- [87] Mandelkern L., Quinn F.A., Flory P.J.; J. Appl. Phys. **25**, 830 (1954)
- [88] Mandelkern L.; J. Appl. Phys. **26**, 443 (1955)

- [89] Godovskii Yu.,K.; Polym. Sci. USSR **11**, 2423 (1969)
- [90] Okui N.; Polymer J. 19 No.**11**, 1309 (1987)
- [91] Okui N.; J. Material Sci. **25**, 1623 (1990)
- [92] Okui N.; Polymer Bull. **23**, 111 (1980)
- [93] Wasiak A., CHEMTRACTS Macromol. Chem.**2**(4) 211 (1991)
- [94]. Schneider W., Koppl A., Berger J.; International Polymer Processing **2**, 151-154 (1988)
- [95]. Eder G., Janeschitz-Kriegl H., Liedauer S.; Prog. Polym. Sci **15**, 629-714 1990
- [96] Eder G.; Fundamentals of Structure Formation in Crystallizing Polymers. In "Macromolecular Design of Polymeric Materials" K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl (editors) Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong 1997
- [97] Ziabicki A.; Colloid Polym. Sci. **274**, 209 (1996)
- [98] Ziabicki A.; Colloid Polym. Sci. **274**, 705 (1996)
- [99] Ziabicki A. Sajkiewicz P.; Colloid Polym. Sci. **276**, 680 (1998)
- [100] Eder M., Włochowicz A.; Polymer **24**, 1593-1595 (1983)
- [101] Addonizio M.L, Martuscelli E., Silvestre C.; Polymer **28**, 183-188 (1987)
- [102] Kamal M.R., Khennache O., Goyal S.K.; Polymer Engineering and Sci. **29**, 1089 (1989)
- [103] Martins J.A., Cruz-Pinto J.J.C.; J. Thermal Analysis **40**, 621 (1993)
- [104] Martins J.A., Cruz-Pinto J.J.C. Oliveira M.J.; J. Thermal Analysis **40**, 629 (1993)
- [105] Tobin M.C. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **12**, 399 (1974)
- [106] Tobin M.C. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **14**, 2253 (1976)
- [107] Tobin M.C. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **15**, 2269 (1977)
- [108] Cebe P. Polymer Engineering and Science **28**, 1192 (1988)
- [109] Lopez L.,C., Wilkes G.L.; Polymer **30**, 882 (1989)
- [110] Patel R.M., Spruiell J.E.; Polymer Eng. and Sci. **31**, 730 (1991)

- [111] Piccarolo S.; J. Macromol. Sci. - Phys. **B31**, 501 (1992)
- [112] Piccarolo S., Saiu M., Brucato V., Titomanlio G.; J. Appl. Polym. Sci. **46**, 625 (1992)
- [113] Stolin A.M., Merzhanov A.G., Malkin A.Ya., Polymer Eng. & Sci. **19**, 1065 (1979)
- [114] Malkin A.Ya., Beghishev V.P., Keapin I.A., Bolgov S.A.; Polymer Eng. & Sci. **24**, 1396 (1984)
- [115] Malkin A.Ya., Beghishev V.P., Keapin I.A., Andrianova Z.S.; Polymer Eng. & Sci. **24**, 1402 (1984)
- [116] Collins G.L., Menczel J.D.; Polymer Eng. & Sci. **32**, 1270 (1992)
- [117] Lim G. B. A., Lloyd D.R.; Polymer Eng. & Sci. **33**, 529 (1993)
- [118] Lim G. A., McGuire K.S., Lloyd D.R.; Polymer Eng. & Sci. **33**, 529 (1993)
- [119] Pena B., Delgado J.A., Bello A., Perez E.; Polymer **35**, 3039 (1994)
- [120] Plummer C.J.G., Kausch H.-H.; J. Material Sci. **13**, 856 (1994)
- [121] Minkova L.I., Magagnini P.L.; Polymer **36**, 2059 (1995)
- [122] Hammani A., Spruiell J.E., Mehrotra A.K.; Polymer Eng. & Sci. **35**, 797 (1995)
- [123] Chang T.V., Shyu G.D., Isayev A.I.; Polymer Eng. & Sci. **35**, 733 (1995)
- [124] Phillips R., Manson J-A.; J. Polym. Sci B Polym. Phys.; **35**, 875 (1997)
- [125] Ding Z., Spruiell J.E.; J. Polym. Sci B Polym. Phys.; **35**, 1077 (1997)
- [126] Caze C., Devaux E., Crespy A., Cavrot J.P.; Polymer **38**, 497 (1997)
- [127] Chuah K.P., Gan S.N., Chee K.K.; Polymer **40**, 253 (1998)
- [128] Lambrigger M.; Polymer Journal **30**, 262 (1998)
- [129] Verhoyen O., Dupret F., Legras R.; Polymer Eng. & Sci. **38**, 1594 (1998)
- [130] Janeschitz-Kriegl H., Wippel H., Paulik Ch., Eder G.; Colloid. Polym. Sci. **271**, 1107 (1993)

