

PAWEŁ SAJKIEWICZ

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
 ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa  
 e-mail: psajk@ippt.gov.pl

## Kinetyka krystalizacji polimerów

### THE KINETICS OF CRYSTALLIZATION OF POLYMERS

**Summary** — A review with 57 refs. covering nucleation modes and models of polymer crystallization kinetics. The classical models assume the rate of crystallization to be related to temperature only. For materials exhibiting low molecular mobility, e.g., polymers, time effects appear justified. Ziabicki's model [51—53] allows the rate to be related to time. In thermal nucleation, this relation stems from the delay of the steady-state condition to become established under specific external conditions. The athermal mechanism of nucleation produces another time effect. It involves no potential barriers to be overcome by a cluster to become a nucleus and proceeds only on account of the change in the criterion for the nucleus stability (critical size) as external conditions are modified. Experiments showed the (iso and non-isothermal) crystallization rate to be directly related to time. The underlying phenomenon involves the athermal nucleation occurring on crystal residues left in the melt and the relaxation effect upon subsequent thermal nucleation. The applicability of Ziabicki's model is demonstrated.

**Key words:** kinetics of crystallization of polymers, thermal and athermal nucleation, Ziabicki's model of time-dependent crystallization rate.

### MECHANIZMY ZARODKOWANIA W KRYSZTALE POLIMERÓW

Krystalizację polimerów rozpatruje się zwykle jako przemianę złożoną z dwóch etapów: zarodkowania (pierwotnego) i wzrostu kryształów. Biorąc pod uwagę fakt, iż etap wzrostu kryształów można analizować w kategoriach zarodkowania (wtórny) na powierzchni już istniejących kryształów, krystalizację można rozpatrywać jako procesy zarodkowania zachodzące w objętości i na powierzchni kryształu.

W klasycznej teorii zarodkowania [1—3] rozpatruje się jednowymiarowy proces powstawania i wzrostu agregatów w wyniku zachodzenia fluktuacji termicznych. W modelach tych agregat jest charakteryzowany tylko jedną zmienną — objętością. W późniejszych latach wprowadzono do teorii szereg uzupełnień, a w latach osiemdziesiątych Ziabicki [4] przedstawił uogólniony, wielowymiarowy model zarodkowania, pozwalający na uwzględnienie wpływu kształtu, orientacji i położenia agregatów, a więc parametrów istotnych dla opisu złożonych procesów krystalizacji polimerów.

Z podstawowej analizy termodynamiki przemian fazowych wiadomo, że proces krystalizacji staje się możliwy po osiągnięciu przez zarodek wymiarów krytycz-

nych. Termodynamiczne kryterium stabilności zarodka jest określone przez maksimum potencjału termodynamicznego agregacji. W odniesieniu do agregatu o objętości  $v$ , zbudowanego z  $g = v/v_0$  elementów fazy macierzystej o objętości  $v_0$ , wyrażenie na potencjał termodynamiczny agregacji  $\Delta F$  ma postać:

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

gdzie:  $\Delta f$  — gęstość objętościowego potencjału agregacji,  $\sigma$  — gęstość energii powierzchniowej,  $C$  — stała zależna od kształtu agregatu.

Przyjmując, że wartość  $\Delta f$  jest proporcjonalna do przechłodzenia,  $\Delta T = T - T_m$ , wyrażenie na potencjał termodynamiczny agregacji przybiera postać:

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

gdzie:  $\Delta h$  — ciepło topnienia,  $T_m$  — temperatura równowagi (temperatura topnienia).

Wyraz objętościowy w równaniu (2) w warunkach przechłodzenia ( $T < T_m$ ) jest ujemny, zaś wyraz charakteryzujący energię powierzchniową agregatu jest zawsze dodatni. Analiza równania (2) prowadzi do wnio-

sku, że zależność  $\Delta F$  od wymiarów agregatu wykazuje maksimum odpowiadające pewnej wartości  $v^*$ , określanej jako krytyczny wymiar zarodka. Agregaty o wymiarach większych od krytycznego  $v^*$  są trwałymi zarodkami, mogącymi rosnać w sposób spontaniczny, czemu towarzyszy zmniejszanie się potencjału  $\Delta F$ . Agregaty o wymiarach mniejszych od krytycznego (embriony) są nietrwałe, gdyż ich wzrost wymaga wzrostu potencjału.

Z punktu widzenia kinetyki krystalizacji, istotne jest określenie szybkości powstawania zarodków. Według Fishera, Hollomona i Turnbulla [5], szybkość ta w procesie homogenicznym jest sumą dwóch efektów. Zgodnie z wyprowadzeniem podanym przez Ziabickiego [6], szybkość zarodkowania, tj. szybkość powstawania trwałych agregatów  $N$ , jest określona zależnością:

$$\dot{N} = N_0 \frac{d}{dt} \int_{v^*}^{\infty} w(v, t) dv = N_0 \left[ \int_{v^*}^{\infty} \frac{\partial v}{\partial t} dv - \frac{\partial v^*}{\partial t} \cdot w(v^*) \right] \quad (3)$$

gdzie:  $N_0$  — całkowita liczba cząstek (agregatów i pojedynczych elementów ulegających agregacji),  $w(v, t)$  — funkcja rozkładu objętości agregatów.

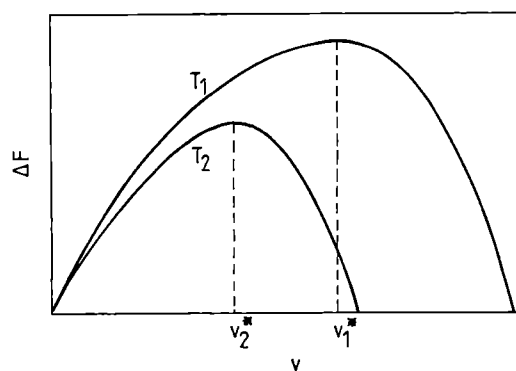
Pierwszy wyraz w równaniu (3), znany z klasycznej teorii zarodkowania, określa strumień agregatów z obszaru embrionów do obszaru zarodków (zarodkowanie termiczne). Zależność określającą szybkość zarodkowania termicznego można zapisać jako [6]:

$$\dot{N}_{th} = \frac{const}{\int_{v_0}^{\infty} \frac{\exp(\Delta F / kT)}{D(v)} dv} \cong const \cdot D(v^*) \exp\left(\frac{-\Delta F^*}{kT}\right) \quad (4)$$

gdzie:  $D$  — współczynnik dyfuzji wzrostu, związany z ruchliwością cząsteczkową,  $\Delta F^*$  — wartość  $\Delta F$  gdy  $v = v^*$ .

