

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

ANDRZEJ ZIABICKI

Polska Akademia Nauk

Instytut Podstawowych Problemów Techniki

ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa

## Teoria zarodkowania krystalizacji polimerów<sup>\*)</sup>

### Cz. II. WIELOWYMIAROWA TEORIA I PRZYKŁADY JEJ STOSOWANIA<sup>\*\*)</sup>

THE THEORY OF NUCLEATION OF POLYMER CRYSTALLIZATION.  
Part II. THE MULTIDIMENSIONAL THEORY OF NUCLEATION AND ITS  
APPLICATIONS

**Summary** — The generalized multidimensional theory of phase transformations is discussed. Nucleation is treated as the motion of clusters in an  $N$ -dimensional configurational space which comprises  $n$  dimensions of a growing cluster, three cluster orientation angles (Euler angles), the position of the mass center, and  $k$ -variables specific of the internal cluster structure. The generalized theory predicts some new mechanisms of nucleation involving rotation and translation of clusters in the external potential field and changes in internal structure (*e.g.*, healing of internal defects). Illustrative applications are discussed, including selective crystallization in an oriented system, selective melting of pre-tensioned crystals, crystallization in the electric field and in the centrifuge's gravitational field. Problems connected with crystallization morphology are discussed, *viz.*, polymer crystal models and polymer morphology (comprising both folded-chain and bundle-like segments) in relation to polymer concentration.

**Key words:** thermal and athermal nucleation, orienting field, gravitational field, configurational space, crystallization morphology, polymer crystal models.

W pierwszej części pracy [1] omówiono klasyczną, jednowymiarową teorię zarodkowania i jej rozszerzenia zmierzające do dostosowania teorii do opisu złożonych procesów krystalizacji polimerów. Korzystając z wcze-

\*) 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.

\*\*) Cz. I por. [1].

sniejszych wyników, autor tej pracy zaproponował uogólniony, wielowymiarowy model zarodkowania [2]. Model ten pozwala na uwzględnienie wpływu kształtu, orientacji i położenia agregatów, a także ich budowy wewnętrznej. Wielowymiarowa teoria zarodkowania przewiduje nowe zjawiska fizyczne i znajduje zastosowanie do opisu przemian fazowych w zewnętrznych polach potencjalnych (np. pole elektryczne, pole grawitacyjne, pole przepływu). Ta część pracy

obejmuje podstawy uogólnionej teorii, przykłady zastosowań, a także niektóre zagadnienia związane z molekularną budową kryształów polimerowych (tzw. *morfologią krystalizacji*).

#### PODSTAWOWE RÓWNANIA WIELOWYMIAROWEJ TEORII ZARODKOWANIA

W uogólnionej teorii zarodkowania [2] wprowadza się funkcję gęstości rozkładu  $w(\xi, t)$  w  $N$ -wymiarowej przestrzeni konfiguracyjnej  $V$ . Wektor  $\xi$  zawiera składowe opisujące kształt  $n$ -ściennego agregatu,  $r$ , tzn. zbiór wektorów normalnych do  $n$  ścian (por. Cz. I, rys. 4)

$$r = \{r_1/v_0^{1/3}, r_2/v_0^{1/3}, \dots, r_n/v_0^{1/3}\} \quad (1)$$

orientację agregatu,  $\theta$  (3 kąty Eulera)

$$\theta = \{\vartheta, \varphi, \psi\} \quad (2)$$

położenie środka masy agregatu w zewnętrznym układzie odniesienia,  $x_0$

$$x_0 = \{x_0/v_0^{1/3}, y_0/v_0^{1/3}, z_0/v_0^{1/3}\} \quad (3)$$

a także zbiór  $k$  zmiennych opisujących wewnętrzną strukturę agregatu

$$p = \{p_1, p_2, \dots, p_k\} \quad (4)$$

Wymiary agregatu (wektor  $r$ ) oraz położenie środka masy (wektor  $x_0$ ) pojawiają się w postaci bezwymiarowej, po redukcji za pomocą objętości krystalizującej cząsteczki,  $v_0$ . Omówione wyżej zmienne tworzą wektor  $\xi$  w  $N$ -wymiarowej przestrzeni konfiguracyjnej  $V$

$$\xi = \{r_1/v_0^{1/3}, r_2/v_0^{1/3}, \dots, r_n/v_0^{1/3}, \vartheta, \varphi, \psi, x_0/v_0^{1/3}, y_0/v_0^{1/3}, z_0/v_0^{1/3}, p_1, p_2, \dots, p_k\} \quad (5)$$

o następującej metryce [3]

$$g_{ik} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & \cos \vartheta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \cos \vartheta & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Niediagonalne składowe tensora metrycznego  $g_{ik}$  wynikają z rotacji względem trzech kątów Eulera,  $\vartheta, \varphi, \psi$ .

W ogólnym wypadku liczba wymiarów przestrzeni  $V$  (liczba zmiennych konfiguracyjnych) wynosi:  $N = n + k + 6$ . Funkcja rozkładu  $w(\xi, t)$  jest zdefiniowana jako gęstość prawdopodobieństwa

$$w(\xi, t) = \frac{1}{N_0} \frac{dN}{dV} \quad (7)$$

i stanowi rozwiązanie równania Fokkera-Plancka

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \text{div}_\xi j = 0 \quad (8)$$

$N$ -wymiarowy strumień w przestrzeni  $V$  zawiera, podobnie jak w teorii klasycznej, składnik dyfuzyjny i potencjalny

$$j(\xi, t) = -D_\xi \left[ \nabla_\xi w(\xi) + \frac{w}{kT} \nabla_\xi \Delta \tilde{F}(\xi, t) \right] \quad (9)$$

gdzie:  $\text{div}_\xi$  — operator dywergencji,  $\nabla_\xi$  — operator gradientu w przestrzeni,  $V$  [3],  $D_\xi$  — tensor dyfuzji, zawierający składowe dotyczące wzrostu (zmiana wymiarów agregatu,  $r$ ), rotacji (kąty orientacji,  $\theta$ ), translacji (położenie środka masy,  $x_0$ ) i zmian struktury wewnętrznej ( $p$ ),  $\Delta \tilde{F}$  — funkcja konfiguracji agregatu ( $\xi$ ) i agregujących elementów kinetycznych ( $\xi_1$ )

$$\Delta \tilde{F}(\xi, t) = (v - v_0) [\Delta f - (kT/v_0) \ln \{w_1(\xi_1, t) \cdot \Omega\}] \quad (10)$$

W szczegółowych zastosowaniach teorii pojawiają się jedynie te zmienne (składowe wektorów  $\xi$  i  $\xi_1$ ), od których zależy potencjał agregacji.

W wielu przypadkach przyjmuje się, że rozkład pojedynczych elementów kinetycznych,  $w_1(\xi_1, t)$ , jest jednorodny w przestrzeni i stały w czasie. W ogólnym wypadku, funkcję  $w_1(\xi_1, t)$  należy wyznaczać z odrębnych równań. Przykład niejednorodnego rozkładu krystalizujących cząsteczek sprzężonego z procesem zarodkowania omówiono w I części pracy [1].

Konfigurację krystalizującej cząsteczki,  $\xi_1$ , rozpatruje się w 6-wymiarowej przestrzeni orientacji i położenia,  $V_1$ , stanowiącej podprzestrzeń w przestrzeni agregatów,  $V$

$$\xi_1 = \{\vartheta, \varphi, \psi, x_0/v_0^{1/3}, y_0/v_0^{1/3}, z_0/v_0^{1/3}\} \quad (11)$$

Należy podkreślić, że ze względu na zgodność położenia i orientacji rosnącego agregatu i przyłączanej do niego cząsteczki, konfiguracja agregatu jednoznacznie definiuje konfigurację cząsteczki,  $\xi \Rightarrow \xi_1$ .

Pierwsze dwie grupy zmiennych konfiguracyjnych agregatu — zmienne opisujące wymiary agregatu i kąty orientacji — omówiono w pierwszej części pracy. Wpływ kształtu wynika z anizotropii agregatu, a orientacja pojawia się w wyrażeniu na  $\Delta \tilde{F}$  (a w konsekwencji tego, w wyrażeniu na strumień i funkcję rozkładu), gdy krystalizujące cząstki są asymetryczne, a ich rozkład jest niejednorodny. Sytuacja, w której orientacja cząstek w istotny sposób wpływa na właściwości układu wynika z obecności zewnętrznego pola orientującego. Funkcję taką może spełniać pole elektryczne (magnetyczne) działające na trwale lub indukowane dipole elektryczne (magnetyczne), a także potencjalne pole przepływu lub pole naprężeń powstające w trakcie deformacji polimeru.