- [131]. G.C. Alfonso, Ziabicki A.; Colloid & Polymer Sci. **273**, 317 (1995)
- [132] Wasiak A. , Sajkiewicz P., Woźniak A.; J. Polym Sci. Polym. Phys. 00, 0000 (1999)
- [133] Sajkiewicz P.; Polymer **40**, 1433 (1999)
- [134] A. Wasiak, Proceedings of the 5-th Conference on Advanced Materials and Processes "EUROMAT'97" vol 2, p. 31-34 (1997)
- [135] A. Wasiak; HASYLAB Annual Report 1997 Part.I p. 667-668
- [136] A. Wasiak, Proceedings of the First ESAFORM Conference Sophia Antipolis 1998
- [137] A. Wasiak; HASYLAB Annual Report 1998 Part.I p. 697-698

10. Uzupełnienie

10.1. Korekcja intensywności promieniowania rentgenowskiego rozproszonego w zakresie WAXS

Szereg czynników fizycznych wpływa na intensywność linii dyfrakcyjnych powstających w wyniku oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materiałem. Wpływ ten może być przyczyną zróżnicowanych zmian intensywności poszczególnych linii i w związku z tym prowadzić do błędnej oceny badanych zjawisk. Najważniejszymi z wspomnianych wyżej czynników są wpływ absorpcji promieniowania w materiale, wpływ polaryzacji wiązki pierwotnej lub rozproszonej oraz wpływ temperatury. Ten ostatni efekt jest szczególnie ważny w sytuacji gdy muszą być porównane wyniki pomiarów dokonanych w różnych temperaturach. Wpływ każdego z tych czynników uwzględnia się w rentgenograficznej analizie strukturalnej poprzez wprowadzenie odpowiednich czynników korekcyjnych. Ze względu na nieco różną długość fali promieniowania synchrotronowego w stosunku do długości fal stosowanych w klasycznej rentgenografii, autor zmuszony był do samodzielnego obliczenia czynników korekcyjnych dla badanych próbek odpowiednio do zastosowanego promieniowania. Wyniki tych obliczeń zamieszczono w kolejnych rozdziałach.

10.1 czynnik absorpcyjny

Oslabienie intensywności promieniowania rentgenowskiego padającego, a następnie ugiętego może być opisane jako

$$I = I_0 \frac{1}{V} \int \exp(-\mu(p+q)) dV \quad (10.1)$$

gdzie V - jest objętością próbki naświetloną przez promieniowanie, p i q - oznaczają odpowiednio drogę promienia padającego i ugiętego w próbce, zaś μ jest liniowym współczynnikiem absorpcji.

Całkowanie równania (10.1) dla wiązki promieniowania padającej pod kątem do powierzchni płaskiego preparatu prowadzi do wyrażenia [45], które po przekształceniu, dla przypadku prostopadłego padania wiązki pierwotnej można przedstawić jako:

$$A = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\cos 2\vartheta}{1 - \cos 2\vartheta} \right) [\exp(-\mu t) - \exp(-\mu t / \cos 2\vartheta)] \quad (10.2)$$

gdzie t - grubość preparatu, ϑ - oznacza kąt Bragga, zaś intensywność promieniowania po przejściu przez próbkę wynosi

$$I = I_0 A$$

Liniowy współczynnik absorpcji, μ wylicza się z masowego współczynnika absorpcji, μ_m jako iloczyn $\mu = \mu_m \times \rho$, gdzie ρ jest gęstością materiału.

