

ANDRZEJ ZIABICKI

Polska Akademia Nauk

Instytut Podstawowych Problemów Techniki

ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa

Teoria zarodkowania krystalizacji polimerów^{*)}

Cz. I. MODYFIKACJE KLASYCZNEJ TEORII ZARODKOWANIA

THE THEORY OF CRYSTAL NUCLEATION IN POLYMERS. Part I. MODIFICATIONS OF THE CLASSICAL THEORY

Summary — The Volmer—Weber [1] and Becker—Döring [3] nucleation theories are described and modified to adjust the classical theories to polymer crystallization with particular reference to cluster shape and orientation and concentration of the crystallizing molecules. Nucleation is also discussed in relation to translational and/or rotational diffusion of the crystallizing molecules.

Key words: crystallization, nucleation, free energy of aggregation, cross-section for aggregation reaction, melting temperature.

Zarodkowanie stanowi istotny etap przemian fazowych, takich jak kondensacja par, krystalizacja lub rozdział faz. Zgodnie z koncepcją rozwiniętą w latach dwudziestych i trzydziestych m.in. przez Volmera i Webera [1], Kaischewa i Stransky'ego [2], Beckera i Döringa [3], a następnie Zeldovicha [4], Frenkla [5], Fishera i Turnbulla [6] w fazie macierzystej tworzą się agregaty atomowe lub cząsteczkowe, które po osiągnięciu objętości krytycznej stają się zarodkami nowej fazy i ulegają spontanicznemu wzrostowi.

Klasyczna teoria zarodkowania ograniczała się do rozpatrywania jednowymiarowych procesów wzrostu agregatów, nie mogła więc wyjaśnić wielu zjawisk występujących w rzeczywistych przemianach fazowych, zwłaszcza krystalizacji w polach zewnętrznych. W latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych wprowadzono do teorii szereg uzupełnień, a w r. 1986 sformułowałem wielowymiarową teorię zarodkowania pozwalającą na jednolity opis złożonych procesów [7]. Uogólniona teoria nie jest specyficzna w odniesieniu do szczególnych materiałów ani do szczególnych przejść fazowych. Powstała ona jednak jako odpowiedź na potrzebę opisaną orientowanej krystalizacji polimerów.

W polimerach występują zjawiska nieobecne lub słabo zaznaczone w substancjach małowymiarowych. Duże wymiary cząsteczek polimerów oraz ich kształt i wewnętrzne stopnie swobody powodują, że procesy

przemiany zależą nie tylko od objętości (jak to zakłada teoria klasyczna), lecz również od kształtu, budowy wewnętrznej, a często również od orientacji i/lub położenia zarodków. Długie czasy relaksacji cząsteczek polimeru powodują, że procesy zarodkowania i krystalizacji są stosunkowo powolne, a na szybkość zarodkowania wpływają zmiany warunków zewnętrznych, np. szybkość chłodzenia. Osobne zagadnienie stanowi morfologia krystalizacji określająca specyficzny sposób, w jaki makrocząsteczki polimeru wbudowują się w kryształy.

Niniejsze opracowanie nie pretenduje do wyczerpującego przedstawienia wszystkich zagadnień, jakie pojawiają się w procesie zarodkowania kryształów polimerowych. Skoncentruję się w nim na zarodkowaniu homogenicznym, pomijając ważne skądinąd zjawiska powstawania zarodków heterogenicznych na powierzchni ciał obcych. W pierwszej części pracy zostanie omówiona klasyczna, jednowymiarowa teoria zarodkowania i jej modyfikacje, a część druga będzie poświęcona podstawom i zastosowaniom wielowymiarowej teorii zarodkowania [7].

KLASYCZNA, JEDNOWYMIAROWA TEORIA ZARODKOWANIA

Istotę klasycznej teorii zarodkowania stanowią odwracalne, dwucząsteczkowe reakcje agregacji i dysocjacji. W ogólnym wypadku, (g - k)-elementowy agregat (ang. *cluster*) nowej fazy β reaguje z agregatem k -elementowym tworząc agregat wymiaru g :

^{*)} Rozszerzona wersja referatu wygłoszonego na 42 Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Rzeszowie, wrzesień 1999, z okazji przyznania autorowi Medalu im. Jana Zawidzkiego za osiągnięcia w dziedzinie chemii fizycznej polimerów.



gdzie: k^+ i k^- — stałe szybkości reakcji odpowiednio, agregacji i dysocjacji.

Ze względu na to, że stężenie agregatów nowej fazy β jest małe w porównaniu ze stężeniem pojedynczych, niezagregowanych cząsteczek tworzących fazę macierzystą, czyli:

$$[\beta_k] \ll [\beta_1]; \quad k = 2, 3, \dots \quad (2)$$

na ogół rozpatruje się tylko te reakcje, w których bierze udział agregat nowej fazy i pojedynczy element fazy macierzystej, β_1 (cząsteczka, segment łańcucha, atom, jon)



W klasycznej teorii zarodkowania agregat charakteryzowany jest jedną zmienną — objętością v — proporcjonalną do g , liczby zawartych w nim elementów fazy macierzystej β_1 :

$$v = gv_0 \quad (4)$$

gdzie: v_0 — objętość elementu fazy macierzystej, β_1 .

Potencjał termodynamiczny agregacji, ΔF , składa się z dwóch składników: składnika objętościowego, proporcjonalnego do v , oraz składnika powierzchniowego (opisującego energię powierzchniową), proporcjonalnego do $v^{2/3}$

$$\Delta F(v) = (v - v_0) \Delta f + (v^{2/3} - v_0^{2/3}) C \sigma \quad (5)$$

gdzie: Δf — gęstość objętościowego potencjału agregacji, σ — gęstość energii powierzchniowej, C — stała.