Do uogólnionej teorii zarodkowania wprowadzono również inne stopnie swobody agregatu: położenie środka masy,  $x_0$ , i parametry struktury wewnętrznej,  $p$ .

Uwzględnienie położenia agregatu uzasadnione jest oddziaływaniem z takimi polami, jak pole grawitacyjne, lub elektrostatyczne, w których odległość cząstki od bieguna pola wpływa na jej energię wewnętrzną. Efekty grawitacyjne łatwo sobie wyobrazić w przestrzeni kosmicznej, a w skali laboratoryjnej — w ultrawirówce.

Ostatnia grupa stopni swobody pozwala na opisanie wpływu defektów. Zmienne  $p_i$  mogą np. charakteryzować zawartość i rozkład wakansji w sieci krystalicznej powstających agregatów, uskoki (*kinks*) łańcucha polimeru w kryształach, "wiszące końce" łańcucha polimeru (*cilia*) itp. Defekty wpływają na energię wewnętrzną i/lub entropię agregatów i wnoszą udział do potencjału agregacji,  $\Delta\tilde{F}$ .

Trwałość termodynamiczną agregatu definiuje układ nierówności

$$\frac{\partial \Delta\tilde{F}(\xi)}{\partial r_i} \leq 0; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (12)$$

Agregat jest trwały, gdy zmiana potencjału agregacji we wszystkich kierunkach wzrostu,  $r_i$ , jest niedodatnia. Agregaty spełniające nierówności (12) (czyli "zarodki") tworzą w przestrzeni konfiguracyjnej obszar trwałości  $V^*$  odgródzony od pozostałej części przestrzeni  $V$  hiperpowierzchnią krytyczną  $S^*$

$$V^* \subset V; \quad S^* \subset V \quad (13)$$

ZARODKOWANIE TERMICZNE I ATERMICZNE

Liczbę trwałych agregatów (zarodków) otrzymuje się w postaci całki po "obszarze trwałości"  $V^*$

$$N(t) = N_0 \iiint_{V^*} w(\xi, t) dV \quad (14)$$

a różniczkowanie względem czasu daje szybkość zarodkowania

$$\dot{N}(t) = N_0 \frac{d}{dt} \iiint_{V^*} w(\xi, t) dV = N_0 \left[ \iiint_{V^*} \frac{\partial w}{\partial t} dV - \frac{dR^*}{dt} \cdot \iint_{S^*} w(\xi) dS \right] \quad (15)$$

Zastosowanie równania Fokkera-Plancka (równanie 8) i twierdzenia Ostrogradskiego-Gaussa daje wyrażenia na szybkość zarodkowania termicznego i atermicznego, analogiczne do odpowiednich wzorów w teorii jednowymiarowej

$$\dot{N}(t) = \dot{N}_m + \dot{N}_{am} = N_0 \left[ \iint_{S^*} j(\xi) \cdot dS - \frac{dR^*}{dt} \cdot \iint_{S^*} j(\xi) dS \right] \quad (16)$$

gdzie:  $R^*$  oznacza wektor normalny do hiperpowierzchni  $S^*$  odgraniczającej obszar trwałych zarodków  $V^*$  od reszty przestrzeni konfiguracyjnej  $V$ . Zmiana tego wektora w czasie związana jest ze zmianami warunków zewnętrznych (temperatury, ciśnienia itp.) i znika, gdy proces przebiega w stałych warunkach

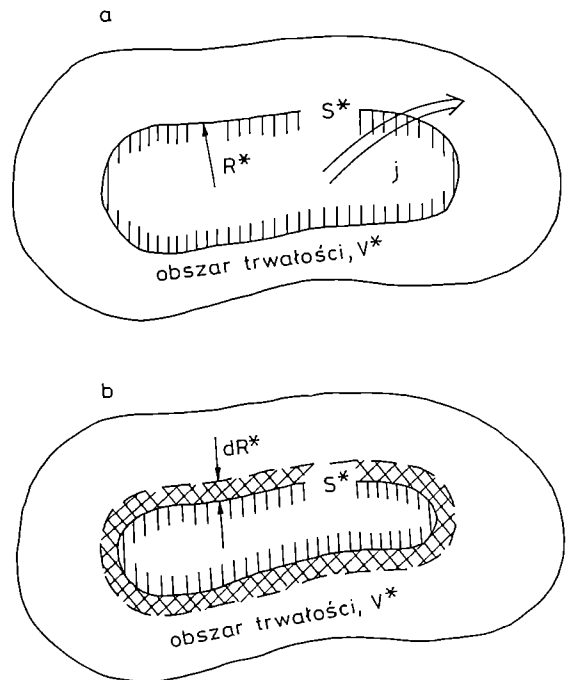
$$R^* \subset V; \quad dR^* / dt = (\partial R^* / \partial T)(dT / dt) + (\partial R^* / \partial p)(dp / dt) + \dots \quad (17)$$

Z wielowymiarowej teorii zarodkowania wynikają w sposób naturalny nowe zjawiska fizyczne. Zarodkowanie (czyli powstawanie trwałych termodynamicznie agregatów nowej fazy) nie musi polegać na wzroście małych agregatów, jak to zakładała teoria jednowymiarowa. Wektor strumienia w przestrzeni  $V$  ma  $N$  składowych i każda z nich może być podstawą zarodkowania termicznego. Zmienne konfiguracyjne można pogrupować, zapisując pełny strumień w postaci strumieni wzrostu ( $j_{r1}, \dots, j_{rn}$ ), rotacji ( $j_{\theta1}, \dots, j_{\theta n}$ ), translacji ( $j_{x1}, \dots, j_{zn}$ ) i eliminacji defektów wewnętrznych ( $j_{p1}, \dots, j_{pk}$ )

$$j(\xi) = \{j_{r1}, j_{r2}, \dots, j_{rn}, j_{\theta1}, j_{\theta2}, \dots, j_{\theta n}, j_{x1}, j_{x2}, \dots, j_{zn}, j_{p1}, j_{p2}, \dots, j_{pk}\} \quad (18)$$

Tak np. w polu zewnętrznym rotacja lub translacja agregatu bez zmiany wymiarów może doprowadzić do spełnienia nierówności (12), a w konsekwencji do utworzenia trwałego zarodka. Podstawą zarodkowania termicznego może być też eliminacja defektów struktury wewnętrznej (*healing*), np. przez migrację wakansji lub uskoczków na powierzchnię agregatu.

W wielowymiarowej teorii zarodkowania zwiększa się również liczba atermicznych mechanizmów zarodkowania. Przesuwanie się hiperpowierzchni krytycznej charakteryzowane pochodną ( $dR^*/dt$ ) może dotyczyć różnych stopni swobody agregatu, a więc jego wymiarów, orientacji, położenia w polu zewnętrznym, a także



Rys. 1. Procesy zarodkowania w przestrzeni konfiguracyjnej  $V$ : a) zarodkowanie termiczne — strumień agregatów przez powierzchnię krytyczną,  $S^*$ , b) zarodkowanie atermiczne — przesuwanie się powierzchni krytycznej  $S^*$  i rozszerzenie obszaru trwałości  $V^*$

Fig. 1. Nucleation as a motion in the configurational space,  $V$ . a) thermal nucleation — flux of clusters through the critical surface,  $S^*$ , b) athermal nucleation — motion of the critical surface  $S^*$  and expansion of the stability region,  $V^*$

doskonałości budowy wewnętrznej. Rysunek 1 przedstawia schematycznie dwie podstawowe grupy mechanizmów zarodkowania.

Uogólniona, wielowymiarowa teoria zarodkowania pozwala zrozumieć różnorodne mechanizmy powstawania zarodków, nieobecne w teorii klasycznej. Teoria wielowymiarowa w prosty i ogólny sposób opisuje zależności pomiędzy funkcjami rozkładu agregatów i agregujących cząsteczek, a także naturę zarodkowania termicznego i atermicznego. Rozwiązania graniczne rzucają nowe światło na mikrostrukturę agregujących układów w polach potencjalnych.