Masowy współczynnik absorpcji materiału μ_m można, z kolei wyliczyć na podstawie jego składu chemicznego i zamieszczonych w tablicach [52 (Tabela 2.1.C vol. IV)] wartości μ_m dla poszczególnych pierwiastków.

Ostatecznie liniowy współczynnik absorpcji polimeru wyraża się jako

$$\mu = \rho \sum g_i \mu_{m_i} \quad (10.3)$$

Dla polipropylenu o składzie chemicznym meru C_4H_8 udziały masowe obu pierwiastków wynoszą: $g_C = 0,857143$ $g_H = 0,142857$ zaś gęstości: polimeru amorficznego: $\rho_a = 0,92 \text{ g/cm}^3$ i kryształu polimeru: $\rho_c = 0,93 \text{ g/cm}^3$

Ze względu na to, iż tablice krystalograficzne podają wartości współczynników absorpcji dla promieniowania rentgenowskiego uzyskiwanego w "klasyczny" sposób, w celu obliczenia współczynnika absorpcji dla promieniowania synchrotronowego o nieco innej długości fali niż linie emisyjne typowych anod lamp rentgenowskich, zastosowano liniową interpolację wartości μ_m dla węgla i wodoru pomiędzy wartościami dla linii widm emisyjnych $ZnK\alpha$ i $CuK\alpha$ charakteryzujących się zbliżonymi długościami fali.

Wyniki obliczenia współczynników absorpcji przedstawiono w tabeli 10.I.

Tabela 10.I

Wyznaczenie współczynników absorpcji polipropylenu dla promieniowania synchrotronowego DESY A2 o długości fali $\lambda = 0,15$ nm

Promieniowanie:	ZnK α	CuK α	Interpolacja	G $_i$ μ m $_i$
λ [nm]	0,14364	0,15418	0,1500	
składnik				
C μ m [cm ² /g]	3,399	4,219	3,893800	3,337543
H μ m [cm ² /g]	0,3891	0,3912	0,390367	0,055766
iPP μ m [cm ² /g]			$\Sigma g_i \mu m_i =$	3,393310
μ [1/cm]				3,155778

4.3.2. czynnik polaryzacyjny

W przypadku, gdy wiązka promieniowania padającego na badaną próbkę jest niespolaryzowana, zjawisko polaryzacji zachodzącej przy rozproszeniu powoduje, iż w skład współczynnika proporcjonalności wiążącego intensywność rozproszonego promieniowania z kwadratem modułu czynnika strukturalnego wchodzi tzw czynnik polaryzacyjny [52] o postaci

$$Pol = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (10.4)$$

Wartości czynnika polaryzacyjnego, podobnie jak absorpcyjnego wyznaczono dla poszczególnych, obserwowanych linii dyfrakcyjnych oraz dla halo amorficznego.

W tym ostatnim przypadku wyliczono średnią wartość czynnika korekcyjnego całkowanego z funkcją kątownego rozkładu intensywności rozproszenia halo amorficznego.

$$\langle p_a(s) \rangle = \int I_a(s) \times p(s) ds \quad (10.5)$$

$\langle p_a(s) \rangle$ jest uśrednioną wartością czynnika korekcyjnego

$p(s)$ jest wartością czynnika korekcyjnego wyliczoną dla danego s

$I_a(s)$ jest funkcją rozkładu intensywności

Wartości $p(hkl)$ i $\langle p_a \rangle$ oraz ich stosunku dla obserwowanych linii dyfrakcyjnych, wyznaczone na podstawie powyżej opisanych obliczeń zostały zamieszczone w tabeli 4.II.

Tabela 10.II.

