

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

ARKADIUSZ GRADYS

PRZEMIANY POLIMORFICZNE SUBSTANCJI
MAŁOCZĄSTECZKOWYCH I POLIMERÓW

PRACA DOKTORSKA

**Praca wykonana pod kierunkiem
Doc. dr hab. inż. Pawła Sajkiewicza
w Pracowni Fizyki Polimerów
Zakładu Teorii Ośrodków Ciągłych IPPT PAN**

WARSZAWA 2009

Podziękowania

Praca została zrealizowana przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu N N507 4443 33. Część badań zrealizowano w ramach projektów Programu COST „Structuring of Polymers”: COST-STSM-00656 (2004r), COST-STSM-P12-02428 (2006r), COST-STSM-P12-02976 (2007r.) Unii Europejskiej oraz projektu DESY HASYLAB (Niemcy) I-20070027EC.

Szczególne podziękowania składam mojemu opiekunowi i promotorowi doc. dr hab. inż. Pawłowi Sajkiewiczowi, za wsparcie, cenne uwagi i czas poświęcony na dyskusje. Równie serdeczne podziękowania chciałbym wyrazić za wsparcie i troskę mojej ukochanej Ancii oraz Rodzicom.

*Pracę dedykuję
mojej ukochanej córce Zuzi*

SPIS PUBLIKACJI

Sajkiewicz P., Di Lorenzo M. L., Gradys A., *Transient character of nucleation in isothermal crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)*, E-polymers, przyjęta do publikacji w 2009

Di Lorenzo M. L., Sajkiewicz P., Gradys A., La Pietra P., *Optimization of melting conditions for the analysis of crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate)*, E-polymers (2009) 027

Misztal-Faraj B., Sajkiewicz P., Savytsky H., Bonczyk O., Gradys A. Ziabicki A., *Following Phase Transitions by Depolarized Light Spectroscopy*, Polymer Testing, 28 (2009) 36-41

Gradys A., Sajkiewicz P., Adamovsky S., Minakov A., Schick C., *Crystallization of poly(vinylidene fluoride) during ultra-fast cooling*, Thermochemica Acta, 461 (2007) 153-157

Di Lorenzo ML, Sajkiewicz P, La Pietra P, Gradys A., *Irregularly shaped DSC exotherms in the analysis of polymer crystallization*, Polymer Bulletin, 57 (2006) 713-721

Sajkiewicz P., Hashimoto Y., Saijo K., Gradys A., *'Intermediate Phase' of Polyethylene as Elucidated by the WAXS. Analysis of Crystallization Kinetics*, Polymer, 46 (2005) 513-521.

Gradys A., Sajkiewicz P., Minakov A.A., Adamovsky S., Schick C., Hashimoto T., Saijo K., *Crystallization of polypropylene at various cooling rates*, Materials Science & Engineering A, v. 413-414 (2005) 442-446

Gradys A., Sajkiewicz P., *Phase transitions of sulfur in non-isothermal conditions*; Annals of the Polish Chemical Society (2004) v. 3 part 2, 788-791

SPIS TREŚCI

Wstęp	6
Przegląd literatury	7
I.1. Zjawisko polimorfizmu	7
I.2. Termodynamika substancji polimorficznych	8
I.3. Teoria przemian fazowych	12
I.4. Kinetyka przemian fazowych	20
I.4.1. Model Avramiego	21
I.4.2. Modyfikacje równania Avramiego	23
I.4.3. Model przemian polimorficznych Ziabickiego	27
I.5. Wybór i charakterystyka substancji polimorficznych	32
I.5.1. Siarka	32
I.5.2. Izotaktyczny polipropylen	35
I.5.3. Polifluorek winylidenu	36
Cel i zakres pracy	41
Część doświadczalna	43
III.1. Materiały	43
III.2. Techniki badawcze	43
III.2.1. Metody kalorymetryczne	43
III.2.1.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)	43
III.2.1.2. Ultraszybka kalorymetria	44
III.2.2. Szerokokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (WAXS)	47
III.2.3. Mikroskopia optyczna	47
III.2.4. Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)	48
III.2.5. Spektroskopia Ramana	48
III.3. Metodyka badań	49
III.4. Wyniki	52
III.4.1. Siarka	52
III.4.1.1. Badania wstępne	52
III.4.1.2. Przemiana siarki $\alpha \rightarrow \beta$	56
III.4.1.3. Przemiana siarki $\beta \rightarrow \alpha$	61
III.4.1.4. Krystalizacja siarki ze stopu	68
III.4.1.5. Kinetyka przemian fazowych siarki	73
III.4.2. Polipropylen izotaktyczny	90
III.4.3. Polifluorek winylidenu	110
III.4.3.1. Wyznaczenie wartości entalpii topnienia fazy β-PVDF	110
III.4.3.2. Krystalizacja ze stopu	124
III.4.4. Numeryczna symulacja polimorficznych przemian fazowych	140
Podsumowanie i wnioski	148
Spis rysunków	151
Literatura	156