Do rozwiązywania zagadnień szczegółowych stosuje się często zredukowane modele zarodkowania wykorzystujące tylko część ogólnych zależności występujących w teorii. Wiele takich modeli oparto na ograniczonej przestrzeni konfiguracyjnej. Zredukowane modele usprawiedliwione są szczególnymi warunkami zewnętrznymi, a także charakterem zagadnień, które podlegają analizie. Częstym uproszczeniem jest zastąpienie wielowymiarowych agregatów o dowolnych kształtach, agregatami o stałym kształcie, odpowiadającym minimum energii powierzchniowej, co redukuje wektor wymiarów  $r$  do jednej zmiennej — objętości  $v$ . Redukcja liczby zmiennych pozwala często na uzyskanie rozwiązań w postaci zamkniętej. Przykłady takich zastosowań są podane poniżej.

#### PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ

##### Selektywna krystalizacja w układzie zorientowanym

Przeanalizujemy model, w którym osiowo symetryczne, pałeczkowate cząsteczki fazy macierzystej ulegają agregacji w polu orientującym  $E_\vartheta$ , tworząc cylindry o objętości  $v$  i optymalnym kształcie  $(l/d)_{opt} = \sigma_l/\sigma_d$ . Przestrzeń konfiguracyjna agregatów redukuje się do trzech zmiennych  $\xi = \{v, \vartheta, \varphi\}$ , a przestrzeń agregujących cząsteczek, do dwóch kątów orientacji względem pola zewnętrznego,  $\xi_1 = \{\vartheta, \varphi\}$ . Gęstość potencjału agregacji,  $\Delta f$ , zawiera różnicę gęstości energii oddziaływań agregatów i pojedynczych elementów kinetycznych z polem,  $\Delta u$

$$\Delta u(v, \vartheta, \varphi; E_\vartheta) = \frac{U_{agr}(v, \vartheta, \varphi; E_\vartheta)}{v} - \frac{U_1(\vartheta, \varphi; E_\vartheta)}{v_0} \quad (19)$$

a także entropię mieszania różnie zorientowanych cząsteczek i rozkład ich orientacji,  $w_1(\vartheta, \varphi; E_\vartheta)$

$$\Delta f(v, \vartheta, \varphi; E_\vartheta) = \Delta f_0 + \Delta u(v, \vartheta, \varphi; E_\vartheta) - \frac{kT}{v_0} \ln[w_1(\vartheta, \varphi; E_\vartheta) \cdot \Omega] \quad (20)$$

Często różnicę oddziaływań agregatu i sumy agregujących składników z polem można pominąć

$$\Delta u \cong 0 \quad (21)$$

co redukuje efekty pola do entropii mieszania

$$\Delta f(v, \vartheta, \varphi, E_\vartheta) \cong \Delta f_0 - \frac{kT}{v_0} \ln[w_1(\vartheta, \varphi, E_\vartheta) \cdot \Omega] \quad (22)$$

W nieobecności pola, krytyczna temperatura krystalizacji,  $T_m$ , i kinetyczne charakterystyki zarodkowania nie zależą od orientacji. Rozpatrzmy przykład, gdy oddziaływanie agregujących cząsteczek z polem mają charakter kwadrupolowy, a problem wykazuje symetrię osiową. Gęstość potencjału oddziaływania cząsteczki z polem,  $U_1$ , przybiera postać

$$U_1 = -\alpha E_\vartheta^2 \cos^2 \vartheta \quad (23)$$

a przestrzeń orientacji redukuje się do jednego kąta  $\vartheta$ . W obecności pola wytwarza się równowagowy rozkład orientacji agregujących pałeczek

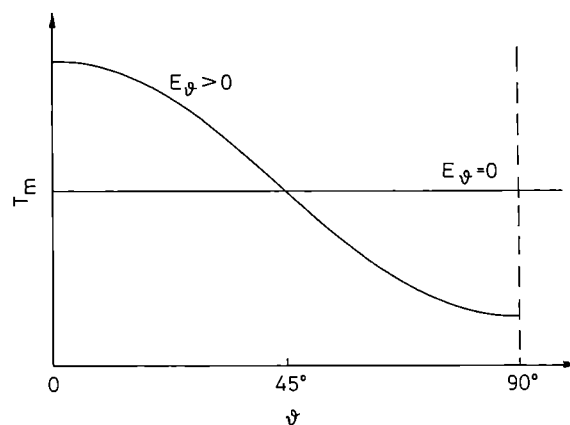
$$w_{1,\vartheta}(\vartheta, E_\vartheta) = \frac{\exp[-U_1(\vartheta)/kT]}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \exp[-U_1(\vartheta)/kT] \sin \vartheta d\vartheta} = \frac{\exp[\alpha E_\vartheta^2 \cos^2 \vartheta / kT]}{Z_1(E_\vartheta)} \quad (24)$$

prowadzący do zależnej od orientacji temperatury przemiany

$$T_m(\vartheta; E_\vartheta) = T_{m,0} \frac{1 + (\alpha E_\vartheta^2 / v_0 \Delta h) \cos^2 \vartheta}{1 + (kT_{m,0} / v_0 \Delta h) \ln[Z_1(E_\vartheta) / 4\pi]} \quad (25)$$

gdzie:  $Z_1$  — suma (całka) statystyczna,  $\Delta h$  — ciepło topnienia (dodatnie).

Rysunek 2 przedstawia schematycznie zależność krytycznej temperatury krystalizacji (temperatury topnie-



Rys. 2. Zależność temperatury krystalizacji (topnienia) —  $T_m$  od kąta orientacji  $\vartheta$  w jednoosiowym polu orientującym

Fig. 2. Crystallization (melting) temperature,  $T_m$ , in a uniaxial orienting field as a function of orientation angle  $\vartheta$  (schematic)

nia) od kąta orientacji,  $\vartheta$ . Jak widać, najwyższą temperaturę topnienia wykazują agregaty zorientowane wzdłuż kierunku pola ( $\vartheta = 0$ ), co odpowiada maksimum gęstości rozkładu i minimum energii potencjalnej. Podobny przebieg wykazuje szybkość zarodkowania.

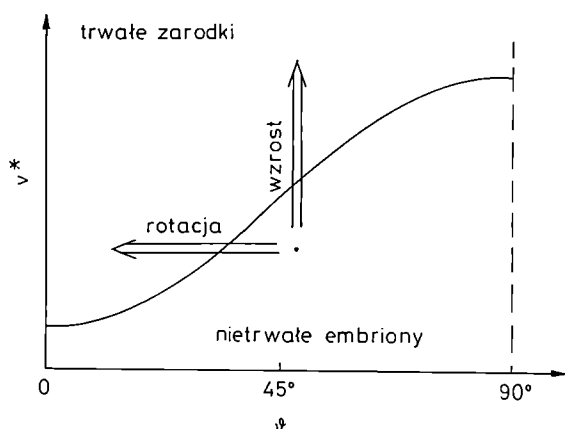
Zależność temperatury  $T_m$  (i szybkości zarodkowania) od orientacji wskazuje na selektywność procesu krystalizacji. Agregaty (kryształy) zorientowane wzdłuż

poła (małe kąty  $\vartheta$ ) krystalizują w najwyższej temperaturze i z największą szybkością. Powstawanie kryształów zorientowanych prostopadle do pola jest zahamowane: krystalizacja wymaga niższej temperatury, a szybkość zarodkowania jest znacznie zmniejszona.

Przeciwną zależność kątową (minimum przy  $\vartheta = 0$ , maksimum przy  $\vartheta = \pi/2$ ) wykazuje objętość krytyczna agregatu,  $v^*$

$$\frac{v^*(\vartheta; E_v)}{v^*(E_v = 0)} = \frac{\Delta f_0^3}{\left\{ \Delta f_0 - \frac{kT}{v_0} \ln[4\pi v_{i,c}(\vartheta; E_v)] \right\}^3} = \frac{\Delta f_0^3}{\left\{ \Delta f_0 - \frac{1}{v_0} [\alpha E_v^2 \cos^2 \vartheta - kT \ln(Z/4\pi)] \right\}^3} \quad (26)$$

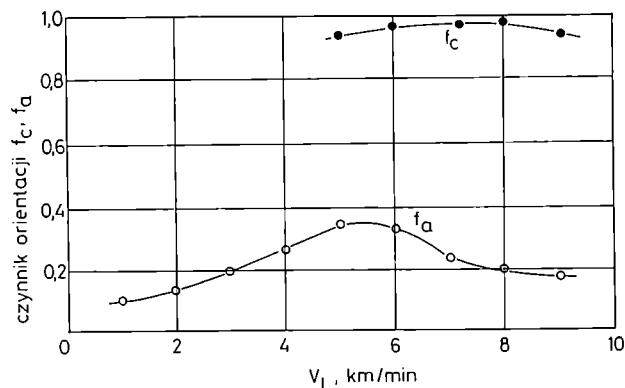
Zależność  $v^*(\vartheta)$  wyznacza obszar trwałości agregatów i wskazuje na dwie różne drogi zarodkowania termicznego (rys. 3). W polu orientującym agregat może



Rys. 3. Zależność krytycznej objętości agregatu,  $v^*$ , od kąta orientacji  $\vartheta$  w jednoosiowym polu orientującym  
Fig. 3. Critical cluster volume,  $v^*$ , in a uniaxial orienting field as a function of orientation angle  $\vartheta$  (schematic)

uzyskać status trwałego zarodka zarówno przez wzrost ze stałą orientacją ( $j_{gr}$ ), jak i rotację ( $j_{rot}$ ) bez zmiany objętości.