Wartości rentgenowskich czynników korekcyjnych dla polipropylenu preparat w formie płytki o grubości 0,2 mm, długość fali promieniowania DESY A2 $\lambda=0,15$ nm

	Halo Amorf.	Linie dyfrakcyjne Kryształu			Charakterystyki Względne		
	$\langle p_a \rangle$	p_{130}	p_{040}	p_{β}	$\frac{p_{130}}{\langle p_a \rangle}$	$\frac{p_{040}}{\langle p_a \rangle}$	$\frac{p_{\beta}}{\langle p_a \rangle}$
A	0,01891	0,01891	0,01892	0,0189	0,99990	1,0001	1,0002
Pol	0,96018	0,95647	0,96339	0,9671	0,99614	1,0033	1,0072
PolA	0,01816	0,01809	0,01822	0,0183	0,99603	1,0034	1,0074

W tabeli podano wartości oddzielnie czynnika absorpcyjnego - A, czynnika polaryzacyjnego - Pol, oraz ich iloczynu - PolA. Wyliczone wartości wyraźnie wskazują znikome znaczenie wymienionych czynników w warunkach opisywanego eksperymentu i w pełni uzasadniają ich pominięcie w rutynowych obliczeniach.

4.3.3. czynnik temperaturowy

Drgania termiczne atomów w sieci przestrzennej kryształu powodują wychylanie się atomów z ich średnich położań. Powoduje to zakłócenie periodyczności sieci i wpływa na zależne od kąta rozproszenia i od temperatury obniżenie intensywności rozpraszanego promieniowania. Ilościowo wpływ drgań termicznych można ująć jako zmianę efektywnego czynnika rozpraszania atomowego [52-54], wyrażoną poprzez równanie:

$$f = f_0 \exp(-M) \quad (10.6)$$

gdzie:

$$M = (B \sin^2 \vartheta) / \lambda^2 \quad (10.7)$$

zaś

$$B = 8\pi^2 \overline{u_s^2} \quad (10.8)$$

Wartość $\overline{u_s^2}$ określa średni kwadrat odchylenia atomów z położań równowagi w kierunku prostopadłym do płaszczyzny odbijającej.

Wartość B i jej zależność od temperatury wyraża się z kolei wzorem:

$$B = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left\{ \frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\} \quad (10.9)$$

gdzie: $x = \Theta/T$, h - jest stała Plancka, k- stałą Boltzmanna, a Θ -oznacza temperaturę charakterystyczną Debye'a.

Funkcja $\phi(x)$ może być przedstawiona jako:

$$\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi}{e^{\xi} - 1} d\xi \quad (10.10)$$

Temperatura charakterystyczna Θ i funkcja o postaci zbliżonej do (10.10) określają ciepło właściwe materiału przy stałej objętości, C_V , a wartość Θ może być doświadczalnie wyznaczona z pomiarów kalorymetrycznych. Wg danych [55] temperatura Θ dla polipropylenu wynosi 697K.

Ze względu na to, iż zakres obecnej pracy nie pozwala na podjęcie odrębnych badań wpływu temperatury na intensywność linii rentgenowskich mierzonych w całkowicie krystalicznej próbce, co pozwoliłoby na niezależne wyznaczenie czynników temperaturowych, w tej części pracy oparto się na danych literaturowych pochodzących z różnych źródeł. Wykorzystano tu zarówno podaną wyżej wartość charakterystycznej temperatury Θ , jak i empiryczne wartości współczynnika B wyznaczone przez innych Autorów [46], [56-58] na podstawie pomiarów temperaturowej zależności intensywności linii dyfrakcyjnych w polipropylenie o dużej krystaliczności.

Tabela 10.III
Wartości charakterystyk fizycznych
użytych do obliczenia czynnika temperaturowego
wg wzoru Debye'a

Wielkość	Wartość	
h	$6,62 \cdot 10^{-34}$	J·s
k	$1,38 \cdot 10^{-23}$	J/K
N_A	$6,02 \cdot 10^{+23}$	1/mol
M_c	$2,01 \cdot 10^{-26}$	kg
$6h^2/m_a k \Theta$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	m^2

W przedstawionej powyżej Tabeli 4.III zestawiono wartości stałych i innych charakterystyk fizycznych wykorzystanych do obliczenia czynnika temperaturowego na podstawie temperatury Debye'a.