Wstęp

Zjawisko polimorfizmu jest powszechne w wielu materiałach zarówno substancjach małowcząsteczkowych, metalach jak i polimerach. Z uwagi na różnice w budowie, odmiany polimorficzne charakteryzują się różnymi właściwościami. Jest to bardzo ważne z punktu widzenia praktycznego zastosowania. Z teoretycznego i praktycznego punktu widzenia, istotne są kwestie dotyczące zarówno warunków powstawania jak i mechanizmów przemian prowadzących do tworzenia różnych odmian polimorficznych. Wiedza z zakresu polimorfizmu, zarówno substancji małowcząsteczkowych jak i polimerów, ogranicza się zwykle do identyfikacji odmian polimorficznych oraz warunków ich powstawania. Mało natomiast wiadomo w kwestii mechanizmów oraz kinetyki przemian. Z uwagi na różnice w budowie, zarówno mechanizmy jak i kinetyka przemian substancji małowcząsteczkowych i polimerów mogą się różnić.

Praca miała charakter eksperymentalny, a wykonano ją koncentrując się na porównawczym zbadaniu mechanizmów i kinetyki przemian polimorficznych substancji małowcząsteczkowych i polimerów. Badania eksperymentalne uzupełniono symulacjami numerycznymi przy wykorzystaniu modelu polimorficznych przemian fazowych, opracowanego ostatnio przez Profesora Andrzeja Ziabickiego. Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu modelowych substancji takich jak siarka oraz izotaktyczny polipropylen, których odmiany polimorficzne są stosunkowo dobrze scharakteryzowane, a także polifluorek winylidenu. Badania przeprowadzono zarówno w warunkach izotermicznych jak i nieizotermicznych, przy wykorzystaniu różnych metod badawczych, takich jak skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), ultraszybka kalorymetria, dyfrakcja rentgenowska i mikroskopia optyczna.

Przegląd literatury

I.1. Zjawisko polimorfizmu

Wiele substancji znanych jest z tego, że, będąc w tym samym stanie skupienia, mogą występować, mówiąc ogólnie, w postaciach o odmiennej budowie. **Polimorfizmem (wielopostaciowością)** określa się zdolność substancji do występowania w wielu odmianach krystalograficznych, różniących się budową wewnętrzną. Zbliżonym terminem do polimorfizmu jest **alotropia**. Określa ona zdolność występowania pierwiastka chemicznego w kilku odmianach (w tym samym stanie skupienia), mających różne właściwości fizyczne i chemiczne [1]. Wydawać by się mogło, że **alotropia** jest szczególnym przypadkiem **polimorfizmu**, co zauważył już w 1912 roku W. Ostwald, proponując stosowanie wyłącznie terminu **polimorfizm**. Spotkało się to jednak z brakiem akceptacji, szczególnie przez UPAC i wśród chemików [2]. Obecnie w użyciu są obydwa terminy, i zdaniem autora nie bez przyczyny. Powyższe terminy nie są do końca równoważne, gdyż **alotropia** odnosi się do różnej budowy molekularnej lub struktury krystalicznej pierwiastków, oraz dotyczy wszystkich stanów skupienia. Przez **polimorfizm** zwykle rozumie się występowanie substancji w postaciach o odmiennej budowie struktury krystalicznej, a więc dotyczy głównie stanu stałego.