Przykładu krystalizacji w układzie zorientowanym osiowo dostarcza proces szybkiego formowania włókien. Formowanie włókien ze stopionych polimerów z szybkością przekraczającą 4000 m/min prowadzi do silnej orientacji molekularnej i wpływa na krystalizację polimeru. Badania "szybkiego przedzenia" (*high-speed spinning*) różnych polimerów wykazały, że stopień orientacji osiowej powstających kryształów jest bliski jedności niezależnie od szybkości formowania [4, 5]. Przykład takiego zachowania włókien z politereftalanu etylenowego przedstawia rys. 4. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, selektywna krystalizacja w układzie zorientowanym praktycznie eliminuje słabo zorientowane kryształy, prowadząc do średnich czynników orientacji kryształów bliskich jedności, z jednoczesnymi umiarko-



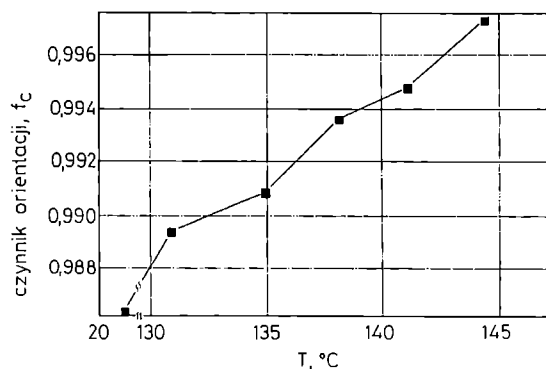
Rys. 4. Czynniki orientacji kryształów ( $f_c$ ) i amorficznych segmentów ( $f_a$ ) we włóknach z politereftalanu etylenowego (PET) jako funkcja szybkości formowania,  $V_L$  [5]

Fig. 4. Orientation factors for crystals ( $f_c$ ) and amorphous segments ( $f_a$ ) in polyethylene terephthalate (PET) fibers as a function of spinning speed,  $V_L$  [5]

wanymi stopniami orientacji segmentów w amorficznej fazie macierzystej. Obserwowane na rys. 4 czynniki orientacji kryształów PET ( $f_c = 0,90-0,98$ ) i stopnie orientacji molekularnej ( $f_a = 0,2-0,4$ ) potwierdzają te przewidywania.

#### Selektywne topnienie kryształów pod naprężeniem

Z teorii zarodkowania wynika również selektywne topnienie kryształów w orientującym polu zewnętrznym. Sajkiewicz i Wasiak [6, 7] badali zmiany orientacji kryształitów w polietylenie o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (UHMWPE,  $M_w > 10^6$ ) utrzymywanym pod stałym obciążeniem. Stałe obciążenie stwarza warunki analogiczne do pola orientującego. Zgodnie ze wzorem (25) stopniowe ogrzewanie krystalicznej, zorientowanej próbki polimeru pod obciążeniem powinno powodować selektywną eliminację kryształów: w



Rys. 5. Czynniki orientacji osiowej kryształów polietylenu,  $f_c$ , ogrzewanego pod stałym naprężeniem jako funkcja temperatury ogrzewania [7]

Fig. 5. Orientation factor for polyethylene crystals,  $f_c$ , heated under constant load as a function of heating temperature [7]

miarę podwyższania temperatury topią się kryształy coraz lepiej zorientowane względem osi naprężenia, co powinno powodować zawężanie się rozkładu orientacji i wzrost średniego stopnia orientacji osiowej kryształów,  $f_c$ , ze wzrostem temperatury wygrzewania. Dane przedstawione na rys. 5 są zgodne z tymi przewidywaniami.

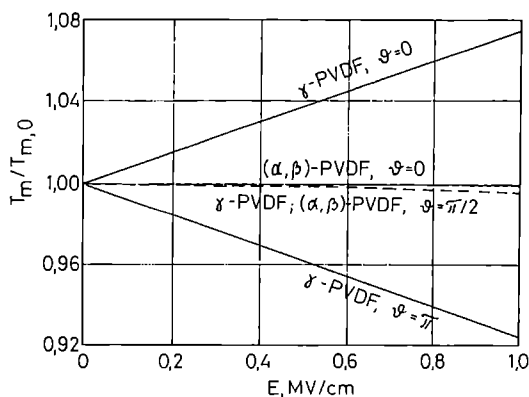
Rozszerzeniem wyżej wymienionego modelu jest zarodkowanie w dwuosiowym polu orientującym [8]. Dwuosiowy rozkład orientacji agregujących elementów kinetycznych,  $w_1(\vartheta, \rho)$ , otrzymano z osobnych rozważań kinetycznych [9], po czym wyliczono termodynamiczne i kinetyczne charakterystyki zarodkowania w sposób analogiczny do modelu jednoosiowego.

### Kryształizacja w polu elektrycznym

Przykładem przemiany fazowej w zewnętrznym polu potencjalnym jest kryształizacja w polu elektrycznym. Polifluorek winylidenu (PVDF) tworzy różne modyfikacje strukturalne, z których pozbawiona środka symetrii odmiana  $\gamma$  wykazuje trwałą polaryzację, a niepolarne odmiany  $\alpha$  i  $\beta$  odznaczają się anizotropią polaryzowalności i wykazują tylko efekt kwadrupolowy. Rozpatrywany model zarodkowania w polu elektrycznym o natężeniu  $E$  dotyczył agregatów cylindrycznych o optymalnym kształcie i jednego kąta orientacji osiowej,  $\vartheta$  [10, 11]. Rozpatrywano dipolowy i kwadrupolowy potencjał oddziaływań z polem elektrycznym w postaci

$$\Delta f(\vartheta; E) = \Delta f_0 - \frac{2\varepsilon_a}{\varepsilon_a + \varepsilon_c} P_c E \cos \vartheta - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_a + \varepsilon_c} E^2 \varepsilon_0 \cdot \left[ \varepsilon_c - \varepsilon_a + \Delta\varepsilon \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right) \right] \quad (27)$$

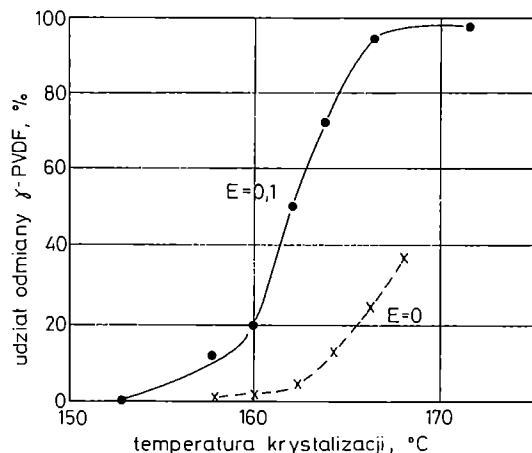
gdzie:  $P_c$  — trwałą polaryzację kryształu,  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_a$  i  $\varepsilon_c$  — stałe dielektryczne ośrodka, fazy amorficznej i kryształicznej.