Ze wzoru (4) wynika, że bariera energetyczna zarodkowania termicznego składa się z części termodynamicznej ( $\Delta F^*$ ) oraz transportowej (współczynnik  $D$ ).

Drugi obok termicznego typ zarodkowania, pojawiający się w zależności na szybkość tworzenia zarodków, stanowi zarodkowanie atermiczne. Koncepcja zarodkowania atermicznego została wprowadzona przez Fishera, Hollomona i Turnbulla [5] i rozwinięta następnie przez Ziabickiego [4, 7]. W odróżnieniu od zarodkowania termicznego, które może zachodzić zarówno w ustalonych, jak i zmiennych warunkach zewnętrznych, mechanizm atermiczny przejawia się wtedy, gdy krystalizacja przebiega w zmiennych warunkach zewnętrznych, np. w przypadku zmiany temperatury. Zmiana warunków zewnętrznych prowadzi do zmiany wymiarów zarodka krytycznego,  $v^*$  (rys. 1). Jeżeli rozpatrujemy krystalizację w trakcie chłodzenia ( $T_1 > T_2$ ), zależność  $v^*$  od temperatury powoduje, że agregaty, które były nietrwałe w temperaturze  $T_1$ , stają się trwale po obniżeniu temperatury do  $T_2$  bez zmiany swoich wymiarów. Warunkiem zachodzenia takiego zarodkowania jest duża szybkość zmiany warunków zewnętrznych, tak aby początkowy rozkład wymiarów embrionów (w temperaturze  $T_1$ ) nie zdążył osiągnąć stanu równowagi w nowych warunkach zewnętrznych (w temperaturze  $T_2$ ). Proces zarodkowania atermicznego nie wy-



Rys. 1. Potencjał termodynamiczny agregacji ( $\Delta F$ ) w funkcji objętości agregatu ( $v$ ) w warunkach zmiany temperatury  $T$  ( $T_1 > T_2$ );  $v^*$  — objętość krytyczna agregatu

Fig. 1. The free energy ( $\Delta F$ ) of aggregation vs. cluster volume ( $v$ ) at various temperatures ( $T_1 > T_2$ )

maga pokonywania żadnych barier energetycznych i zachodzi wyłącznie na skutek zmiany kryterium stabilności zarodka wraz ze zmianą warunków zewnętrznych. Można spodziewać się, że zarodkowanie atermiczne będzie przebiegało również podczas krystalizacji izotermicznej ze względu na fakt, iż jest ona poprzedzona etapem dochodzenia do stałej temperatury, w którym temperatura zmienia się zwykle z dużą szybkością.

Różnice w przebiegu krystalizacji polimerów i substancji małowcząsteczkowych są widoczne w obu mechanizmach zarodkowania. W klasycznej teorii, zależności określające szybkość zarodkowania termicznego wyprowadzono zakładając, iż w każdej chwili rozkład wymiarów agregatów jest równowagowy. Założenie takie wydaje się prawdziwe w przypadku substancji małowcząsteczkowych, o stosunkowo dużej ruchliwości atomów, natomiast jest wątpliwe w odniesieniu do procesu krystalizacji polimerów, gdzie ruchliwość cząsteczkowa jest ograniczona, a w konsekwencji rozkład równowagowy zostaje osiągnięty z pewnym opóźnieniem. W latach 40. Zeldowicz [8] opracował teorię niestacjonarnego zarodkowania termicznego, zgodnie z którą ustalona w danych warunkach szybkość zarodkowania,  $\dot{N}_{th, st}$ , jest osiągnięta z pewnym opóźnieniem, charakteryzowanym przez czas relaksacji,  $\tau$ . Ze względu na trudności obliczeniowe, istnieją tylko przybliżone rozwiązania równania Zeldowicza, opisujące zależność szybkości zarodkowania od czasu. Jednym z nich jest rozwiązanie przedstawione przez Collinsa [9] i Kashchieva [10]:

$$\dot{N}_{th}(t) / \dot{N}_{th, st}(t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 t / \tau) \quad (5)$$

Według Ziabickiego [11], w przypadku stosunkowo długich czasów, zależność szybkości zarodkowania termicznego od czasu może być aproksymowana najdłuższym czasem relaksacji  $\tau$ :

$$\dot{N}_{th}(t) / \dot{N}_{th, st}(t) = 1 - \frac{\dot{N}_{th, st}(t) - \dot{N}_{th}(0)}{\dot{N}_{th, st}(t)} \exp\left(-\frac{t \pi^2}{\tau}\right) \quad (6)$$

gdzie:  $\dot{N}_n(0)$  — szybkość zarodkowania gdy  $t = 0$ .

Analizując atermiczny mechanizm zarodkowania należy oczekiwać, że będzie on wyraźniej zaznaczony w substancjach o małej ruchliwości cząsteczkowej, takich jak polimery. Zarodkowanie atermiczne jest spodziewane wtedy, kiedy zmiana warunków zewnętrznych jest na tyle szybka, iż rozkład wymiarów agregatów nie nadąża za tą zmianą. Oznacza to, że zarodkowanie atermiczne odbywa się z udziałem agregatów, których rozkład wymiarów jest nierównowagowy w aktualnych warunkach zewnętrznych. Wydaje się, iż mała ruchliwość cząsteczkowa w polimerach powinna sprzyjać zachowaniu wyjściowych rozkładów wymiarów agregatów nawet wobec stosunkowo powolnych zmian warunków zewnętrznych.

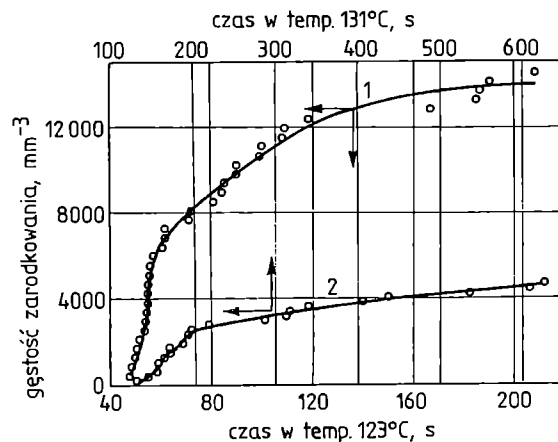
Opublikowane ostatnio wyniki doświadczalne [12, 13] wskazują, że w polimerach czasy relaksacji procesu dochodzenia do równowagi rozkładów wymiarów agregatów w obszarze temperatury odpowiadającym zakresowi topnienia są długie. Na przykład, w temp. 200°C w przypadku polipropylenu o ciężarze cząsteczkowym  $\bar{M}_w = 476 \cdot 10^3$  i stosunku  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 6$  czas ten wynosi 8,47 min, a gdy  $\bar{M}_w = 400 \cdot 10^3$  i  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 25$  jest on równy 43,5 min [12] i przedłuża się z obniżaniem temperatury [13].