Przykładów **alotropii** oraz **polimorfizmu** jest bardzo wiele. **Odmiany alotropowe tlenu** - dwuatomowa cząsteczka O_2 i ozon O_3 , występują zarówno w stanie gazowym, ciekłym jak i stałym [2]. **Grafit i diament**, typowe **odmiany alotropowe węgla**, charakteryzują się strukturą kowalencyjną, w której atomy powiązane są silnymi zorientowanymi wiązaniami. Typowe właściwości kryształów kowalencyjnych o strukturze diamentu to wysoka temperatura topnienia, duża twardość i kruchość oraz brak przewodnictwa elektrycznego. Podobne właściwości do diamentu mają pierwiastki takie jak krzem, gal, cyna szara, oraz związki węglík krzemu i azotek aluminium. Charakterystyczna warstwowa budowa grafitu odznacza się występowaniem silnych wiązań kowalencyjnych w warstwach oraz dużo słabszych sił van der Waalsa pomiędzy warstwami. Powoduje to, iż grafit jest miękki i łatwo ścieralny oraz przewodzi prąd elektryczny, zachowując wysoką temperaturę topnienia [3].

W przypadku pierwiastków metalicznych, kryształy tworzą rdzenie atomowe związane silnymi bezkierunkowymi wiązaniami metalicznymi. Przestrzeń pomiędzy rdzeniami wypełniona jest gazem elektronowym. Metale oraz ich stopy z reguły mają wysokie temperatury topnienia, dużą wytrzymałość i twardość, a obecność gazu elektronowego

zapewnia przewodnictwo elektryczne. Przykładem **alotropii** wśród pierwiastków metalicznych jest żelazo, którego **odmianami alotropowymi** są ferryt (α -Fe) i austenit (γ -Fe).[3].

Interesująca jest budowa tzw. **kryształów cząsteczkowych**, w których cząsteczki zbudowane są z atomów związanych silnymi wiązaniami atomowymi, natomiast pomiędzy cząsteczkami tworzącymi strukturę krystaliczną działają dużo słabsze wiązania van der Waalsa. Substancje tworzące kryształy cząsteczkowe to z reguły pierwiastki niemetaliczne, często związki organiczne, rzadziej nieorganiczne. Struktury kryształów cząsteczkowych charakteryzują się na ogół niską twardością, znaczną kruchością oraz niskimi temperaturami topnienia. Za przykład mogą tu posłużyć pierwiastki **siarka, jod i selen**.

Szereg krystalizujących **polimerów** przejawia polimorfizm, np. **izotaktyczny polipropylen, polietylen, polifluorek winylidenu, syndiotaktyczny polistyren**. Kryształy polimerów, podobnie jak w przypadku kryształów cząsteczkowych substancji małowcząsteczkowych, charakteryzują się występowaniem zwykle sił van der Waalsa, czasem wiązań wodorowych i jonowych jako wiązań międzycząsteczkowych [4].

Polimorfizm odgrywa bardzo istotną rolę w praktycznych zastosowaniach. Odmiany polimorficzne z racji swojej odmiennej budowy wykazują - czasami skrajnie - odmienne właściwości (np. wspomniane wcześniej grafit i diament). Innym przykładem silnych różnic właściwości są odmiany alotropowe cyny. **Cyna biała (Sn_β)** ma charakter typowo metaliczny, podczas gdy **cyna szara (Sn_α)** o strukturze diamentu, charakteryzuje się wiązaniami atomowymi. Przemiana cyny białej w szarą jest powolna i wymaga dużego przechłodzenia względem równowagowej temperatury przemiany ($\text{Sn}_\beta \rightarrow \text{Sn}_\alpha = 13,2^\circ\text{C}$). W wyniku dużej zmiany objętości właściwej – 21,6% - może nastąpić rozpad litego metalu na proszek [3]. W metalurgii przykładem wykorzystania przemian polimorficznych mogą być procesy obróbki cieplnej stali (przemiana $\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma$) w celu uzyskania żądanych właściwości użytkowych wyrobów.

I.2. Termodynamika substancji polimorficznych

W termodynamice pojęcie fazy określa część układu o jednorodnym składzie chemicznym i jednorodnym stanie fizycznym, oraz o określonych właściwościach, stałych bądź zmieniających się w sposób ciągły w obrębie fazy, a zmieniających się skokowo na granicy faz. Klasyczna termodynamika opisuje w sposób makroskopowy stan dowolnego układu przy

użyciu molowych funkcji stanu: G - energii swobodnej Gibbsa, H - entalpii, S - entropii, U - energii wewnętrznej układu oraz parametrów stanu: p - ciśnienia, T - temperatury, V - objętości, zgodnie z równaniem:

$$G = H - T \cdot S = U - p \cdot V - T \cdot S \quad (1)$$

Dla układu fazowego w stanie równowagi termodynamicznej energia swobodna Gibbsa G przyjmuje minimum. Jest to związane z dążeniem układu do stanu o najniższej energii wewnętrznej U oraz największej entropii S .