W pierwszym przybliżeniu Δf jest proporcjonalne do przechłodzenia, $\Delta T = T - T_m$ i zmienia znak w temperaturze topnienia, T_m :

$$\Delta f = \Delta h (T - T_m) / T_m \quad (6)$$

gdzie: Δh — ciepło topnienia (dodatnie).

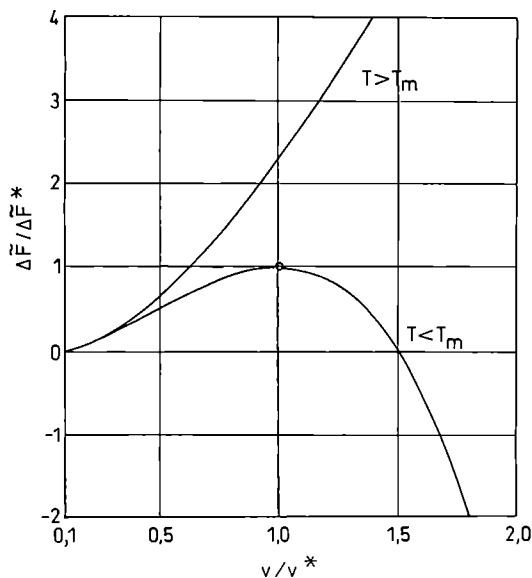
Składnik powierzchniowy jest zawsze dodatni i proporcjonalny do gęstości energii powierzchniowej (napięcia międzyfazowego) σ . Stała C zależy od kształtu agregatów i w przypadku agregatów kulistych wynosi $(36\pi)^{1/3}$.

W układach rozcieńczonych, w potencjale agregacji pojawia się stężenie (ułamek molowy) agregujących cząsteczek, c , a efektywny potencjał agregacji przybiera postać

$$\Delta \tilde{F}(v) = (v - v_0) \left[\Delta f - \frac{kT}{v_0} \ln c \right] + (v^{2/3} - v_0^{2/3}) C \sigma \quad (7)$$

Wyraz zawierający stężenie agregujących cząstek, c , opisuje zmianę entropii mieszania w fazie macierzystej [8].

Powyżej krytycznej temperatury przemiany, T_m , potencjał agregacji $\Delta \tilde{F}(v)$ jest zawsze dodatni i monotonnie rośnie wraz z objętością agregatu (rys. 1). W ta-



Rys. 1. Zredukowany potencjał termodynamiczny agregacji, $\Delta \tilde{F}/\Delta \tilde{F}^*$, jako funkcja zredukowanej objętości agregatu, v/v^*
Fig. 1. Reduced free energy of aggregation $\Delta \tilde{F}/\Delta \tilde{F}^*$ as a function of reduced cluster volume, v/v^*

kich warunkach przemiana fazowa nie następuje i ustala się stan równowagi z Boltzmannowskim rozkładem agregatów. Poniżej T_m potencjał agregacji jest dodatni w przypadku małych agregatów, osiąga maksimum, a następnie maleje do minus nieskończoności w przypadku nieskończenie dużych agregatów. Zasadniczą rolę odgrywa krytyczna objętość agregatu, v^* , odpowiadająca maksimum $\Delta \tilde{F}$. Małe agregaty ($v < v^*$) zwane embrionami są nietrwałe, gdyż ich wzrost wymaga wzrostu potencjału. Potencjał dużych, ponadkrytycznych agregatów (zarodków) maleje ze wzrostem v . W temperaturze wyższej od temperatury krytycznej, T_m , maksimum potencjału nie występuje i wszystkie agregaty są nietrwałymi embrionami.

Klasyczna teoria zarodkowania definiuje zarodkowanie w warunkach przechłodzenia ($T < T_m$) jako ruch agregatów w jednowymiarowej przestrzeni objętości v . Nietrwałe, podkrytyczne embriony przechodzą do obszaru trwałych zarodków pokonując barierę potencjalną $\Delta \tilde{F}^*$ (rys. 1). Jest to więc proces aktywowany termicznie nazywany zarodkowaniem termicznym.

Do opisu zarodkowania termicznego Turnbull i Fisher [6] wprowadzili ciągłą przestrzeń objętości agregatów, $v \in \{v_0, \infty\}$. Pozwoliło to na wykorzystanie podstawowych równań rachunku wektorowego i teorii dyfuzji, a także ułatwiło uogólnienie teorii.

Wprowadzono znormalizowany, ciągły rozkład gęstości zależny od czasu T :

$$w(v, t) = \frac{1}{N_0} \frac{dN(v)}{dv}; \quad \int w(v, t) dv = 1 \quad (8)$$

gdzie: N_0 — całkowita liczba cząsteczek w układzie.

Funkcja gęstości określona jest równaniem ciągłości (warunek zachowania liczby cząstek)

$$\frac{\partial w(v, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial v} j(v) = 0 \quad (9)$$

Strumień j (w przestrzeni objętości jest to strumień wzrostu) zawiera składnik dyfuzyjny i termodynamiczny.

$$j(v) = -D_{sr} \left[\frac{\partial w}{\partial v} + \frac{w}{kT} \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial v} \right] \quad (10)$$

Ten ostatni związany jest z gradientem potencjału tworzenia agregatów.

Współczynnik dyfuzji wzrostu, D_{sr} , wiąże się z ruchliwością molekularną agregujących cząsteczek zawartą w stałych szybkości reakcji, k^+ , k^- .