Tabela 10.IV

Wartości charakterystyk drgań termicznych i czynnik temperaturowy intensywności linii dyfrakcyjnej dla kryształów polipropylenu wyliczone na podstawie temperatury charakterystycznej

T [K]	x	$\phi(x)$	B [m ²]	$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ [nm]	$(f/f_0)^2$ β	$(f/f_0)^2$ 040	$(f/f_0)^2$ 130
485	1,4	0,703	$1,05188 \cdot 10^{-20}$	0,0115	0,984363	0,980671	0,972155
452,67	1,5	0,686	$9,89214 \cdot 10^{-21}$	0,0112	0,985287	0,981812	0,973792
424,38	1,6	0,669	$9,34381 \cdot 10^{-21}$	0,0109	0,986097	0,982812	0,975227
399,41	1,7	0,653	$8,86821 \cdot 10^{-21}$	0,0106	0,9868	0,98368	0,976473
377,22	1,8	0,637	$8,44546 \cdot 10^{-21}$	0,0103	0,987425	0,984452	0,977582
357,37	1,9	0,622	$8,07457 \cdot 10^{-21}$	0,0101	0,987974	0,985129	0,978555
339,5	2,0	0,607	$7,74076 \cdot 10^{-21}$	0,0099	0,988469	0,98574	0,979433
323,33	2,1	0,592	$7,43875 \cdot 10^{-21}$	0,0097	0,988916	0,986292	0,980227
308,64	2,2	0,578	$7,1705 \cdot 10^{-21}$	0,0095	0,989313	0,986783	0,980933
295,22	2,3	0,565	$6,93176 \cdot 10^{-21}$	0,0094	0,989668	0,98722	0,981562
282,92	2,4	0,552	$6,71286 \cdot 10^{-21}$	0,0092	0,989992	0,987621	0,982139

Z przedstawionych w tabeli 10.IV wyników przeprowadzonych przez autora obliczeń wynika, że oceniona tą metodą wartość współczynnika B jest mała, a poprawki wyliczone dla intensywności linii dyfrakcyjnych mało różnią się od jedności. Prowadzi to do wniosku, że w zakresie interesujących temperatur wpływ temperatury na intensywność linii dyfrakcyjnych jest pomijalnie mały.

Tabela 10.V

Wartości charakterystyk drgań termicznych i czynnik temperaturowy intensywności linii dyfrakcyjnej dla kryształów polipropylenu wyliczone na podstawie wartości $B=0,08 \text{ nm}^2$ przyjętej na podstawie danych literaturowych [46, 56-58] dla temperatury pokojowej

T [K]	x	$\phi(x)$	B [m ²]	$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ [nm]	$(f/f_0)^2$ β	$(f/f_0)^2$ 040	$(f/f_0)^2$ 130
485	1,4	0,703	$1,21 \cdot 10^{-19}$	0,0695	0,833686	0,798312	0,721863
452,66	1,5	0,686	$1,14 \cdot 10^{-19}$	0,067398	0,84277	0,809097	0,736017
424,37	1,6	0,669	$1,08 \cdot 10^{-19}$	0,065504	0,850799	0,818654	0,748628
399,41	1,7	0,653	$1,02 \cdot 10^{-19}$	0,063815	0,857825	0,827034	0,759742
377,22	1,8	0,637	$9,75 \cdot 10^{-20}$	0,062275	0,86412	0,834556	0,769759
357,36	1,9	0,622	$9,32 \cdot 10^{-20}$	0,060892	0,86968	0,84121	0,778656
339,5	2	0,607	$8,93 \cdot 10^{-20}$	0,05962	0,874714	0,847245	0,786751
323,33	2,1	0,592	$8,59 \cdot 10^{-20}$	0,058446	0,879294	0,852742	0,794148
308,63	2,2	0,578	$8,28 \cdot 10^{-20}$	0,057383	0,883382	0,857654	0,800775
295,21	2,3	0,565	$8 \cdot 10^{-20}$	0,056419	0,887037	0,862051	0,806722
282,91	2,4	0,552	$7,75 \cdot 10^{-20}$	0,055521	0,890401	0,866102	0,812212