Rys. 6. Zredukowana temperatura kryształizacji,  $T_m/T_{m,0}$  [gdzie  $T_{m,0} = T_m(E=0)$ ] dla polarnych ( $\gamma$ ) i niepolarnych ( $\alpha+\beta$ ) kryształów poli(fluorku winylidenu) (PVDF) jako funkcja natężenia pola elektrycznego,  $E$  [11]

Fig. 6. Reduced crystallization temperature,  $T_m/T_{m,0}$  ( $T_{m,0} = T_m(E=0)$ ) for polar ( $\gamma$ ) and apolar ( $\alpha+\beta$ ) crystals of poly(vinylidene difluoride) (PVDF) as a function of field intensity,  $E$  [11]

W przypadku formy polarnej  $\gamma$  potencjał oddziaływania z polem jest zdominowany przez efekty dipolowe, a w formie niepolarniej ( $P_c = 0$ ) oddziaływania ograniczają się do efektu kwadrupolowego. Analiza kryształizacji poli(fluorku winylidenu) w polu elektrycznym [10, 11] doprowadziła do wniosku, że w obecności pola uprzywilejowane jest powstawanie silnie zorientowanych kryształów formy polarnej  $\gamma$ , a dyskryminowane powstawanie poprzecznie zorientowanych kryształów  $\gamma$ . Kryształy niepolarne ( $\alpha$  i  $\beta$ ) wykazują niewielką czułość na orientację i natężenie pola. Rysunek 6 przedstawia zredukowaną temperaturę kryształizacji jako funkcję natężenia pola [11]. Doświadczenia przeprowadzone przez Maranda, Steina i Stacka [12], a także Sajkiewiczza [13] potwierdzają te przewidywania. Rysunek 7 pokazuje doświadczalnie wyznaczony ułamek formy polarnej  $\gamma$  w funkcji temperatury kryształizacji [12].



Rys. 7. Udział polarnych kryształów poli(fluorku winylidenu) ( $\gamma$ -PVDF) jako funkcja temperatury kryształizacji [12] (natężenie pola stałe)

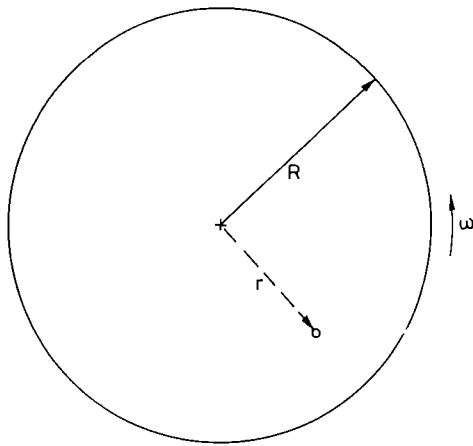
Fig. 7. Fraction of polar crystals of poly(vinylidene difluoride) ( $\gamma$ -PVDF) as a function of crystallization temperature [12]. Field intensity constant

### Kryształizacja w polu grawitacyjnym ultrawirówki

Rozpatrzmy sytuację roztworu kryształizującego w rotorze ultrawirówki (rys. 8). Agregujące cząsteczki o masie  $m_1$  i objętości  $v_0$  (gęstość  $d_1 = m_1/v_0$ ) zawieszane są w rozpuszczalniku o gęstości  $d_0$ . Zakładamy, że powstające agregaty są symetryczne, a ich gęstość jest w przybliżeniu równa gęstości agregujących cząsteczek,  $d_{nr} \cong d_1$ . W rotorze ultrawirówki o promieniu  $R$  obracającym z szybkością kątową  $\omega$  wytwarza się pole grawitacyjne działające na cząsteczkę odległą o  $r = x \cdot R$  od osi rotora potencjałem

$$U_1(x; E_x) = -m_1 R^2 \omega^2 \left( 1 - \frac{d_0}{d_1} \right) \cdot x^2 = -E_x x^2 \quad (28)$$

Przy założeniu niezmięnionej gęstości agregatów,  $d_1$ , otrzymujemy dla agregatu o masie  $m$



Rys. 8. Schemat krystalizacji w rotorze wirówki (objaśnienia symboli w tekście)

Fig. 8. Scheme of crystallization in an ultracentrifuge

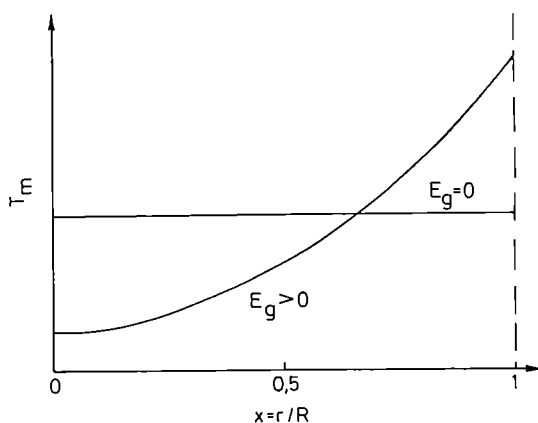
$$U(v, x, E_x) \cong -mR^2\omega \left(1 - \frac{d_0}{d_1}\right) \cdot x^2 = \frac{m}{m_1} U_1(x; E_x) \quad (29)$$

W polu grawitacyjnym wytwarza się równowagowy, radialny gradient stężenia agregujących cząsteczek [2]

$$w_{1,r}(x; E_x) = \frac{\exp[E_x x^2 / kT]}{\int_0^1 \exp[E_x x^2 / kT] 2x dx} = \frac{\exp[E_x x^2 / kT]}{Z_1(E_x)} \quad (30)$$

prowadzący do radialnego zróżnicowania potencjału agregacji, termodynamicznych i kinetycznych charakterystyk zarodkowania. W podobny sposób, jak w polu orientującym, otrzymuje się zależną od położenia temperaturę krystalizacji [por. równanie (25)]

$$T_m(x; E_x) = T_{m,0} \frac{1 + (E_x / v_0 \Delta h) x^2}{1 + \frac{kT_{m,0}}{v_0 \Delta h} \ln[Z_1(E_x)]} \quad (31)$$



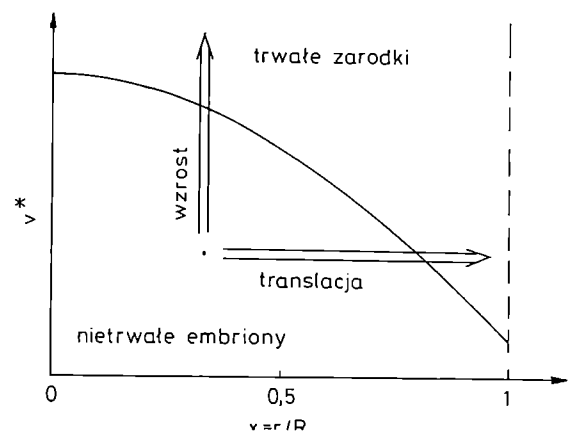
Rys. 9. Schematyczna zależność temperatury krystalizacji (topnienia),  $T_m$ , od radialnego położenia agregujących cząstek w rotorze ultrawirówki,  $x = r/R$

Fig. 9. Crystallization (melting) temperature in an ultracentrifuge,  $T_m$ , as a function of radial position in the rotor,  $x = r/R$  (schematic)

oraz krytyczną objętość agregatu,  $v^*$  [por. równanie (26)]

$$\frac{v^*(x; E_x)}{v^*(E_x = 0)} = \frac{\Delta f_0^3}{\left\{ \Delta f_0 - \frac{1}{v_0} (E_x^2 x^2 - kT \ln[Z_1(E_x)]) \right\}^3} \quad (32)$$

Rysunek 9 przedstawia zależność krytycznej temperatury krystalizacji, a rys. 10 — krytycznej objętości agregatu, od odległości od osi rotora. Jak widać, najwcześniej osiąga się temperaturę krystalizacji w peryferyjnej warstwie rotora,  $x = 1$  ( $r = R$ ). W tej warstwie występuje również największa szybkość zarodkowania. Zależność krytycznej objętości agregatu od położenia (rys. 10) wskazuje na dodatkowy mechanizm zarodkowania — translację w polu grawitacyjnym.