Krytyczną objętość agregatu, v^* , otrzymuje się z warunku na maksimum pełnego potencjału agregacji $\Delta \tilde{F}$ (równanie 7)

$$\frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial v} = 0 \quad (11)$$

co daje

$$v^* = - \frac{8C^3}{27} \frac{\sigma^3}{\left[\Delta f - \frac{kT}{v_0} \ln c \right]^3} \quad (12)$$

oraz

$$\Delta \tilde{F}^* = \Delta \tilde{F}(v = v^*) = \frac{4C^3}{27} \frac{\sigma^3}{\left[\Delta f - \frac{kT}{v_0} \ln c \right]^2} \quad (13)$$

Znak minus we wzorze (12) wynika z faktu, że mianownik — gęstość objętościowego potencjału agregacji — jest zawsze ujemny. Liczbę zarodków (trwałych agregatów) określa całka

$$N(t) = N_0 \int_{v^*}^{\infty} w(v, t) dv \quad (14)$$

a szybkość zarodkowania, tzn. szybkość powstawania trwałych agregatów

$$\dot{N} = N_0 \frac{d}{dt} \int_{v^*}^{\infty} w(v, t) dv = N_0 \left[\int_{v^*}^{\infty} \frac{\partial w}{\partial t} dv - w(v^*) \cdot \frac{dv^*}{dt} \right] \quad (15)$$

Zastosowanie równania (9) i wykorzystanie twierdzenia Gaussa-Ostrogradzkiego redukuje pierwszy wyraz na prawej stronie równania (15) do strumienia w punkcie krytycznym $v = v^*$; całkowitą szybkość produkcji trwałych, ponadkrytycznych agregatów (zarodków) otrzymuje się w postaci sumy

$$\dot{N} = \dot{N}_{th} + \dot{N}_{ath} = N_0 \left[j(v^*) - w(v^*) \cdot \frac{dv^*}{dt} \right] \quad (16)$$

Pierwszy wyraz w równaniu (16) — zarodkowanie termiczne — stanowi strumień agregatów z obszaru embrionów do obszaru zarodków. Konieczne jest przy tym pokonanie bariery potencjalnej, $\Delta \tilde{F}^*$. Drugi wyraz — zarodkowanie atermiczne — pojawia się, gdy wa-

runki zewnętrzne (np. temperatura, T , ciśnienie, p , itp.) zmieniają się w czasie, powodując zmiany krytycznej objętości zarodków, $v^*(t)$ i znika, gdy warunki te są stałe. Zarodkowanie atermiczne nie wymaga aktywacji; jego szybkość jest proporcjonalna do szybkości zmian warunków zewnętrznych.

$$\dot{N}_{ath} \propto \frac{dv^*}{dt} = \frac{\partial v^*}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial v^*}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \dots \quad (17)$$

Koncepcję zarodkowania atermicznego wprowadzili Hollomon, Fisher i Turnbull [9], a jego ogólniejsze wprowadzenie podałem w pracy [10].

Równania (9) i (10) pozwalają na obliczenie równowagowego rozkładu agregatów powyżej krytycznej temperatury przemiany T_m . Założenie zerowego strumienia ($j = 0$) daje

$$w_{eq}(v) = w_1 \cdot c^{(v-v_0)/v_0} e^{-\Delta \tilde{F}/kT} = w_1 e^{-\Delta \tilde{F}/kT} \quad (18)$$

W warunkach przechłodzenia ($T < T_m$) potencjał agregacji, $\Delta \tilde{F}$ i rozkład (18) stają się rozbieżne. Zamiast rozkładu równowagowego można wówczas uzyskać rozkład stacjonarny, scharakteryzowany stałym, niezmiennym strumieniem wzrostu. Zakładając $j = const.$ otrzymuje się

$$w_{st}(v) = w_1 e^{-\Delta \tilde{F}/kT} \frac{\int_v^{\infty} \frac{e^{\Delta \tilde{F}/kT}}{D_{sr}(v)} dv}{\int_{v_0}^{\infty} \frac{e^{\Delta \tilde{F}/kT}}{D_{sr}(v)} dv} \quad (19)$$

Rozkłady (18) i (19) spełniają warunek brzegowy

$$w(v = v_0) = w_1 \quad (20)$$

Aby uzyskać rozkład stacjonarny należy założyć, że gęstość agregatów znika przy dużych (lecz skończonych) objętościach agregatu, przekraczających wymiar krytyczny

$$w(v = V) = 0; \quad V \gg v^* \quad (21)$$

Stacjonarny strumień agregatów określający szybkość zarodkowania termicznego przybiera postać

$$j_{st} = -D_{sr} \left. \frac{\partial w}{\partial v} \right|_{v=v^*} = \frac{w_1}{\int_{v_0}^{\infty} \frac{e^{\Delta \tilde{F}/kT}}{D_{sr}(v)} dv} \quad (22)$$

Całkę we wzorze (22) często przybliża się największym wyrazem i szybkość zarodkowania termicznego zapisuje w postaci

$$j_{st} \cong const. D_{sr}(v^*) w_1 e^{-\Delta \tilde{F}^*/kT} \quad (23)$$

Klasyczna teoria zarodkowania nie określa kształtu agregatów ani pojedynczych elementów kinetycznych, jednak jej podstawowe założenie — ograniczenie konfiguracji agregatu do jednej zmiennej, objętości — sugeruje, że agregujące cząsteczki fazy macierzystej są niewielkie i kuliste, a powstające agregaty nowej fazy są izotropowe.