Nasuwać się tu dwa wnioski. Po pierwsze, stosowane zwykle warunki topnienia polimerów nie są wystarczające do osiągnięcia równowagowych rozkładów wymiarów agregatów. Po drugie, nawet podczas wolnego chłodzenia z szybkością zaledwie kilku stopni na minutę, rozkład wymiarów agregatów nie zdola osiągnąć stanu równowagowego odpowiadającego danym warunkom zewnętrznym. Oznacza to, iż niestopione do końca fragmenty krystaliczne będą stanowiły ośrodki atermicznego zarodkowania w razie zmiany temperatury. Mechanizm taki jest często opisywany i nazywany procesem samozarodkowania.

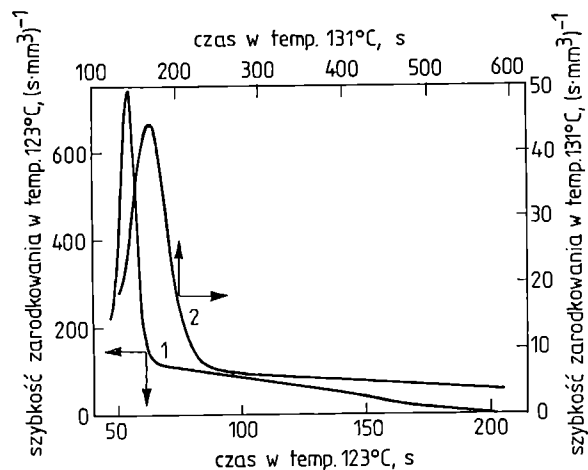
Koncepcja samozarodkowania, jako procesu zachodzącego na niecałkowicie stopionych fragmentach kryształów została zaproponowana wiele lat temu przez Turnbulla [14] i znalazła potwierdzenie w licznych pracach doświadczalnych. Badania krystalizacji izotermicznej metodą kalometrii różnicowej [12, 13] wskazują na istotny udział w tym procesie zarodkowania atermicznego na niecałkowicie stopionych fragmentach krystalicznych, a także zarodkowania heterogenicznego. Wnioski te są spójne z wynikami bezpośrednich badań zarodkowania prowadzonych metodą mikroskopii optycznej [15—18]. Pokazują one, iż zależność liczby zarodków od czasu krystalizacji izotermicznej charakteryzuje się wyraźnym punktem przegięcia (rys. 2). Taki charakter krzywych obserwowano niezależnie od stopnia czystości polimeru. Wyznaczona z tych zależności szybkość zarodkowania wykazuje maksimum w początkowych stadiach krystalizacji (rys. 3).

Wyniki zamieszczone w pracy [18] pokazują, iż:

— W warunkach kolejnego powtarzania topnienia i krystalizacji duża część sferolitów powstających w za-



Rys. 2. Zależność gęstości zarodkowania (chwila zarodkowania wyznaczona w wyniku ekstrapolacji średnicy sferolitu do 0) od czasu w procesie izotermicznej krystalizacji polipropylenu w temp. 123°C (krzywa 1) lub w temp. 131°C (krzywa 2)  
Fig. 2. Nucleation density (moment of nucleation event established by extrapolating spherulite diameter to zero) vs. time in isothermal crystallization of polypropylene: 1 — 123°C, 2 — 131°C



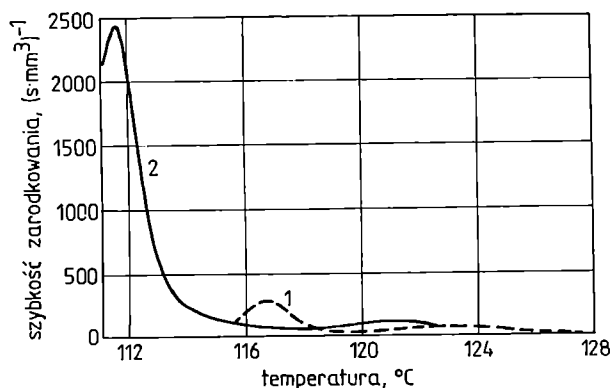
Rys. 3. Szybkość zarodkowania sferolitycznego w funkcji czasu w procesie izotermicznej krystalizacji polipropylenu w temp. 123°C (krzywa 1) lub w temp. 131°C (krzywa 2)  
Fig. 3. Spherulitic nucleation rate vs. time in isothermal crystallization of polypropylene: 1 — 123°C, 2 — 131°C

kresie maksimum szybkości zarodkowania odtwarza się w tych samych lub tylko nieznacznie przesuniętych miejscach w próbce.

— Przedłużenie czasu bądź podwyższenie temperatury topnienia obniża wysokość maksimum szybkości krystalizacji. Nie osiągnięto przy tym warunków topnienia w których maksimum szybkości zarodkowania znika całkowicie.

— Maksimum szybkości zarodkowania na początku krystalizacji występuje niezależnie od szybkości chłodzenia do temperatury krystalizacji.

Bezpośrednia analiza zarodkowania metodą mikroskopii optycznej pokazuje, że również w przypadku krystalizacji nieizotermicznej maksimum szybkości zarodkowania jest poprzedzone dodatkowym, mniejszym maksimum tej szybkości (rys. 4).



Rys. 4. Szybkość zarodkowania sferulitycznego w warunkach chłodzenia polipropylenu; szybkość chłodzenia: 1 — 4°C/min, 2 — 8°C/min

Fig. 4. Spherulitic nucleation rate on cooling of polypropylene at a rate: 1 — 4°C/min, 2 — 8°C/min

Omówione wyniki wskazują, że zarówno izo-, jak i nieizotermiczna krystalizacja polimerów rozpoczyna się od atermicznego zarodkowania przebiegającego na niecałkowicie stopionych fragmentach krystalicznych. Fakt, iż w warunkach długich czasów i wysokiej temperatury topnienia nadal obserwuje się maksimum szybkości zarodkowania na początkowym etapie krystalizacji wskazuje na pewien udział zarodkowania heterogenicznego (tj. zapoczątkowanego na obcych cząstkach).