Faza charakteryzująca się najniższą wartością energii swobodnej Gibbsa, G , jest fazą termodynamicznie stabilną. Energia swobodna Gibbsa G jest funkcją zależną od wielu parametrów: temperatury, ciśnienia, naprężenia, pól elektrycznego i magnetycznego itp. W warunkach zmiennego ciśnienia p i temperatury T :

$$\begin{aligned} G(p, T) &= H(p, T) - T \cdot S(p, T) \\ &= U(p, T) - p \cdot V - T \cdot S(p, T) \end{aligned} \quad (2)$$

Pochodna zupełna funkcji $G(p, T)$ ma postać

$$dG(p, T) = d[U(p, T) - p \cdot V - T \cdot S(p, T)] \quad (3)$$

Ponieważ energia wewnętrzna $U=U(V, S)$, więc

$$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right) dV + \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right) dS \quad (4)$$

Z definicji $\delta U / \delta V \equiv -p$ oraz $\delta U / \delta S \equiv T$, co daje

$$dU = -pdV + TdS \quad (5)$$

Po podstawieniu równania (5) do (3) i redukcjach, otrzymujemy

$$dG(p, T) = Vdp - SdT \quad (6)$$

a ponieważ

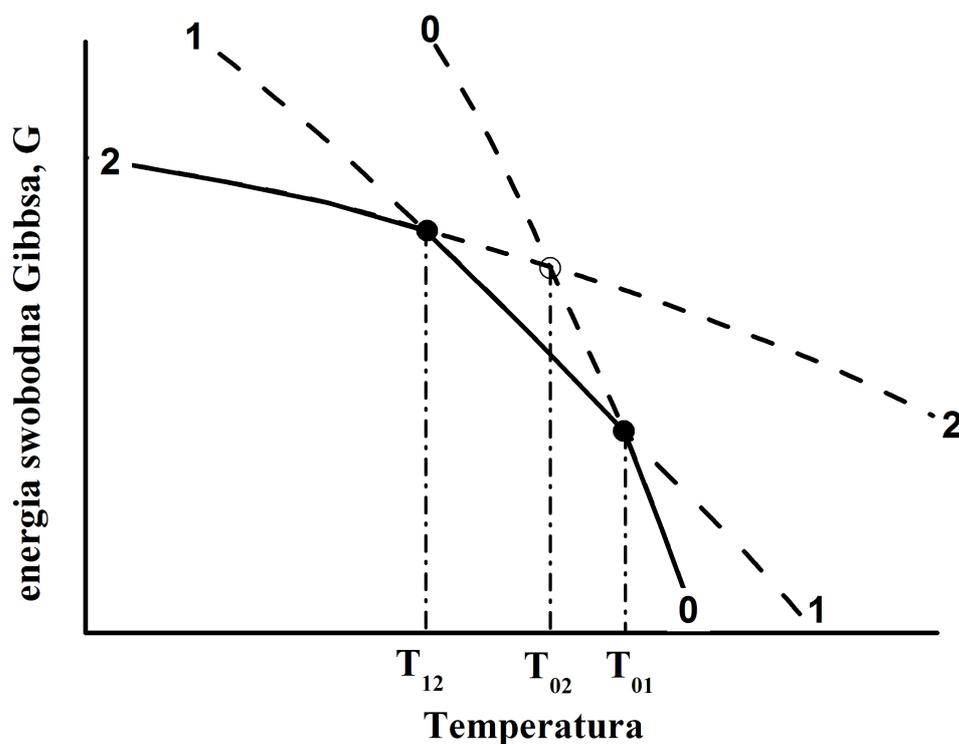
$$dG(p, T) = \left(\frac{\delta G}{\delta p} \right) dp + \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right) dT \quad (7)$$

to pochodne cząstkowe mają postać

$$\left(\frac{\delta G}{\delta p} \right)_T = V \quad \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_p = -S \quad (8)$$

Na schematach zależności energii swobodnej Gibbsa od temperatury (Rys. 1), punkt przecięcia funkcji $G=f(T)$ dwóch faz wyznaczają punkt przejścia fazowego w warunkach równowagi termodynamicznej tych faz. Jest to przejście fazowe pierwszego rzędu wg

klasyfikacji Ehrenfesta. Oznacza to, że w punkcie przejścia funkcja G zachowuje ciągłość, a zmiany skokowej doznają pierwsza i kolejne pochodne funkcji G . Jak widać ze wzorów (8), w przypadku przemiany fazowej pierwszego rzędu, zmiany skokowej doznają objętość V , w warunkach izotermicznych $T=\text{const}$, a entropia S w warunkach stałego ciśnienia $p=\text{const}$.