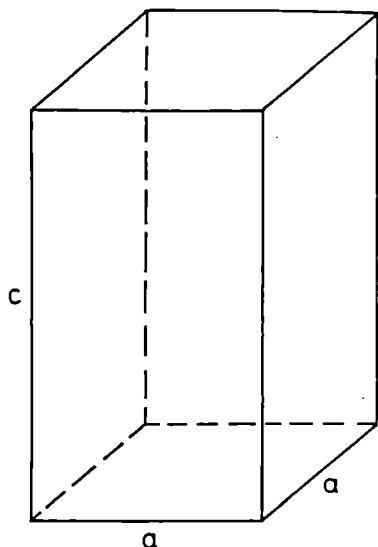
Jednowymiarowy model zarodkowania stosowano z

powodzeniem do opisu prostych przejść fazowych, takich jak kondensacja par, krystalizacja metali, a także procesów nie będących przemianami fazowymi, jak tworzenie się i wzrost wakansji w sieciach krystalicznych. Model jednowymiarowy (z różnymi zmianami) stosuje się również do opisu krystalizacji polimerów, choć nie jest on w stanie uwzględnić wielu istotnych czynników, takich jak kształt i orientacja agregatów lub obecność zewnętrznych pól potencjalnych.

ROZSZERZENIA TEORII KLASYCZNEJ

Wpływ kształtu agregatów

Kryształy wykazują z reguły budowę anizotropową, a ich kształt rzadko przybiera formę kulistą, jak tego oczekuje klasyczny model zarodkowania. Jeżeli traktujemy agregaty krystaliczne jako małe kryształy, to naturalne jest założenie, że potencjał agregacji stanowi funkcję zarówno objętości jak i kształtu agregatów. Rozpatrzmy prosty przypadek anizotropowego agregatu („kryształu”) o symetrii tetragonalnej i kształcie słupa o



Rys. 2. Agregat tetragonalny o wymiarach (a,c)
Fig. 2. Tetragonal cluster with dimensions (a, c)

przekroju kwadratowym (rys. 2). Wzrost takiego agregatu w kierunku czterokrotnej osi symetrii (c) powinien różnić się od wzrostu w kierunkach poprzecznych (a, b). Wpływ kształtu wynika z różnych gęstości energii powierzchniowej, $\sigma_a \neq \sigma_c$. W przypadku agregatu tetragonalnego o wymiarach (a, c) potencjał agregacji przybiera postać

$$\Delta\tilde{F}(a, c) = (a^2c - v_0) \left[\Delta f - \frac{kT}{v_0} \ln c \right] + [4\sigma_a ac + 2\sigma_c a^2 - Cv_0^{2/3}] \quad (24)$$

Minimalizując potencjał agregacji $\Delta\tilde{F}$ przy stałej objętości

$$\left. \frac{\partial \Delta\tilde{F}}{\partial (c/a)} \right|_{v=\text{const}} = 0 \quad (25)$$

otrzymuje się optymalny (termodynamicznie najbardziej prawdopodobny) kształt agregatu:

$$\left(\frac{c}{a} \right)_{opt} = \frac{\sigma_c}{\sigma_a} \quad (26)$$

i odpowiadającą mu rodzinę optymalnych potencjałów:

$$\Delta\tilde{F}_{opt}(v) = (v - v_0) \left[\Delta f - \frac{kT}{v_0} \ln c \right] + 6(v^{2/3} - v_0^{2/3})(\sigma_a \sigma_c)^{1/3} \quad (27)$$

Można również wyliczyć wymiary krytyczne i odpowiadające im maksimum potencjału $\Delta\tilde{F}$ tetragonalnego agregatu. Z warunków

$$\frac{\partial \Delta\tilde{F}}{\partial a} = \frac{\partial \Delta\tilde{F}}{\partial c} = 0 \quad (28)$$

otrzymuje się krytyczne wymiary agregatu

$$a^* = \frac{-4\sigma_a}{\left[\Delta f - \frac{4kT}{v_0} \ln c \right]} \quad (29)$$

$$c^* = \frac{-4\sigma_c}{\left[\Delta f - \frac{4kT}{v_0} \ln c \right]} \quad (30)$$

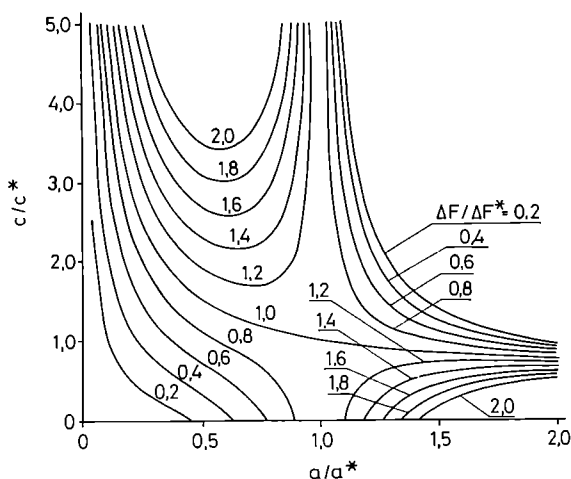
a także barierę potencjalną zarodkowania

$$\Delta\tilde{F}^* = \Delta\tilde{F}(a^*, c^*) = \frac{32\sigma_a^2 \sigma_c}{\left[\Delta f - \frac{4kT}{v_0} \ln c \right]^2} \quad (31)$$

Fakt, że optymalne wymiary agregatu są proporcjonalne do energii powierzchniowych na ścianach normalnych do kierunków wzrostu koresponduje ze znaną w krystalografii zasadą Wulfa [11], zgodnie z którą szybkość wzrostu kryształu w kierunku x , jest odwrotnie proporcjonalna do powierzchni ściany normalnej do x . Wpływ kształtu agregatów na krytyczny potencjał agregacji, $\Delta\tilde{F}^*$ w przypadku agregatów cylindrycznych dyskutowali Lauritzen i Hoffman [12] oraz Mandelkern [13], a w odniesieniu do agregatów tetragonalnych Ziabicki [14].