Wydaje się, iż zależność czasowa szybkości zarodkowania rozpoczynającego proces krystalizacji oraz istnienie okresu indukcji [18] nie są sprzeczne z koncepcją zarodkowania atermicznego na niestopionych całkowicie fragmentach krystalicznych oraz zarodkowania heterogenicznego. Zwykle przyjmuje się, iż okres indukcji jest czasem niezbędnym do osiągnięcia krytycznych wymiarów agregatu [19, 20]. W przypadku zarodkowania atermicznego samo powstanie trwałego zarodka odbywa się natychmiast na skutek zmiany kryterium stabilności agregatu. Chwili tej nie można jednak zaobserwować doświadczalnie ze względu na brak wówczas fizycznej zmiany wymiarów agregatów. Rejestrowany doświadczalnie może być dopiero wzrost wymiarów zarodka atermicznego, zachodzący już według klasycznego mechanizmu termicznego, a więc wymagający najpierw utworzenia zarodka krytycznego na powierzchni istniejących zarodków atermicznych. Ten właśnie proces wiąże się z okresem indukcji. Również w przypadku zarodkowania heterogenicznego proces staje się termodynamicznie stabilny dopiero po osiągnięciu wymiaru krytycznego [19]. Wyjaśnienie faktu, iż w przypadku

procesu heterogenicznego może pojawiać się zależność szybkości zarodkowania od czasu, zostało zaproponowane przez Chatterjee i wsp. [16] oraz Hoffmana i Lauritzena [21]. Zgodnie z ich interpretacją, sporadyczne zarodkowanie heterogeniczne może pojawiać się w układzie o stosunkowo słabych oddziaływaniach pomiędzy kryształami polimeru a podłożem heterogenicznym jako wynik różnicy w zwilżalności pomiędzy poszczególnymi cząstkami heterogenicznymi. Takie sporadyczne zarodkowanie heterogeniczne zostało określone przez Hoffmana i Lauritzena [21] mianem procesu pseudohomogenicznego.

Należy tu wspomnieć, iż także w przypadku substancji małowcząsteczkowych wskazuje się na istotność atermicznego mechanizmu zarodkowania. Według autorów, [5] takie przemiany jak przemiana austenitu w martenzyt w stalach, bądź też przejście  $\beta \rightarrow \beta'$  w brązach odbywają się właśnie na drodze zarodkowania atermicznego.

#### MODELE OPISUJĄCE KINETYKĘ KRYSZTALIZACJI

Modele opisujące kinetykę krystalizacji polimerów można podzielić na dwie następujące grupy:

- modele stacjonarne i quasi-stacjonarne,
- modele z bezpośrednią zależnością szybkości krystalizacji od czasu.

#### Modele stacjonarne i quasi-stacjonarne

W modelach stacjonarnych i quasi-stacjonarnych szybkość krystalizacji jest funkcją wyłącznie temperatury i nie zależy bezpośrednio od czasu. Modele te na ogół dobrze opisują kinetykę przemian fazowych substancji małowcząsteczkowych. W przypadku polimerów, analiza teoretyczna zarodkowania oraz wyniki doświadczalne wskazują jednak na bezpośrednią zależność szybkości przemiany od czasu w krystalizacji zarówno izo-, jak i nieizotermicznej. W przypadku tej drugiej chodzi o pojawienie się bezpośredniej zależności od czasu, uwidaczniającej się jako wpływ szybkości zmiany temperatury na szybkość przemiany. Mimo to, zdecydowana większość prac dotyczących kinetyki krystalizacji polimerów jest próbą opisanego krystalizacji przy użyciu modeli stacjonarnych i quasi-stacjonarnych. W odniesieniu do krystalizacji izotermicznej podstawowy model tego typu stanowi równanie Avramiego. Jest ono uproszczonym równaniem wyprowadzonym z modelu sformułowanego niezależnie przez Kolmogorova [22], Avramiego [23], Johnsona i Mehla [24] oraz Evansa [25]. Ogólne równanie opisujące zmianę stopnia krystaliczności  $x$  w czasie  $t$  z założeniem jednakowej szybkości wzrostu w każdym kierunku  $m$ , ma postać

$$x(t) = 1 - \exp \left\{ - \int_0^t g \left[ \int_{u_0}^u Y(s) ds \right]^m \dot{N}(u) du \right\} \quad (7)$$

gdzie:  $\dot{N}(u)$  — szybkość zarodkowania po czasie  $u$ ,  $Y(s)$  —

szybkość wzrostu po czasie  $s$ ,  $g$  — czynnik geometryczny,  $m$  — wymiarowość wzrostu ( $g = 4 \pi / 3$  i  $m = 3$  w przypadku symetrii kulistej).

Chociaż równanie to w podanej postaci ogólnej dopuszcza zmiany szybkości zarodkowania i wzrostu podczas krystalizacji, to model powszechnie stosowany do interpretacji danych doświadczalnych, określany jako równanie Avramiego, stanowi postać uproszczoną równania (7), wyprowadzoną z założeniem, że szybkość zarodkowania i wzrostu nie zależą od czasu:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{g}{m+1} Y^m \dot{N} t^{m+1}\right) \quad (8)$$

i zapisywaną jako

$$1 - x(t) = \exp(-kt^n) \quad (9)$$

gdzie:

$$k = \frac{g}{m+1} Y^m \dot{N} \quad (9a)$$

$$n = m + 1 \quad (9b)$$

Równanie (9) bywa czasem zapisywane w postaci:

$$1 - x(t) = \exp(-Kt^n) \quad (10)$$

gdzie:

$$K = k^{1/n} \quad (10a)$$

Specyfika krystalizacji polimerów wymusiła szereg modyfikacji równania Avramiego. W odróżnieniu od substancji małowcząsteczkowych, polimery nigdy nie krystalizują całkowicie — w agregatach określanych jako krystaliczne (np. sferolity, fibryle) oprócz obszarów o rzeczywiście krystalicznej strukturze istnieją obszary amorficzne. W związku z tym, w równaniu Avramiego zamiast krystaliczności bezwzględnej musi pojawić się krystaliczność względna ( $x_{rel}$ ) określona przez iloraz krystaliczności aktualnej i krystaliczności końcowej osiągananej w danych warunkach. W ramach takiego podejścia, krystaliczność końcowa, zgodnie z założeniami modelu, osiąga wartość 1.

Druga modyfikacja uwzględnia fakt, iż początek krystalizacji polimerów poprzedza zwykle okres indukcji, podczas którego nie obserwuje się zachodzenia krystalizacji. Jeśli krystalizację izotermiczną polimerów analizuje się łącznie z okresem indukcji, oznaczając czas od chwili osiągnięcia zadanej temperatury krystalizacji, prowadzi to do silnej nieliniowości wykresu  $\log\{-\ln[1-x_{rel}(t)]\}$  w funkcji  $\log t$ , który, jak to wynika z przekształcenia wzoru (9) do postaci:

$$\log\{-\ln[1-x_{rel}(t)]\} = \log k + n \log t \quad (11)$$

powinien być linią prostą o nachyleniu równym wykładnikowi  $n$ .