Rys. 1 Schemat fazowy zależności energii swobodnej Gibbsa, $G(T)$ dla układu trzech faz (0, 1, 2).

W przypadku przemiany fazowej drugiego rzędu ciągłość zachowuje zarówno funkcja G jak i jej pierwsza pochodna, czyli S , a nieciągłe są druga i kolejne jej pochodne:

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta p^2}\right)_T = \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T = -\kappa \cdot V \quad \left(\frac{\delta^2 G}{\delta T^2}\right)_p = \left(-\frac{\delta S}{\delta T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \quad (9)$$

gdzie κ to współczynnik ściśliwości w stałej temperaturze, a C_p – ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu.

W przypadku przemiany fazowej pierwszego rzędu w warunkach równowagi termodynamicznej faz „0” i „1”, w równowagowej temperaturze przemiany T_{01} wartości energii swobodnej, G , obu faz stają się sobie równe oraz następuje skokowa zmiana entalpii ΔH_{01} i entropii ΔS_{01} :

$$\begin{aligned}
G_0(T) &= H_0(T) - T \cdot S_0(T) \\
G_1(T) &= H_1(T) - T \cdot S_1(T) \\
\text{gdy } T &= T_{01} \\
G_{0,T_{01}} &= G_{1,T_{01}} \Rightarrow \Delta G_{01,T_{01}} = G_{1,T_{01}} - G_{0,T_{01}} = 0 \quad (10) \\
H_0 - T_{01} \cdot S_0 &= H_1 - T_{01} \cdot S_1 \\
T_{01} &= \frac{H_1 - H_0}{S_1 - S_0} = \frac{\Delta H_{01}}{\Delta S_{01}}
\end{aligned}$$

W przypadku, gdy przejście następuje z fazy o mniejszym stopniu uporządkowania do fazy o większym stopniu uporządkowania ($S_0 > S_1$), zmiana entropii oraz entalpii ma znak ujemny ($\Delta S_{01} = S_1 - S_0 < 0$, $\Delta H_{01} = H_1 - H_0 < 0$). Podczas takiej przemiany zostaje wydzielone ciepło, czyli przemiana ma charakter egzotermiczny. Typowym przykładem przemiany egzotermicznej jest krystalizacja z fazy ciekłej (amorficznej). Gdy przemiana następuje w odwrotnym kierunku, tzn. z fazy bardziej uporządkowanej do fazy o mniejszym stopniu uporządkowania, mamy do czynienia z przemianą z pochłanianiem ciepła, czyli przemianą endotermiczną. Typowym przykładem przemiany endotermicznej jest topnienie fazy krystalicznej. Ciepło wydzielone lub pochłonięte podczas przemiany pierwszego rzędu nazywane bywa również utajonym ciepłem przemiany. W trakcie przemian pierwszego rzędu zmianie skokowej ulega ponadto ciepło właściwe, C_p . Podczas przemian fazowych drugiego rzędu brak jest wymiany ciepła utajonego a entropia, S , zachowuje ciągłość, natomiast zmianie skokowej ulega ciepło właściwe, C_p . Z uwagi na fakt, iż obecna praca dotyczy przede wszystkim substancji polimerowych, nie sposób pominąć przemiany określanej jako zeszklenie. Zachodzi ona w temperaturze zeszklenia, T_g . Jest to przemiana quasi-drugiego rzędu, której doznaje przechłodzona nieuporządkowana (ciekła) faza amorficzna [5]. Zeszkleniu towarzyszy skokowa zmiana ciepła właściwego, C_p , przy zachowaniu ciągłości zależności entropii $S(T)$ i energii swobodnej Gibbsa $G(T)$ oraz wzroście $S(T)$ i $G(T)$ w stosunku do ciekłej fazy amorficznej. W trakcie przemiany w stan szklisty, aktualny stan uporządkowania fazy amorficznej ulega „zamrożeniu”. Mobilność molekularna fazy szklistej ograniczona jest (tak jak w przypadku ciał stałych krystalicznych) do ruchów drgających wokół ustalonych położeń; niemożliwe stają się ruchy translacyjne czy zmiany konformacji charakterystyczne dla ciekłej fazy amorficznej. W związku z powyższym zmianie ulega stan mechaniczny i sposób przenoszenia naprężeń. Fazę amorficzną ciekłą (powyżej T_g) charakteryzuje stan elastyczny, a fazę szklistą (poniżej T_g) stan sprężysty. Przemiana w stan szklisty jest charakterystyczna dla polimerów, gdyż substancje polimerowe są zawsze w pewnej części amorficzne. Wynika to ze specyfiki budowy cząsteczkowej polimerów (splątanie długich