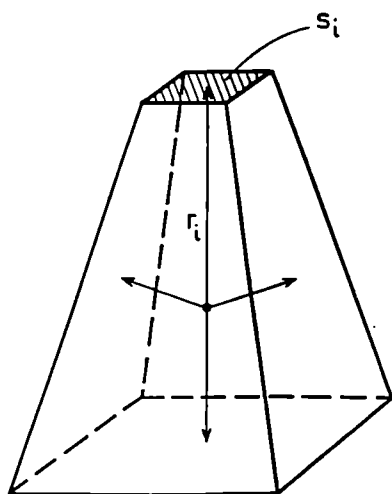
Rysunek 3 przedstawia mapę zredukowanego potencjału agregacji, $\Delta\tilde{F}/\Delta\tilde{F}^*$ dla agregatów tetragonalnych. Przejście z obszaru nietrwałych embrionów do obszaru trwałych zarodków (zarodkowanie termiczne) możliwe jest różnymi drogami. Droga najłatwiejsza, tzn. wymagająca pokonania najniższej bariery potencjalnej, przechodzi przez punkt siodłowy odpowiadający optymalnemu kształtowi agregatów ($a/a^* = c/c^* = 1$). W wielu zastosowaniach teorii zarodkowania rozpatruje się „optymalny” kształt anizotropowych agregatów traktując zarodkowanie jako proces *quasi*-jednowymiarowy.

W pracy [15] zaproponowałem ogólniejszy model agregatu w postaci wypukłego wielościanu (rys. 4). Wymiary wielościanu opisuje pęk wektorów normalnych do n ścian, $r = \{r_1, r_2, \dots, r_n\}$. Potencjał agregacji jest



Rys. 3. Mapa zredukowanego potencjału agregacji, $\Delta\bar{F}/\Delta\bar{F}^*$, dla agregatów tetragonalnych; użyto zredukowanych wymiarów agregatu, a/a^* , c/c^*

Fig. 3. The map of reduced free energy of aggregation $\Delta\bar{F}/\Delta\bar{F}^*$ for a tetragonal cluster in reduced dimensions, a/a^* and c/c^*



Rys. 4. Model wypukłego agregatu wielościennego; r_i — wektor normalny, s_i — powierzchnia i -tej ściany

Fig. 4. The model of a convex polyhedral cluster: r_i — normal vector, s_i — surface area of the i -th face

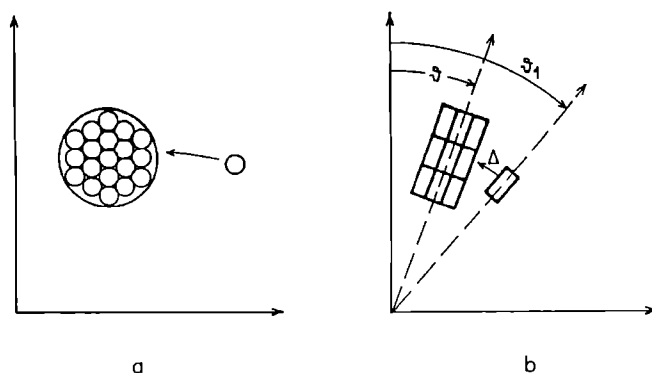
sumą n składników objętościowych i powierzchniowych

$$\Delta\bar{F}(r) = \sum_{i=1}^n s_i \left\{ \frac{1}{3} r_i \left[\Delta f - \frac{kT}{v_0} \ln c \right] + \sigma_i \right\} \quad (32)$$

gdzie: $s_i = s_i(r_1, \dots, r_n)$ — powierzchnia i -tej ściany, normalnej do i -tego kierunku wzrostu, σ_i — gęstość energii powierzchniowej na tej ścianie.

Wpływ symetrii i orientacji krystalizujących cząsteczek

Zauważyłem [8], że o ile agregacja cząstek kulistych prowadząca do agregatów izotropowych nie nakłada



Rys. 5. Schemat wzrostu agregatów; a) agregaty izotropowe powstające przez połączenie kulistych cząstek fazy macierzystej, b) agregaty anizotropowe powstające z cząstek wydłużonych

Fig. 5. Cluster growth: (a) isotropic cluster resulting from aggregation of spherical particles, (b) anisotropic cluster formed by elongated particles

żadnych dodatkowych ograniczeń (rys. 5a), to powstawanie agregatów z cząstek asymetrycznych (rys. 5b) wymaga zgodności orientacji rosnącego agregatu i przyłączanej cząstki. Spośród wszystkich cząstek zbliżających się do powierzchni rosnącego agregatu tylko te mogą ulec przyłączeniu, których kąt orientacji względem agregatu nie przekracza pewnej dopuszczalnej granicy, Δ . Zjawisko to jest analogiczne do efektu sterycznego w reakcjach chemicznych, zwłaszcza w reakcjach obejmujących duże, asymetryczne cząsteczki (np. reakcje enzymatyczne).

W pracy [8] „kąt tolerancji”, Δ , wprowadzony był jako parametr modelowy. W późniejszych pracach [16—18] wspólnie z L. Jareckim oceniliśmy wielkość Δ na podstawie prostych modeli termodynamicznych. Rozważaliśmy funkcje partycji energii idealnych cząstek oraz cząstek oddziałujących ze sobą potencjałem Kihary [17,18]. Kąt tolerancji, Δ , można traktować jako przekrój czynny reakcji agregacji w przestrzeni kątów. Jego stosunek do pełnego kąta bryłowego Ω , jest równy stosunkowi stałej równowagi agregacji, K_{eq} , do stałej równowagi dla cząstek kulistych, $K_{eq, sph}$. W przypadku idealnych, nieoddziałujących ze sobą cząstek o symetrii osiowej otrzymaliśmy liniową zależność przekroju czynnego od temperatury [18]:

$$\frac{\Delta}{\Omega} = \frac{K_{eq}}{K_{eq, sph}} \cong \frac{kT}{4\pi^2 v^2 I_1} = \left(\frac{\Delta}{\Omega} \right)_0 \frac{T}{T_0} \ll 1 \quad (33)$$

gdzie: v — częstość drgań wiązań w agregacie, a I_1 — moment bezwładności agregującej cząstki.