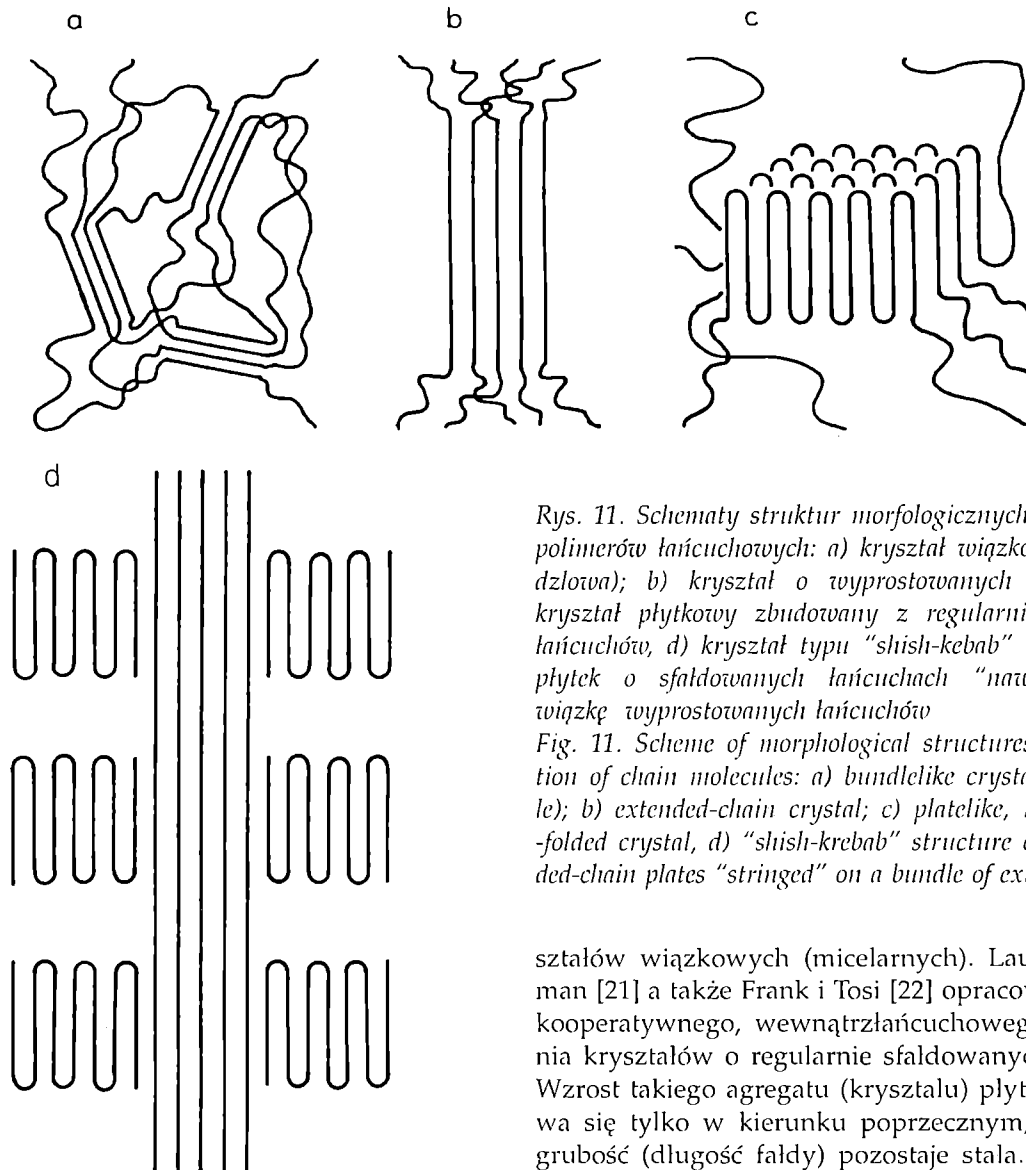
Rys. 10. Schematyczna zależność krytycznej objętości agregatu,  $v^*$ , od radialnego położenia agregujących cząstek w rotorze ultrawirówki,  $x = r/R$

Fig. 10. Critical cluster volume in an ultracentrifuge,  $v^*$ , as a function of radial position in the rotor,  $x = r/R$  (schematic)

## MORFOLOGIA KRYSZTAŁIZACJI

### Modele molekularne kryształów polimerowych

Osobliwością krystalizacji polimerów jest sposób, w jaki łańcuchowe makrocząsteczki wbudowują się do kryształów. Powstawanie molekularnej struktury kryształów polimerowych nazywa się często morfologią krystalizacji. Zależnie od budowy chemicznej i masy cząsteczkowej, wyprostowany łańcuch polimeru może mieć długość  $10^4 - 10^6$  Å, podczas gdy wymiary kryształów polimerowych nie przekraczają naogół  $10^2 - 10^3$  Å. Wczesne wyobrażenia o krystalizacji polimerów [14] oparte były na modelu wielołańcuchowym (model miceli frędzlowej), w którym kryształ składa się z odcinków wielu łańcuchów, a jeden łańcuch może brać udział w wielu kryształach (rys. 11a). Graniczną postacią kryształu wielołańcuchowego stanowi kryształ z wyprostowanymi łańcuchami (rys. 11b). Powstawanie kryształów o wyprostowanych łańcuchach obserwuje się w polimerach o krótkich i sztywnych makro-



Rys. 11. Schematy struktur morfologicznych w krystalizacji polimerów łańcuchowych: a) kryształ wiązkiowy (micela frędzlowa); b) kryształ o wyprostowanych łańcuchach; c) kryształ płytkowy zbudowany z regularnie sfaldowanych łańcuchów, d) kryształ typu "shish-kebab" składający się z płytek o sfaldowanych łańcuchach "natwleczonych" na wiązkę wyprostowanych łańcuchów

Fig. 11. Scheme of morphological structures in crystallization of chain molecules: a) bundlelike crystal (fringe micelle); b) extended-chain crystal; c) platelike, regularly chain-folded crystal, d) "shish-kebab" structure composed of folded-chain plates "stringed" on a bundle of extended chains

cząsteczkach, a także podczas krystalizacji pod wysokim ciśnieniem [15]. W celu wyjaśnienia krystalizacji w rozcieńczonych roztworach prowadzącej do powstawania monokryształów o wymiarach rzędu 100 Å, Keller [16], Fischer [17] oraz Till [18] zaproponowali model krystalizacji wewnątrzłańcuchowej ze sfaldowanymi łańcuchami (rys. 11c). Model ten zdominował późniejsze poglądy na zarodkowanie i wzrost kryształów polimerowych. Szczególną strukturę morfologiczną obserwowano podczas krystalizacji rozcieńczonych roztworów polimerów poddanych mieszaniu [34]. Struktury takie, zwane strukturami *shish-kebab* składają się z wiązek wyprostowanych łańcuchów tworzących jądro struktury i rosnących dokoła płytek o łańcuchach sfaldowanych (rys. 11d).

Szczegółowe teorie zarodkowania kryształów polimerowych zakładają jako podstawę określoną budowę molekularną. Niewiele prac poświęcono krystalizacji wielołańcuchowej. Calvert i Uhlmann [19] oraz Ziabicki i Jarecki [20] dyskutowali procesy prowadzące do kry-

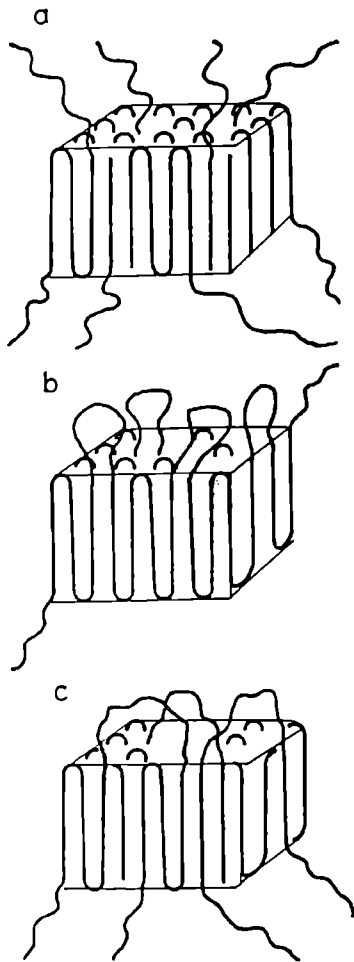
ształów wiązkowych (micelarnych). Lauritzen i Hoffman [21] a także Frank i Tosi [22] opracowali podstawy kooperatywnego, wewnątrzłańcuchowego zarodkowania kryształów o regularnie sfaldowanych łańcuchach. Wzrost takiego agregatu (kryształu) płytkowego odbywa się tylko w kierunku poprzecznym, podczas gdy grubość (długość fałdy) pozostaje stała. Model kryształów o regularnie sfaldowanych łańcuchach był uzupełniany przez dopuszczenie nieregularnego łączenia fałd (model "centrali telefonicznej", *switchboard connection*) oraz defektów powierzchniowych w postaci pętli o różnej długości czy też wiszących końców łańcuchów (*cilia*) (rys. 12).

Budowie i zarodkowaniu kryształów z defektami powierzchniowymi poświęcono wiele dyskusji i prac [23–27]. Poniżej przedstawimy prosty model kryształu płytkowego, składającego się z dwóch rodzajów segmentów: sfaldowanych i wiązkowych. Proste rozważania termodynamiczne ilustrują rolę jaką w zarodkowaniu (i krystalizacji) odgrywają czynniki energetyczne i entropowe.