łańcuchów, obecność rozgałęzień itp.), która silnie spowalnia kinetykę przemian, co limituje zdolność do pełnej krystalizacji (tworzenia struktur w pełni uporządkowanych).

I.3. Teoria przemian fazowych

Tematem niniejszego rozdziału będzie opis przebiegu przemian fazowych. Przemiany fazowe będące obiektem badań w niniejszej rozprawie, obejmują w szczególności: przemianę *ciecz* → *kryształ* (**krystalizacja**), *kryształ* → *kryształ* (**przemiana polimorficzna**) oraz *kryształ* → *ciecz* (**topnienie**). Mechanizmy przemian polimorficznych mogą być złożone i wymagać etapów pośrednich jak topnienie (*kryształ* → *ciecz* → *kryształ*). W przypadku krystalizacji oraz przemiany polimorficznej fazą docelową jest faza krystaliczna, co związane jest z utworzeniem struktury uporządkowanej. W przypadku topnienia struktura uporządkowana ulega rozpadowi. Ze względu na przeciwne mechanizmy powyższe przemiany mogą wykazywać pewne istotne różnice. Typowy mechanizm przemian fazowych polega na 1) utworzeniu stabilnych zarodków (nukleacja) oraz 2) ich wzroście. Tworzeniu struktury krystalicznej zwykle towarzyszy powstawanie pewnej ilości defektów. Niezależnie czy są to defekty punktowe, dyslokacje, powierzchnie kryształów, bądź też pory, defekty spełniają rolę stabilnych zarodków topnienia. Dlatego też, w przypadku topnienia przemiana może być traktowana jako specyficzny przypadek powyższego mechanizmu, tzn. z pominięciem nukleacji. Tworzenie zarodków nowej fazy krystalicznej wymaga mobilności elementów kinetycznych w fazie macierzystej. Skutkiem ruchliwości są fluktuacje, które powodują powstawanie zarodków nowej fazy. W przypadku przemiany *kryształ* → *kryształ* miejscami sprzyjającymi nukleacji nowej fazy są defekty struktury, z uwagi na podwyższoną energię swobodną. Aby zarodki stały się stabilne i nastąpił ich wzrost musi być przekroczona krytyczna bariera energetyczna ΔG^* związana z utworzeniem krytycznego zarodka o objętości v^* . Zachodzi to z reguły w warunkach pewnej odległości od równowagowej temperatury przemiany $\Delta T = T^0 - T$. Aby określić powyższe wielkości należy uwzględnić energię swobodną, związaną z utworzeniem powierzchni rozdziału faz pomiędzy zarodkiem nowej fazy „1” a fazą macierzystą „0”. Energia swobodna zarodka fazy „1” wynosi