Jak widać ze wzoru (33), przekrój czynny jest tym mniejszy (a efekt orientacyjny tym większy) im większe i bardziej asymetryczne są agregujące cząstki.

Pojęcie przekroju czynnego reakcji znane jest w chemii teoretycznej. Rozważa się tam jednak na ogół prze-

krój w przestrzeni położeń reagujących cząsteczek. Warunkiem koniecznym, aby cząsteczki mogły przereagować, jest ich zbliżenie się. W przypadku dwóch sztywnych kul o promieniach R_1 i R_2 zbliżenie się środków kul na odległość (R_1+R_2) oznacza zderzenie i spełnia konieczny warunek przereagowania. Przekrój czynny na zderzenie wynosi wówczas $\frac{4}{3}\pi(R_1+R_2)^3$. W układzie izolowanych kul, sumaryczny³ przekrój czynny jest proporcjonalny do stężenia reagujących cząstek. Warunek zgodności orientacji stanowi analogię przekroju czynnego w przestrzeni orientacji: aby przereagować, cząsteczki muszą się „spotkać” w przedziale kątowym Δ . W pracy [19] dyskutowałem warunek spotkania reagujących cząsteczek w pełnym przekroju czynnym obejmującym zgodność położeń i orientacji.

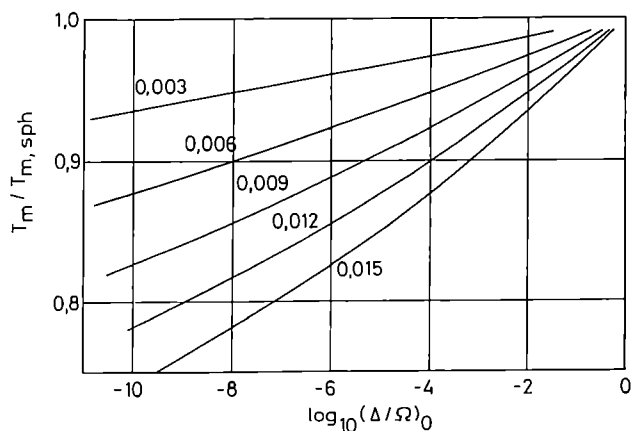
Ograniczenia orientacyjne powodują, że entropia krystalizacji rośnie, a krytyczna temperatura krystalizacji, T_m , spada w porównaniu z tymi wielkościami dotyczącymi cząstek kulistych. Entropia krystalizacji zmienia się o czynnik $k \ln[\Delta/\Omega]$, co redukuje bezwzględną wartość potencjału agregacji

$$\Delta\tilde{f} = \Delta\tilde{f}_{sph} - \frac{kT}{v_0} \ln \frac{\Delta(T)}{\Omega} - \frac{kT}{v_0} \ln \left[\frac{T}{T_0} \left(\frac{\Delta}{\Omega} \right)_0 \right] \quad (34)$$

Zastosowanie warunku równowagi $\Delta\tilde{f}(T) = 0$ prowadzi do równania na temperaturę topnienia (krytyczną temperaturę krystalizacji):

$$\frac{T_m}{T_{m,sph}} = \frac{1}{1 - \frac{kT_{m,sph}}{\Delta h v_0} \ln \left[\frac{\Delta(T_m)}{\Omega} \right]} = \frac{1}{1 - \frac{kT_{m,sph}}{\Delta h v_0} \ln \left[\frac{T_m}{T_{m,sph}} \left(\frac{\Delta}{\Omega} \right)_0 \right]} \quad (35)$$

W równaniu (35) uwzględniono proporcjonalność między przekrojem czynnym a temperaturą, a $(\Delta/\Omega)_0$



Rys. 6. Zależność obliczonej z równania (35) zredukowanej temperatury topnienia kryształów zbudowanych z pałeczkowatych cząsteczek ($T_m/T_{m,sph}$) od przekroju czynnego reakcji agregacji, $(\Delta/\Omega)_0$. Wartości stosunku entropii ($kT_{m,sph}/\Delta h v_0$) podano przy krzywych

Fig. 6. Reduced melting temperature of crystals composed of rod-like particles, $T_m/T_{m,sph}$ as a function of orientational cross section $(\Delta/\Omega)_0$; entropy ratio ($kT_{m,sph}/\Delta h v_0$) is indicated

oznacza przekrój czynny odniesiony do temperatury topnienia cząsteczek kulistych, $T_0=T_{m,sph}$.

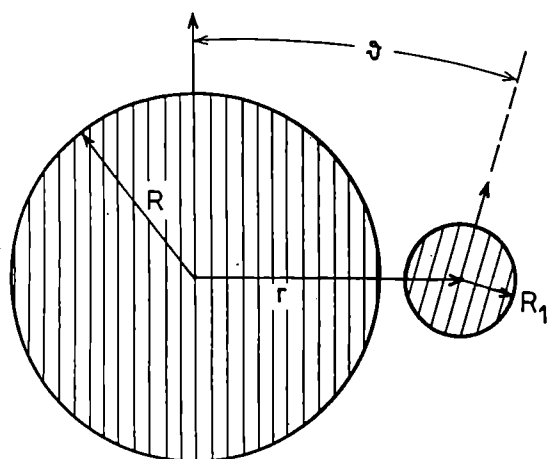
Rysunek 6 przedstawia wartości zredukowanej temperatury topnienia kryształów zbudowanych z pałeczkowatych cząsteczek obliczone z równania (35). Jak widać, ograniczony przekrój czynny w znacznym stopniu obniża temperaturę topnienia, a pośrednio wpływa na zahamowanie procesów krystalizacji. Wpływ symetrii krystalizujących cząsteczek na entropię krystalizacji i temperaturę topnienia potwierdzają dane zestawione w książce Ubbelohdego [20].