W typowym podejściu do analizy kinetyki izotermicznej krystalizacji polimerów okres indukcji  $t_i$  jest odrzucany, co oznacza, że czas określa się od chwili rozpoczęcia rzeczywistej krystalizacji. W konsekwencji obu

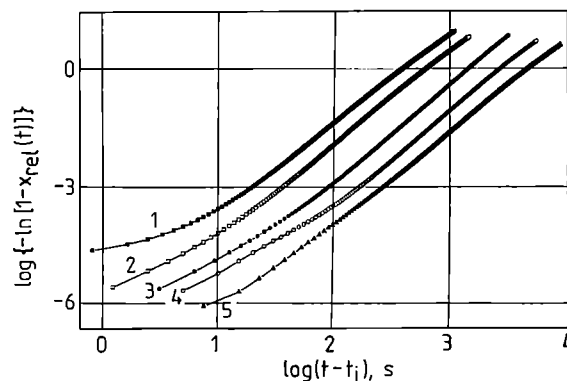
omawianych modyfikacji, równanie Avramiego przybiera postać:

$$1 - x_{rel}(t) = \exp[-k(t - t_i)^n] \quad (12)$$

a jako zależność podwójnie logarytmiczna:

$$\log\{-\ln[1 - x_{rel}(t)]\} = \log k + n \log(t - t_i) \quad (13)$$

Analiza danych literaturowych dotyczących krystalizacji izotermicznej polimerów w całkowitym zakresie procesu pokazuje, że zależność  $\log\{-\ln[1 - x_{rel}(t)]\}$  w funkcji  $\log(t - t_i)$  odchyła się zwykle od linii prostej, spodziewanej na podstawie równania Avramiego [18, 26—30] (rys. 5). Nieliniowość taką obserwowano także w



Rys. 5. Wykres  $\log\{-\ln(1-x)\}$  w funkcji  $\log(t - t_i)$  dotyczący izotermicznej krystalizacji polipropylenu; temperatura krystalizacji: 1 — 123°C, 2 — 125°C, 3 — 129°C, 4 — 131°C, 5 — 133°C

Fig. 5. The plot of  $\log\{-\ln(1-x)\}$  vs.  $\log(t - t_i)$  for isothermal crystallization of polypropylene: 1 — 123°C, 2 — 125°C, 3 — 129°C, 4 — 131°C, 5 — 133°C

procesie krystalizacji izotermicznej zdeformowanej miedzi [31]. Oznacza to, iż szybkość krystalizacji  $k$  lub/i parametr  $n$  są funkcją czasu. Widoczne jest wyraźne odchylenie od liniowości zarówno na początku, jak i w drugiej części procesu krystalizacji. W stosowanej zwykle analizie danych, wartość parametru  $n$  wyznacza się ze środkowej części zależności, aproksymując ją linią prostą. Wyniki uzyskane w pracy [18] pokazują, iż nieliniowość zależności  $\log\{-\ln[1 - x_{rel}(t)]\}$  od  $\log(t - t_i)$  na początku krystalizacji koresponduje z obserwowanym maksimum szybkości zarodkowania, a więc jest wynikiem zarodkowania atermicznego na niestopionych fragmentach krystalicznych oraz zarodkowania heterogenicznego. Nieliniowość tej zależności w drugiej części krystalizacji jest w literaturze interpretowana jako skutek krystalizacji wtórnej, zachodzącej we wnętrzu już uformowanych agregatów krystalicznych (sferolitów). Zagadnieniu krystalizacji wtórnej poświęcono wiele publikacji, co zaowocowało pojawieniem się kolejnych modyfikacji równania Avramiego. Przykładem jednej z nich jest zaproponowany niedawno model Verhoyena i wsp. [32].

W odniesieniu do kinetyki krystalizacji nieizotermicznej, modele z omawianej grupy określane są jako *quasi-stacjonarne*. Zakłada się w nich, iż szybkość krystalizacji w danej temperaturze jest określona wyłącznie przez temperaturę (równa szybkości zmierzonej w tej temperaturze w warunkach izotermicznych) i nie zależy bezpośrednio od czasu; w modelach tych pojawia się tylko pośrednia zależność od czasu jako konsekwencja zmiany temperatury w czasie.

W pierwszych modelach kinetyki krystalizacji nieizotermicznej wprowadzono założenie o wzajemnej proporcjonalności szybkości zarodkowania i wzrostu (założenie izokinetyczności). W modelach takich, zaproponowanych pierwotnie przez Ziabickiego [33—36] oraz Nakamurę i wsp. [37, 38], wyrażenie opisujące kinetykę przemiany ma postać:

$$x(t) = 1 - \exp \left\{ - \left[ \int_0^t K(T(s)) ds \right]^n \right\} \quad (14)$$

gdzie:  $K(T)$  — szybkość krystalizacji w warunkach izotermicznych.

Zamiana zmiennej całkowania z czasu na temperaturę prowadzi do postaci:

$$x(t) = 1 - \exp \left\{ - \left[ \frac{\int_{T_0}^T K(T(t)) dT'}{dT'/ds} \right]^n \right\} \quad (15)$$

która w przypadku stałej szybkości zmian temperatury,  $T$ , wyraża się wzorem:

$$x(t) = 1 - \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T} \int_{T_0}^T K(T(t)) dT' \right]^n \right\} \quad (16)$$

Inny model w tej grupie, równie często stosowany w analizie wyników badań krystalizacji nieizotermicznej, stanowi model zaproponowany przez Ozawę w odniesieniu do warunków stałej szybkości zmian temperatury [39]:

$$1 - x[T(t)] = \exp \frac{-\kappa [T(t)]}{\dot{T}^n} \quad (17)$$

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

$$\left\{ \int_{T(0)}^{T(t)} K[T(t)] dT \right\}^n = \kappa [T(t)] \quad (18)$$

W modelu tym, podobnie jak we wcześniej omawianym modelu izokinetycznym, szybkości zarodkowania i wzrostu są funkcjami wyłącznie temperatury i nie zależą bezpośrednio od czasu. Tym samym model Ozawy nie jest w stanie opisać procesów niestacjonarnych. Założenie izokinetyczności zostało także wykorzystane przez Kamalę i Chu [40] w ich modelu, stanowiącym również modyfikację równania Avramiego.