Te same charakterystyki wyliczone z danych rentgenograficznych [46], [56-58] wykazują wartości współczynnika B prawie dziesięciokrotnie wyższe. Powoduje to, że w drugim przypadku (Tabela 10.V) współczynniki korekcyjne dla intensywności linii dyfrakcyjnych nieco bardziej różnią się od jedności i

wykazują bardziej wyraźną zależność od temperatury. Tym niemniej, również w tym przypadku podwyższenie temperatury próbki o 200 °C od temperatury pokojowej od bliskiej temperaturze topnienia powoduje tylko ok. 6% spadek intensywności linii dyfrakcyjnej.

Tabela 10.VI

Charakterystyki rentgenograficzne związane z oscylacjami molekularnymi w kryształach ocenione dwiema metodami.

	Metoda I	metoda II
Θ [K]	697	29,2
B [nm ²]	$6,932 \cdot 10^{-03}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$
ω_{\max} [1/s]	$1,415 \cdot 10^{+13}$	$6,08 \cdot 10^{+1}$
$\sqrt{\langle u \rangle^2}$ [nm]	0,0094	0,00318
$(\sqrt{\langle u \rangle^2})/d_{hkl}$	0,017	0,06

W Tabeli 10.VI dokonano zestawienia wartości liczbowych szeregu współczynników obliczonych obydwoma sposobami. Zamieszczono tu, obliczone dla temperatury pokojowej, wartości temperatur charakterystycznych Debye'a, Θ , współczynników B oraz maksymalnej częstości oscylacji molekularnych ω_{\max} , pierwiastka z kwadratu średniej amplitudy drgań molekularnych $\sqrt{\langle u \rangle^2}$, oraz względnej wartości pierwiastka z kwadratu średniej amplitudy odniesionej do odstępów płaszczyzn sieciowych mierzonej linii dyfrakcyjnej. (W przypadku metody I, ze znanej wartości Θ wyliczono wszystkie pozostałe charakterystyki, podczas gdy w metodzie II - znaną była wartość B, a wszystkie pozostałe wyliczono.)

Należy zauważyć, że metoda I prowadzi do bardziej realistycznej wartości ω_{\max} , odpowiadającej oscylacjom molekularnym odpowiedzialnym za widma absorpcyjne w podczerwieni. Wartość ω_{\max} oceniona w drugim przypadku jest bardzo niska, podobnie jak i wyliczona dla tego przypadku temperatura charakterystyczna Θ . Z kolei temperaturowa zależność B i wynikająca z niej zależność temperaturowego czynnika korekcyjnego f/f_0 wydaje się lepiej opisywać obserwowane przez innych autorów zmiany intensywności linii dyfrakcyjnych z temperaturą [46, 60]. Rozbieżność może wynikać z jednej strony z niepełnej stosowności modelu Debye'a do opisu kryształów polimerowych (szczególnie znajdujących się w otoczeniu fazy amorficznej), z drugiej zaś strony wyznaczona rentgenograficznie, empiryczna wartość B , oprócz udziału oscylacji termicznych może zawierać również pewien wkład pochodzący od defektów sieciowych typu parakrystalicznego, dla których $\langle u \rangle^2$ nie zależy od temperatury lub zależy od niej w inny sposób niż to opisuje równanie Debye'a. Próby rozdzielenia wpływu takich składowych dokonał dla polietylenu Kilian [59] uzyskując dobrą zgodność wyliczonej na podstawie danych rentgenograficznych częstości drgań molekularnych ω_{\max} z częstościami widm oscylacyjnych cząsteczki tego polimeru.

W obecnym przypadku, mimo stosunkowo niewielkich różnic czynników korekcyjnych, można jedynie stwierdzić, że obie metody dają możliwość oszacowania "od dołu" i "od góry" wpływu oscylacji molekularnych na wartość wyznaczanego stopnia krystaliczności. Prawdziwa wartość krystaliczności jest zawarta pomiędzy granicami oszacowań. Takie podejście zastosowano w dalszym ciągu pracy przy interpretacji wyników badań rentgenograficznych.



56525