W przypadku polimerów efekty orientacji mają szczególne znaczenie. Po pierwsze, agregujące elementy kinetyczne — segmenty łańcucha — są z reguły duże i niekuliste, co prowadzi do małych wartości stosunku Δ/Ω . Po drugie, długie czasy relaksacji powodują, że w polimerach często występuje niejednorodny rozkład orientacji. W potencjale zarodkowania polimeru zorientowanego pojawia się dodatkowy czynnik opisujący entropię mieszania różnie zorientowanych cząsteczek w krystalizującej fazie macierzystej. Gdy rozkład orientacji krystalizujących cząsteczek odbiega od równomiernego, krystalizacja staje się selektywna. Różnie zorientowane segmenty krystalizują w różnej temperaturze i z różną szybkością. Zjawiska te omówimy dokładnie w drugiej części pracy.

ROZKŁADY STĘŻENIA AGREGUJĄCYCH CZĄSTECZEK ORAZ ZARODKOWANIE UWARUNKOWE DYFUZJĄ

W teorii zarodkowania występuje aktualne stężenie agregujących cząsteczek, w_1 , zależne od czasu i warunków zewnętrznych. Gdy szybkość agregacji jest mała, zakłada się równowagowy i stały w czasie rozkład w_1 . Jeżeli jednak szybkość agregacji jest duża, stężenie cząsteczek na powierzchni rosnącego agregatu zależy od transportu z odległych części układu do tej powierzchni. W granicznym przypadku szybkość agregacji może być całkowicie uwarunkowana dyfuzją (ang. *Diffusion Limited Aggregation, DLA*).

Rola translacyjnej i rotacyjnej dyfuzji w kinetyce reakcji chemicznych była przedmiotem wielu prac, począwszy od Smoluchowskiego [21] i Collinsa [22], a następnie Šolca i Stockmayera [23, 24], Schurra i Schmitza [25, 26] i in. Jarecki [27—29] analizował efekty dyfuzji w teorii zarodkowania, uwzględniając ograniczenia orientacyjne oraz rozważał przyłączenie anizotropowej kuli o promieniu R_1 do anizotropowego agregatu kulistego o promieniu R (rys. 7). W pracy [28] rozwiązał on układ równań obejmujący równanie agregacji w jednowymiarowej przestrzeni objętości i równanie dyfuzji agregujących cząsteczek w 4-wymiarowej przestrzeni położeń i orientacji względem osi symetrii agregatu, $w_1(x_0, \vartheta)$. W równaniu agregacji uwzględniano warunek zgodności położeń i orientacji obu kul (kąt tolerancji, Δ). Stężenie agregujących cząsteczek na powierzchni agregatu ($r = R+R_1$) można przedstawić w postaci:



Rys. 7. Schemat reakcji przyłączenia anizotropowej kuli o promieniu R_1 do anizotropowego agregatu kulistego o promieniu R

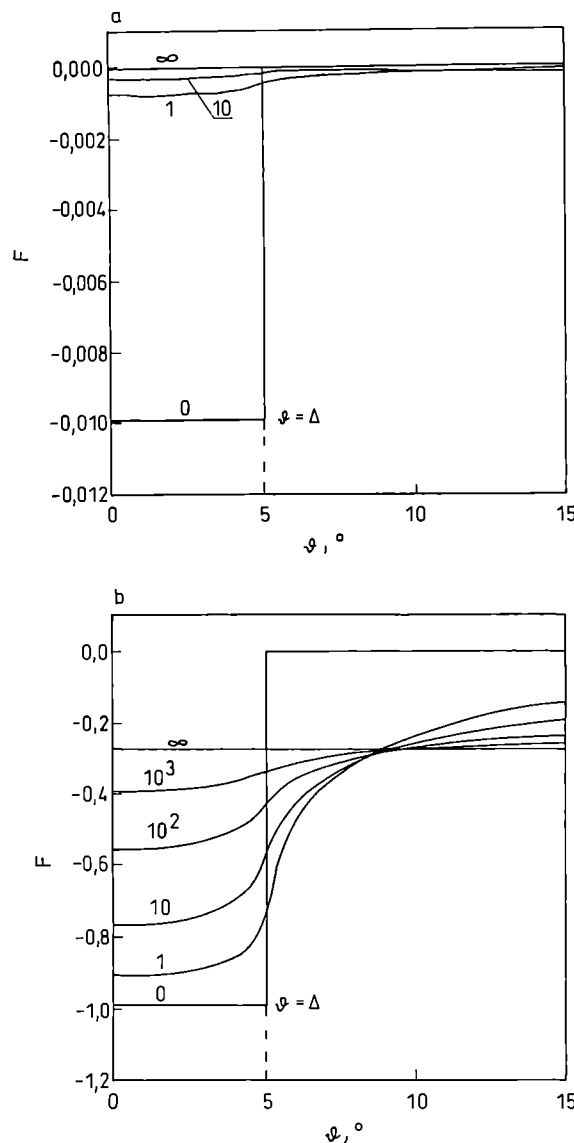
Fig. 7. Scheme of reaction of anisotropic spherical cluster of radius R with anisotropic sphere of radius R_1

$$\frac{w_1(x_0 = R + R_1)}{w_{1,\infty}} = 1 + [1 - e^{\psi/kT}] \cdot F(\psi, R, D^{trans}, D^{rot}, k^*) \quad (36)$$

W szczególności, funkcję F można przedstawić za pomocą dwóch bezwymiarowych stosunków oraz kąta orientacji ψ :

$$F = F\left(\frac{D^{rot} R^2}{D^{trans}}, \frac{k^* R}{D^{trans}}, \psi\right) \quad (37)$$