Chociaż wiele wyników doświadczalnych do-

tyczących krystalizacji nieizotermicznej próbuje się interpretować na podstawie modelu izokinetycznego, to należy zdać sobie sprawę z faktu, iż założenia tego modelu nie są spełnione w większości rzeczywistych procesów krystalizacji nieizotermicznej polimerów. Kwestionowane może być już samo założenie wzajemnej proporcjonalności szybkości zarodkowania i wzrostu. Z analizy zależności termodynamicznie równowagowej szybkości krystalizacji od temperatury wynika, że jest ona różna w procesie zarodkowania pierwotnego i w procesie wzrostu kontrolowanego przez zarodkowanie na powierzchni kryształu. Autorzy wielu prac [np. 41] zwracają uwagę, iż jedyny przypadek, w którym rzeczywiście zostaje spełniony warunek wzajemnej proporcjonalności obu szybkości zarodkowania stanowi zarodkowanie predeterminowane. Jednakże i tu powstają wątpliwości, ponieważ zgodnie z wynikami doświadczalnymi [16, 18, 21] zarówno zarodkowanie heterogeniczne (traktowane zwykle jako proces predeterminowany), jak i wzrost zarodków atermicznych są *de facto* procesami zależnymi od czasu. Ponadto w modelu izokinetycznym nie uwzględnia się niestacjonarności procesu krystalizacji oraz zarodkowania atermicznego.

Analiza wielu prac, w których próbuje się stosować tzw. model izokinetyczny oraz model Ozawy do opisu nieizotermicznej krystalizacji polimerów dowodzi, że modele te nie opisują dobrze zależności obserwowanych doświadczalnie [29, 42—48]. Uzyskane różnymi metodami wyniki wskazują na wyraźne przesunięcie wzdłuż osi temperatury krzywych szybkości krystalizacji polimerów odnoszących się do różnych szybkości zmian temperatury. Świadczy to o tym, że temperatura nie jest jedynym parametrem określającym szybkość krystalizacji polimerów w procesie nieizotermicznym. Prace, w których mówi się o dobrym dopasowaniu tych modeli do wyników doświadczalnych zostały wykonane w wąskim zakresie temperatury [38, 49].

### Modele z bezpośrednią zależnością szybkości krystalizacji od czasu

W początkach lat siedemdziesiątych Gutzow i Kashchiev [50] zaproponowali następującą postać równania opisującego kinetykę krystalizacji:

$$1 - x(t) = \exp(-\kappa t^n \psi(t)) \quad (19)$$

gdzie:  $\psi(t)$  — zależna od czasu funkcja korekcyjna, uwzględniająca efekty relaksacyjne (czas relaksacji  $\tau$ ) w procesie zarodkowania termicznego.

W ostatnio opublikowanych pracach Ziabicki [51—53] przedstawił model krystalizacji dopuszczający bezpośrednią zależność szybkości krystalizacji od czasu i uwzględniający zarówno relaksację w procesie termicznym, jak i zarodkowanie atermiczne. Efekt relaksacyjny w zarodkowaniu termicznym wprowadza Ziabicki w postaci równania zawierającego charakterystykę materiałową — czas relaksacji  $\tau$ :

$$\frac{dK_{th}}{dt} = \frac{K_{st}[T(t)] - K_{th}[t, T(t)]}{\tau[T(t)]} \quad (20)$$

gdzie:  $K_{th}$  — aktualna szybkość krystalizacji w procesie termicznym,  $K_{st}$  — szybkość stacjonarna osiągnięta po pewnym czasie w procesie monotonicznego wzrostu szybkości krystalizacji.

Całkowitą szybkość krystalizacji otrzymuje się z rozwiązania równania (20) po wprowadzeniu efektów atermicznych:

$$K(t) = \left[ K_0 e^{-\xi} + e^{-\xi} \int_0^{\xi} e^{\xi} K_{st}(\xi) d\xi \right] \left( 1 + \frac{\dot{N}_{th}}{N_{th}} \right)^{1/m} \quad (21)$$

gdzie:  $\xi$  — zredukowana zmienna czasowa związana z czasem relaksacji  $\tau$ :

$$\xi(t) = \int_0^t \frac{dt'}{\tau[T(t')]} \quad (21a)$$

$K_0$  — początkowa szybkość krystalizacji w aktualnych warunkach zewnętrznych.

Drugi, ujęty w nawiasy człon wyrażenia (21) stanowi poprawkę atermiczną, pojawiającą się w zmiennych warunkach zewnętrznych.

Dopuszczenie bezpośredniej zależności szybkości krystalizacji od czasu powoduje, że w modelu Ziabickiego równanie Avramiego przekształca się do wyrażenia:

$$1 - x(t) = \exp \left\{ - \left( \int_0^t K(t) dt \right)^n \right\} \quad (22)$$

skąd aktualna szybkość krystalizacji  $K$  w temperaturze  $T$  jest określona zależnością:

$$K(t) = \frac{d[-\ln(1-x(t))]^{1/n}}{dt} = \frac{dP(t)}{dt} \quad (23)$$

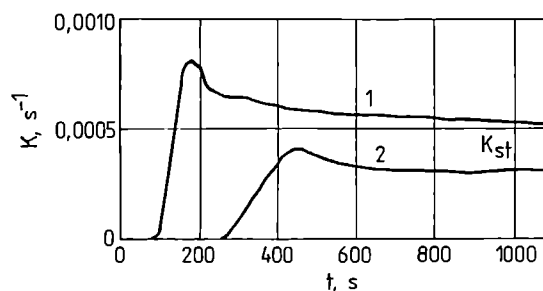
gdzie:  $P \in (0, \infty)$  — nieliniowa miara krystaliczności.

W przypadku krystalizacji nieizotermicznej, szybkość krystalizacji  $K[T(t), t]$  w odniesieniu do danej szybkości zmian temperatury,  $\dot{T}$ , przybiera postać

$$K[T(t), t] = \frac{dP[T(t), t] \cdot \dot{T}}{dT} \quad (24)$$

Analizę wyników doświadczalnych na podstawie modelu Ziabickiego można prowadzić wykorzystując wzory (23) i (24). Wymaga ona niezależnego wyznaczenia wykładnika  $n$  [18].