#### Kryształy polimerowe o mieszanej budowie morfologicznej. Wpływ stężenia polimeru

Szczegółowe założenia o molekularnej budowie kryształów polimerowych silnie wpływają na przewidywania dotyczące termodynamiki i kinetyki krystalizacji. Przykładem mogą być efekty stężenia polimeru





Rys. 12. Różne typy defektów powierzchniowych kryształów płytkowych: a) wiszące końce łańcuchów (cilia); b) pętle; c) połączenia nieregularne (switchboard connection)

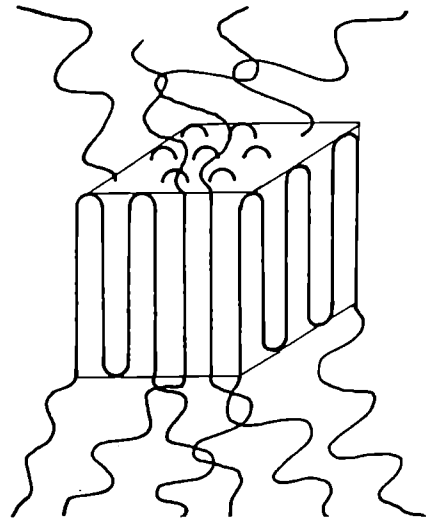
Fig. 12. Various types of surface defects in platelike polymer crystals. a) free chain ends (cilia); b) loops; c) irregular folding (switchboard connection)

[28—30]. W procesie kooperatywnego, wewnątrzcząsteczkowego wzrostu opartego na zasadzie sfałdowania łańcucha, prawdopodobieństwo znalezienia kolejnego ogniwa (segmentu łańcucha) nie zależy od stężenia. W przeciwieństwie do tego, prawdopodobieństwo przyłączenia segmentu pochodzącego od innego łańcucha (wiązkowy proces wzrostu) jest proporcjonalne do stężenia,  $c$ .

Rozpatrzmy prosty model mieszanego agregatu zbudowanego z  $m = v/v_0$  segmentów (Rys. 13);  $n$  spośród całkowitej liczby segmentów przyłącza się na zasadzie kooperatywnej (sfałdowania tego samego łańcucha), a pozostałe  $(m - n)$  segmentów pochodzi od różnych łańcuchów. Gęstość potencjału agregacji kooperatywnej wzrostu przyjęto jako wartość odniesienia

$$\Delta f_{fold} = \Delta f_0 \quad (33)$$

Potencjał agregacji międzycząsteczkowego, niekooperatywnego wzrostu różni się od potencjału sfałdowania dwoma dodatkowymi wyrazami



Rys. 13. Agregat mieszany zbudowany z segmentów sfałdowanych i wiązkowych

Fig. 13. Mixed cluster composed of chain-folded and bundle-like segments

$$\Delta f_{mixed} = \Delta f_0 + \frac{U_{bundle} + U_{fold}}{v_0} - \frac{kT}{v_0} \ln c = \Delta f_0 + \frac{\delta U}{v_0} - \frac{kT}{v_0} \ln c \quad (34)$$

Energia potencjalna sfałdowanego segmentu,  $U_{fold}$ , obejmuje energię zginania łańcucha (energię sfałdowania), a w energii segmentu wiązkowego,  $U_{bundle}$ , zawarta jest energia upakowania swobodnych końców łańcucha na powierzchni kryształu. Różnica potencjałów,  $\delta U$ , może być dodatnia lub ujemna. Ujemnych wartości  $\delta U$  (termodynamicznie uprzywilejowane kryształy wiązkowe) można oczekiwać w rozcieńczonych roztworach, gdzie energia sfałdowania odgrywa decydującą rolę. W układach skondensowanych (stężone roztwory, stopy),  $\delta U$  może osiągać duże wartości dodatnie wynikające z warunku upakowania łańcuchów w obszarach amorficznych. Energia upakowania przytaczana jest często jako argument przemawiający przeciwko krystalizacji polimerów w postaci wiązkowej.

W potencjale agregacji,  $\Delta \tilde{F}(m, n)$ , obok składników pochodzących od obu rodzajów segmentów, pojawia się dodatkowy człon entropowy wynikający z różnych rozmieszczeń segmentów sfałdowanych i wiązkowych

$$\Delta \tilde{F}(m, n) = \Delta \tilde{F}_0(m) + (m - n)\delta U - (m - n)kT \ln c + kT \left[ n \ln \frac{n}{m} + (m - n) \ln \frac{m - n}{m} \right] \quad (35)$$

gdzie:  $\Delta \tilde{F}_0(m)$  — potencjał odniesienia, opisujący agregat złożony z  $m$  regularnie sfałdowanych segmentów,  $c$  — ułamek molarowy krystalizujących jednostek.

Założono przy tym, że podstawowa energia powierzchniowa zawarta w  $\Delta \tilde{F}_0$  jest stała, a składniki zależne od budowy morfologicznej (potencjał sfałdowania itp.) zawarte są w dodatkowych potencjałach tworzących różnicę  $\delta U$ . Minimalizacja potencjału agregacji względem liczby sfałdowanych segmentów

$$\left. \frac{\partial \tilde{F}_0}{\partial n} \right|_{m=\text{const.}} = 0 \quad (36)$$

określa termodynamicznie najbardziej prawdopodobną strukturę agregatu

$$\left( \frac{n}{m} \right)_{opt} = \frac{1}{1 + ce^{-\delta U/kT}} \quad (37)$$

Odpowiadająca takiej strukturze gęstość energii agregacji wynosi

$$\Delta f_{opt} = \left( \frac{n}{m} \right)_{opt} \Delta f_{fold} + \left( \frac{m-n}{m} \right)_{opt} \Delta f_{bundle} + \frac{kT}{v_0} \left[ n \ln \frac{n}{m} + (m-n) \ln \frac{m-n}{m} \right]_{opt} = \Delta f_0 - \frac{kT}{v_0} \ln[1 + ce^{-\delta U/kT}] \quad (38)$$

Warunek równowagi termodynamicznej prowadzi do nieliniowego równania na zależną od stężenia temperaturę topnienia kryształów mieszanych,  $T_m(c)$

$$T_m(c) = T_{m, fold} \frac{1}{1 - \frac{kT_{m, fold}}{\Delta h_0 v_0} \ln[1 + ce^{-\delta U/kT_m}]} \quad (39)$$

Wielkości  $\Delta h_0$  i  $T_{m, fold}$  odpowiadają idealnemu kryształowi o regularnie sfaldowanych łańcuchach.

Przedyskutujmy zachowanie się "zoptymalizowanych" kryształów mieszanych w warunkach skrajnych. W warunkach nieskończenie małego stężenia ( $c \rightarrow 0$ ) i/lub nieskończenie dużej różnicy energii potencjalnych ( $\delta U \rightarrow +\infty$ ) otrzymuje się idealne kryształy o sfaldowanych łańcuchach

$$\left( \frac{n}{m} \right)_{opt} = 1 \quad (40)$$

i niezależnej od stężenia temperaturze topnienia

$$T_m(c) = T_{m, fold} = \text{const.} \quad (41)$$

W polimerze nierozcieńczonym ( $c \rightarrow 1$ ) ułamek segmentów sfaldowanych zależy od różnicy energii potencjalnych

$$\left( \frac{n}{m} \right)_{opt} = \frac{1}{1 + e^{-\delta U/kT}} \quad (42)$$

i jest tym większy im większa jest wartość  $\delta U$ . W przypadku bardzo dużej, ujemnej różnicy potencjałów ( $-\delta U/kT \gg 1$ ), tzn. w warunkach silnej dyskryminacji termodynamicznej segmentów sfaldowanych, otrzymuje się czyste kryształy wiązkowe

$$\left( \frac{n}{m} \right)_{opt} = 0 \quad (43)$$

a równanie (39) daje wartości temperatury topnienia znacznie wyższe od temperatury odniesienia

$$\frac{T_m(c)}{T_{m, fold}} = 1 - \frac{\delta U}{\Delta h_0 v_0} \gg 1 \quad (44)$$

Należy jednak zauważyć, że w razie dużych ujemnych wartości stosunku  $\delta U/kT$ , gdy segmenty sfaldowane odznaczają się znaczną energią, temperatura top-

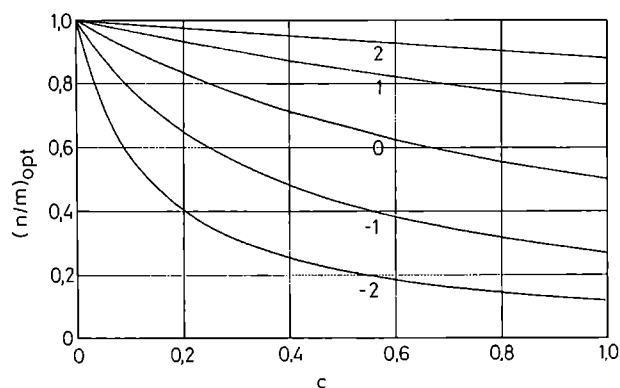
nienia kryształów sfaldowanych,  $T_{m, fold}$  jest bardzo niska.