Rysunek 8 przedstawia odchylenie stężenia agregujących cząsteczek na powierzchni agregatu od stałej wielkości równowagowej [28]. Gdy szybkości agregacji są małe w porównaniu z szybkością dyfuzji translacyjnej ($k^*R/D^{trans} = 0,01$ — rys. 8a), zmniejszenie stężenia na powierzchni agregatu jest stosunkowo niewielkie, z wyjątkiem niefizycznej sytuacji, gdy szybkość dyfuzji rotacyjnej jest nieskończenie mała przy skończonej szybkości dyfuzji translacyjnej (w rozpatrywanym modelu, translacyjna i rotacyjna szybkość dyfuzji są ze sobą porównywalne). Gdy szybkość agregacji jest duża ($k^*R/D^{trans} = 100$ — rys. 8b) stężenie agregujących cząsteczek jest znacznie zredukowane, i to tym silniej im mniejszy jest kąt orientacji, ψ , i im mniejsza jest szybkość dyfuzji rotacyjnej w porównaniu z dyfuzją translacyjną. W granicznym wypadku, ($D^{rot}R^2/D^{trans} = 0$) wszystkie cząsteczki o orientacji zawartej w granicach kąta tolerancji ($\psi \leq \Delta$), są wychwytywane i ich stężenie zostaje zredukowane prawie do zera ($F \cong -1$), podczas gdy cząsteczki o „niewłaściwych” orientacjach ($\psi > \Delta$) pozostają na powierzchni i ich stężenie nie różni się od równowagowego ($F = 0$). W pracy [29] Jarecki rozważał również wpływ zewnętrznego pola orientującego — modyfikuje ono rozkład agregujących cząsteczek i przyspiesza proces agregacji, gdy kąt tolerancji Δ jest mały, a szybkość dyfuzji rotacyjnej niezbyt wielka w porównaniu z szybkością dyfuzji translacyjnej.



Rys. 8. Odchylenie stężenia cząsteczek na powierzchni agregatu od równowagi $[F(\psi)]$, jako funkcja kąta orientacji (ψ) [28]; a) $k^*R/D^{trans} = 0,01$; b) $k^*R/D^{trans} = 100$; wartości $D^{rot}R^2/D^{trans}$ podano przy krzywych

Fig. 8. Deviation of the concentration of aggregating spheres on the surface of a growing cluster from equilibrium concentration, $F(\psi)$, as a function of orientation angle ψ [28]: (a) $k^*R/D^{trans} = 0,01$, (b) $k^*R/D^{trans} = 100$

LITERATURA

1. Volmer M., Weber A.: *Z. Phys. Chem.* 1926, **119**, 277.
2. Kaischew R., Stransky I.: *Z. Phys. Chem.* 1934, **B26**, 317.
3. Becker R., Döring W.: *Ann. Phys.* 1935, **24**, 719 ; *ibid.* 1938, **32**, 128.
4. Zeldovich J. B.: *Acta Physicochim. URSS* 1943, **18**, 1.
5. Frenkel J.: „Kinetic Theory of Liquids”, Oxford University Press, Londyn 1946.

6. Turnbull D., Fisher J. C.: *J. Chem. Phys.* 1949, **17**, 71.
7. Ziabicki A.: *J. Chem. Phys.* 1986, **85**, 3042.
8. Ziabicki A.: *J. Chem. Phys.* 1976, **66**, 1638.
9. Fisher J. C., Hollomon J. H., Turnbull D.: *J. Appl. Phys.* 1948, **19**, 775.
10. Ziabicki A.: *J. Chem. Phys.* 1968, **48**, 4374.
11. Wulf G. V.: *Z. Krist* 1923, **59**, 135, 335; *ibid.*, 1924, **60**, 1.
12. Lauritzen J. I., Hoffman J. D.: *J. Research NBS* 1960, **64A**, 73.
13. Mandelkern L.: „Crystallization of Polymers”, McGraw and Hill, Nowy Jork 1964.
14. Ziabicki A.: *Faserforsch. Textiltech.* 1967, **18**, 142.
15. Ziabicki A.: *J. Chem. Phys.* 1968, **48**, 4368.
16. Ziabicki A., Jarecki L.: *Prace IPPT PAN* nr 1, 1982.
17. Ziabicki A., Jarecki L.: *J. Chem. Phys.* 1994, **101**, 2267.
18. Ziabicki A., Jarecki L.: *Macromol. Symposia* 1995, **90**, 31.
19. Ziabicki A.: w „Crystallization of Polymers” (red. M. Dosière), Kluwer Academic Publ., Dordrecht-Londyn 1993, str. 463—474.
20. Ubbelohde A. R.: „The Molten State of Matter”, Wiley, Chichester 1978.
21. Smoluchowski M. W.: *Z. Physik* 1917, **29**, 129.
22. Collins F. C., Kimball G. E.: *J. Colloid Sci.* 1949, **4**, 425.
23. Šolc K., Stockmayer W. H.: *J. Chem. Phys.* 1971, **54**, 2982.
24. Šolc K., Stockmayer W. H.: *Int. J. Chem. Kinetic.* 1972, **5**, 733.
25. Schurr J. M.: *Biophys. J.* 1970, **10**, 700.
26. Schmitz K. S., Schurr J. M.: *J. Phys. Chem.* 1972, **76**, 534; *ibid.* 1976, **80**, 1934.
27. Jarecki L.: *Colloid & Polymer Sci.* 1991, **269**, 11.
28. Jarecki L.: *Colloid & Polymer Sci.* 1994, **272**, 784.
29. Jarecki L.: *Colloid & Polymer Sci.* 1995, **273**, 138.