Wyniki uzyskane metodą DSC [18], umożliwiającą dużą gęstość próbkowania, pokazują, że osiągnięcie ustalonej szybkości krystalizacji w procesie izotermicznym jest poprzedzone lokalnym maksimum na początku przemiany (rys. 6). Podobnie w przypadku krystalizacji nieizotermicznej, zależność szybkości tego procesu od temperatury wykazuje na początku dodatkowe maksimum [18]. Położenie tego maksimum koresponduje ze wspomnianym już maksimum szybkości zarodkowania, które jest obserwowane bezpośrednio metodami optycz-



Rys. 6. Zależność szybkości krystalizacji ( $K$ ) od czasu ( $t$ ) w procesie krystalizacji izotermicznej polipropylenu; temperatura krystalizacji: 1 — 131°C, 2 — 134°C

Fig. 6. Crystallization rate ( $K$ ) vs. time ( $t$ ) in isothermal crystallization of polypropylene: 1 — 131°C, 2 — 134°C

nymi i interpretowane jako skutek zarodkowania atermicznego na niecałkowicie stopionych fragmentach krystalicznych oraz zarodkowania heterogenicznego.

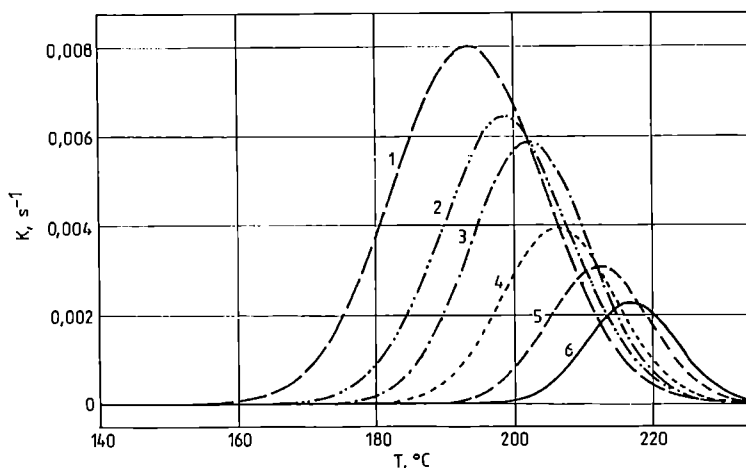
W pracach [54, 55] dodatkowe maksimum na początku krystalizacji nieizotermicznej jest związane z zarodkowaniem na powierzchni próbki. Stacjonarna szybkość krystalizacji izotermicznej (zarodkowanie termiczne) osiągnięta w dalszym ciągu procesu krystalizacji ( $K_{st}$  na rys. 6) jest nieco mniejsza niż szybkość wyznaczana na podstawie połówkowego czasu krystalizacji [18]. Wynika to z faktu, iż w tej drugiej metodzie wyznaczania szybkości krystalizacji zawarta jest duża szybkość początkowego procesu zarodkowania atermicznego oraz heterogenicznego.

Wyniki badań krystalizacji nieizotermicznej polimerów [18] pokazują, że w przypadku zarodkowania termicznego szybkość krystalizacji zależy od szybkości zmian temperatury. Rysunek 7 pokazuje szybkość krystalizacji poli(tereftalanu etylenu) odbywającej się poprzez zarodkowanie termiczne podczas chłodzenia z różną szybkością. Fakt, że w zakresie prawej gałęzi krzywych  $K = f(T)$  szybkość krystalizacji maleje ze wzrostem szybkości chłodzenia wskazuje na istotność zjawisk relaksacyjnych w zarodkowaniu termicznym polimerów. Stacjonarną szybkość krystalizacji w procesie nieizotermicznym można wyznaczyć na drodze ekstrapolacji zależności  $K[T(t), t]$  od  $T$  w różnej temperaturze od wartości  $\dot{T} = 0$  [18].

W pracy [53] zaproponowano inną metodę wyznaczenia stacjonarnej szybkości krystalizacji oraz efektów czasowych w procesie nieizotermicznym, wykorzystującą rozwinięcie całkowitej szybkości krystalizacji w szereg, co prowadzi do zależności

$$P[T(t), t] = \frac{1}{\dot{T}} \int_{\tau(0)}^{\tau(t)} K[T(t), t] dT = \frac{1}{\dot{T}} \left\{ \int_{\tau(0)}^{\tau(t)} K_{st}[T(t)] dT + \dot{T} \int_{\tau(0)}^{\tau(t)} [A_1(T) + B_1(T)] K_{st}[T(t)] dT + \dots \right\} \quad (25)$$

gdzie:  $A_1$  i  $B_1$  — efekty zależne od czasu (odpowiednio relaksacyjne i atermiczne).



Rys. 7. Szybkość krystalizacji ( $K$ ) w funkcji temperatury ( $T$ ) w trakcie chłodzenia poli(tereftalanu etylenu) z różną szybkością (pokazano krzywe dotyczące zarodkowania termicznego, natomiast pominięto dodatkowe maksimum szybkości na początku procesu); szybkość chłodzenia w  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ : 1 — 10, 2 — 7, 3 — 6, 4 — 4, 5 — 3, 6 — 2

Fig. 7. Crystallization rate ( $K$ ) vs. temperature ( $T$ ) on cooling of poly(ethylene terephthalate) at varying rates (curves correspond to thermal nucleation only; additional maximum appearing at the beginning of crystallization start is ignored).

Wyznaczenie stacjonarnej szybkości krystalizacji oraz sumy efektów czasowych wymaga sporządzenia wykresu ( $P \cdot T$ ) od ( $\dot{T}$ ) w odniesieniu do różnych wartości temperatury końcowej. Stacjonarna szybkość krystalizacji jest określona w wyniku zróżniczkowania względem końcowej temperatury odciętej tego wykresu, zaś sumę efektów czasowych otrzymuje się ze zróżniczkowania początkowego nachylenia wykresu i podzielenia przez stacjonarną szybkość krystalizacji. Zastosowanie tej metody do krystalizacji podczas chłodzenia potwierdza wyraźnie niestacjonarny charakter krystalizacji polimerów [56, 57].

#### PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki wskazują na złożony charakter procesu krystalizacji polimerów. Istnienie różnych mechanizmów zarodkowania (zarodkowanie atermiczne, termiczne, heterogeniczne) w połączeniu z efektami relaksacyjnymi w mechanizmie termicznym prowadzi do wyraźnych zależności szybkości krystalizacji od czasu w trakcie izo- i nieizotermicznej krystalizacji polimerów. Stosowane powszechnie stacjonarne i quasi-stacjonarne modele kinetyki krystalizacji nie są w stanie opisać tak złożonych przebiegów tego procesu.