Gdy różnica potencjałów jest równa zeru ( $\delta U = 0$ ), ułamek segmentów sfaldowanych jest funkcją stężenia

$$\left( \frac{n}{m} \right)_{opt} = \frac{1}{1 + c} \quad (45)$$

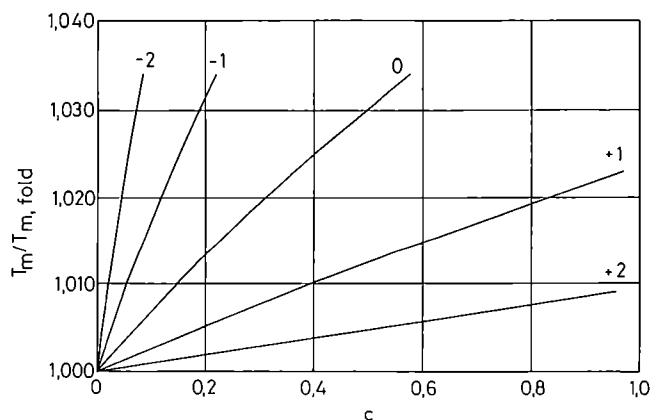
i zawiera się w granicach pomiędzy 1/2 (polimer nierozcieńczony) a 1 (nieskończenie rozcieńczony roztwór).

W sytuacjach pośrednich, najbardziej prawdopodobna struktura i właściwości kryształów mieszanych zależą od stężenia i różnicy potencjałów,  $\delta U$ . Rysunek 14



Rys. 14. Zależność ułamka sfaldowanych segmentów,  $(n/m)_{opt}$ , od stężenia krystalizujących segmentów,  $c$ . Wartości zredukowanej różnicy energii,  $\delta U/kT$ , podano przy krzywych. Założono  $(kT_{m, fold}/\Delta h_0 v_0) = 0,0723$

Fig. 14. Optimum fraction of chain-folded segments,  $(n/m)_{opt}$ , as a function of polymer concentration,  $c$ . Reduced potential difference,  $\delta U/kT$ , indicated. Entropy ratio assumed  $(kT_{m, fold}/\Delta h_0 v_0) = 0.0723$



Rys. 15. Zależność krytycznej temperatury krystalizacji (topnienia) od stężenia krystalizujących segmentów,  $c$ . Wartość zredukowanej różnicy energii,  $\delta U/kT_{m, fold}$ , podano przy krzywych. Założono  $(kT_{m, fold}/\Delta h_0 v_0) = 0,0723$

Fig. 15. Reduced crystallization (melting) temperature for mixed crystals,  $T_m/T_{m, fold}$ , as a function of polymer concentration,  $c$ . Reduced potential difference,  $\delta U/kT_{m, fold}$ , indicated. Entropy ratio assumed  $(kT_{m, fold}/\Delta h_0 v_0) = 0.0723$

przedstawia optymalny ułamek sfałdowanych segmentów. Ułamek ten monotonicznie spada ze wzrostem stężenia polimeru, tym silniej, im bardziej ujemna jest różnica potencjałów,  $\delta U$ , tzn. im bardziej energia sfałdowanych segmentów przewyższa energię segmentów wiązkowych. Temperatura topnienia kryształów mieszanych (rys. 15) jest zawsze wyższa od temperatury kryształów sfałdowanych,  $T_{m,foli}$ . Rośnie ona ze wzrostem stężenia polimeru,  $c$ , i maleje ze wzrostem różnicy potencjałów,  $\delta U$ .

Przykład kryształu o mieszanej morfologii wskazuje sposób, w jaki można przewidywać strukturę (w tym: budowę morfologiczną) kryształów polimerowych powstających w różnych warunkach. Istotna jest znajomość czynników energetycznych i entropowych, które determinują proces zarodkowania. W wyniku optymalizacji można wówczas obliczyć najbardziej prawdopodobne struktury (lub rozkłady struktur). Teoria zarodkowania posiadająca moc przewidywania jest wciąż przed nami. Opracowana przez Lauritzena, DiMarzio i Passaglia "wieloskładnikowa" teoria zarodkowania [24], a także zawarty w uogólnionym modelu Ziabickiego formalizm zmiennych wewnętrznych [32] zmiernają w kierunku opracowania takiej teorii.

#### LITERATURA

- Ziabicki A., *Polimery* 2000, **45** (w druku).
- Ziabicki A., *J. Chem. Phys.* 1986, **85**, 3042.
- Ziabicki A., *Arch. Mech.* 1990, **42**, 703.
- Praca zbiorowa "High Speed Fiber Spinning" pod red. Ziabickiego A. i Kawai H., Interscience, Nowy Jork 1985.
- Ziabicki A., Jarecki L., w [4], str. 225-269.
- Sajkiewicz P., Prace IPPT PAN, nr 12, 1989.
- Sajkiewicz P., Wasiaś A., *Colloid & Polymer Sci.* 1999, **277**, 646.
- Ziabicki A., Jarecki L., "Nucleation of Crystals in Uniaxially and Biaxially Deformed Polymer Systems", raport niepublikowany, 1999.
- Ziabicki A., Jarecki L., Proc. SPE RETEC Symposium "Orientation of Polymers", Boucherville Que., wrzesień 1998, str. 335—345.
- Jarecki L., Kość M., Ziabicki A., Prace IPPT PAN nr 22, 1990.
- Ziabicki A., Jarecki L., *Macromol. Symposia* 1996, **104**, 65.
- Marand H. L., Stein R. S., Stack G. M., *J. Polymer Sci. (Phys)* 1988, **26**, 1361.
- Sajkiewicz P., *J. Polymer Sci. (Phys)* 1994, **32**, 313.
- Herrmann K., Gerngross O., Abitz W., *Z. Phys. Chem.* 1930, **10**, 371.
- Wunderlich B., Arakawa T., *J. Polymer Sci. (Phys)* 1964, **A2**, 3697.
- Keller A., *Phil. Mag.* 1957, **2**, 1171.
- Fischer E. W., *Z. Naturforsch.* 1957, **12a**, 753.
- Till P. H., Jr., *J. Polymer Sci.* 1957, **24**, 301.
- Pennings A. J., van der Mark J. M. A. A., Kiel A. M., *Kolloid Z. Z. Polymere* 1970, **237**, 336.
- Calvert P. D., Uhlmann D. R., *J. Appl. Phys.* 1972, **43**, 944.
- Ziabicki A., Jarecki L., Prace IPPT PAN nr 8, 1985.
- Lauritzen J. I., Hoffman J. D., *J. Res. NBS* 1960, **64A**, 73.
- Frank F. C., Tosi M., *Proc. Royal Soc.* 1961, **A263**, 323.
- Lauritzen J. I., DiMarzio E. A., Passaglia E., *J. Chem. Phys.* 1966, **45**, 4444.
- Sadler D. M., *J. Polymer Sci. (Phys)* 1985, **23**, 1533.
- Sadler D. M., *Polymer Comm.* 1986, **27**, 140.
- Allegra G., *J. Chem. Phys.* 1977, **66**, 5453.
- DiMarzio A., Guttman C. M., *J. Appl. Phys.* 1982, **53**, 6581.
- Ziabicki A., *J. Chem. Phys.* 1976, **66**, 1638.
- Ziabicki A., Prace IPPT PAN nr 60, 1977.
- Ziabicki A. w: "Phase Transitions in Bulk Polymers", Europhysics Conference Abstracts, **2E**, 33—43 (1977).
- Ziabicki A. w: "Crystallization of Polymers" (red. Dosière M.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht-Londyn 1993, str. 463—474.