#### LITERATURA

[1] Volmer M., Weber A.: *Z. Phys. Chem.* 1926, **119**, 277. [2] Kaischew R., Stransky I.: *Z. Phys. Chem.* 1934, **B26**, 317. [3] Turnbull D., Fisher J. C.: *J. Chem. Phys.* 1949, **17**, 71. [4] Ziabicki A.: *J. Chem. Phys.* 1986, **85**, 3042. [5] Fisher J. C., Hollomon J. H., Turnbull D.: *J. Appl. Phys.* 1948, **19**, 775. [6] Ziabicki A.: *Polimery* 2000,

45, 520. [7] Ziabicki A.: *J. Chem. Phys.* 1968, **48**, 4368. [8] Zeldowicz J. B.: *Acta Physicochim. USSR* 1943, **18**, 1. [9] Collins F. C.: *Z. Elektrochem.* 1955, **59**, 404. [10] Kashchew D.: *Surf. Sci.* 1969, **14**, 209.

[11] Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1974, **252**, 433. [12] Alfonso G. C., Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1995, **273**, 317. [13] Supaphol P., Spruiell J. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **75**, 337. [14] Turnbull D.: *J. Chem. Phys.* 1950, **18**, 198. [15] Chew S., Griffiths J. R., Stachurski Z. H.: *Polymer* 1989, **30**, 874. [16] Chatterjee A. M., Price F. P., Newman S.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1975, **13**, 2391. [17] Cole J. H., Pierre L. E. St.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1978, **63**, 205. [18] Sajkiewicz P.: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* — w przygotowaniu. [19] Muchova M., Lednický F.: *Polymer* 1996, **37**, 3031. [20] Wunderlich B.: „Macromolecular Physics”, t. 2., wyd. rosyjskie — Mir, Moskwa 1979.

[21] Hoffman J. D., Lauritzen J. I.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1961, **65A**, 297. [22] Kolmogorov A. N.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Math.* 1937, **1**, 355. [23] Avrami M.: *J. Phys. Chem.* 1939, **7**, 1103; *ibid* 1940, **8**, 212; *ibid* 1941, **9**, 177. [24] Johnson W. A., Mehl R. F.: *Trans. Am. Inst. Min. (Metall.) Eng.* 1939, **135**, 416. [25] Evans U. R.: *Trans. Faraday Soc.* 1945, **41**, 365. [26] Tan S., Su A., Li W., Zhou E.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000, **38**, 53. [27] Hong S. M., Kim B. C., Kim K. U., Chung I. J.: *Polymer J.* 1992, **24**, 727. [28] Morita K., Masuko T.: *Sen-i Gakkaishi* 1993, **49**, 609. [29] Cebe P., Hong S. D.: *Polymer* 1986, **27**, 1183. [30] Mubarak Y., Harkin-Jones E. M. A., Martin P. J., Ahmad M.: *Polymer* 2001, **42**, 3171.

[31] Kruger P.: *J. Phys. Chem. Solids* 1993, **54**, 1549. [32] Verhoyen O., Dupret F., Legras R.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 1594. [33] Ziabicki A.: *Appl. Polym., Symposia* 1967, **6**, 1. [34] Ziabicki A.: *Polimery* 1967, **12**, 405. [35] Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1974, **252**, 207. [36] Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1974, **252**, 433. [37] Nakamura K., Watanabe T., Katayama K., Amano T.: *J. Appl.*



*Polym. Sci.* 1972, **16**, 1077. [38] Nakamura K., Katayama K., Amano T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1973, **17**, 1031. [39] Ozawa T.: *Polymer* 1971, **12**, 150. [40] Kamal M. R., Chu E.: *Polym. Eng. Sci.* 1983, **23**, 27.

[41] Cahn J. W.: *Acta Met.* 1956, **4**, 572. [42] Liu T., Mo Z., Wang S., Zhang H.: *Polym. Eng. Sci.* 1997, **37**, 568. [43] Srivinas S., Babu J. R., Riffle J. S., Wilkes G. L.: *Polym. Eng. Sci.* 1997, **37**, 497. [44] Patel R. M., Spruiell J. E.: *Polym. Eng. Sci.* 1991, **31**, 730. [45] Collins G. L., Menczel J. D.: *Polym. Eng. Sci.* 1992, **32**, 1270. [46] Eder M., Włochowicz A.: *Polymer* 1983, **24**, 1593. [47] Addonizio M. L., Martuscelli E., Silvestre C.: *Polymer* 1987, **28**, 183. [48] Sajkiewicz P., Carpaneto L., Wasiak A.: *Polymer* 2001,

**42**, 5365. [49] Lopez L. C., Wilkes G. L.: *Polymer* 1989, **30**, 882. [50] Gutzow I., Kashchiev D.: w „Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses” (red. Hench L. L., Freiman L. W.), Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio 1971.

[51] Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1996, **274**, 209. [52] Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1996, **274**, 705. [53] Ziabicki A., Sajkiewicz P.: *Colloid Polym. Sci.* 1998, **276**, 680. [54] Piórkowska E.: *Coll. Polym. Sci.* 1997, **275**, 1046. [55] Billon N., Magnet C., Haudin J. M., Lefebvre D.: *Coll. Polym. Sci.* 1994, **272**, 633. [56] Sajkiewicz P.: *Polymer* 1999, **40**, 1433. [57] Wasiak A., Sajkiewicz P., Woźniak A.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1999, **37**, 2821.

---

### W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Synteza i właściwości polifenyleńców
- Wpływ wysokoenergetycznego promieniowania elektronowego na zmianę właściwości niektórych polimerów
- Analiza systemowa formowania wtryskowego (*wersja angielska*)
- Metodyka badania polimeryzacji rodnikowej. Cz. II. Oznaczenie stałej szybkości termicznego rozpadu inicjatorów azowych metodą wolumetryczną i spektrofotometryczną
- Wpływ liczby oraz rodzaju podstawników grup fenoksyłowych na aktywność i selektywność układów katalitycznych  $CpTiCl_{3-n}(OC_6H_5)_mY_m$ /MAO w syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu
- Struktura fazowa i procesy relaksacyjne w mieszaninach elastomeru poli(eterowo-estrowego) z ciekłokrystalicznym poliestrem „Vectra” (*wersja angielska*)
- Metoda wyboru strategii zapewniania jakości wyprasek wtryskowych
- Źródła uszkodzeń i zniekształceń wytworów z tworzyw wzmocnionych włóknami
- Wpływ włókien szklanych na zjawisko powolnego wzrostu pęknięć wyprasek polipropylenowych
- Badania procesu kopolimeryzacji etylenu z 1-heksenem wobec katalizatora cyrkonocenowego osadzonego na nośniku magnezowym  $MgCl_2(THF)_2$  modyfikowanym MAO. Wpływ warunków kopolimeryzacji na aktywność układu katalitycznego i właściwości kopolimerów (*wersja angielska*)