$$G_1(v) = G_1(v = \infty) + \Sigma \sigma \cdot A \quad (11)$$

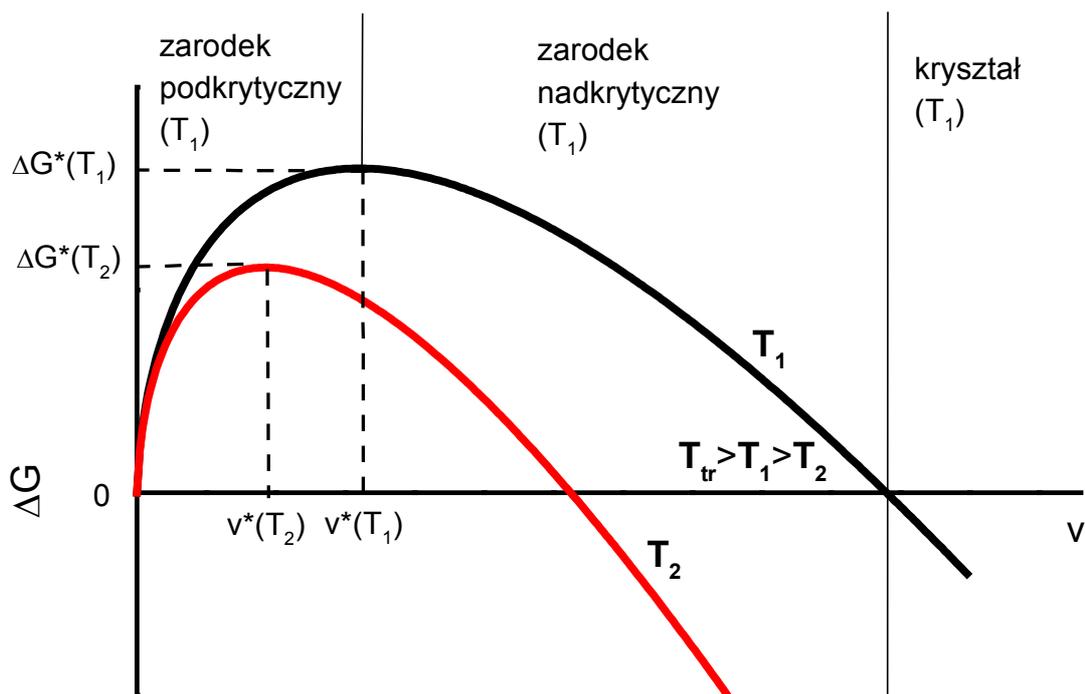
a zmiana energii swobodnej, w wyniku pojawienia się zarodka fazy „1”

$$\Delta G = G_1(v) - G_0 = v \cdot \Delta g \cdot \rho + \Sigma \sigma \cdot A \quad (12)$$

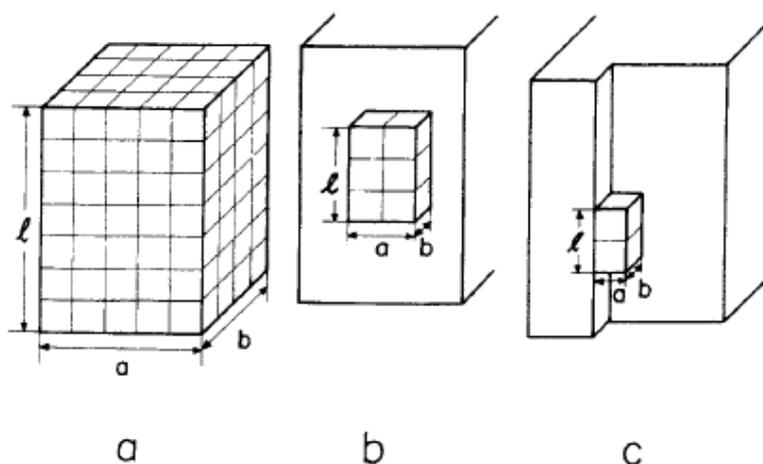
gdzie v – objętość kryształu, σ - napięcie powierzchni międzyfazowej, A – powierzchnia międzyfazowa, ρ – gęstość powstającej fazy, Δg - zmianą energii swobodnej w Jg^{-1} . $G_I(v=\infty)$ określa energię swobodną „dużego” kryształu, równoznaczną z G_I w równaniach (10). Jeżeli przemiana zachodzi w pobliżu równowagowej temperatury T^0 to można przyjąć, że

$$\begin{aligned} \Delta g &= \Delta h - T \cdot \Delta s = \Delta h \frac{\Delta T}{T^0} & \Delta T &= T^0 - T \\ & & \Delta s &= \frac{\Delta h}{T^0} \end{aligned} \quad (13)$$

gdzie Δh , Δs – to odpowiednio masowe zmiany entalpii i entropii przemiany. Jak widać ze wzoru (13), zmiana energii swobodnej Δg jest funkcją ΔT i jest siłą napędową przemiany, w warunkach, gdy $\Delta g < 0$. Przy krystalizacji, $\Delta h < 0$, wymagane jest przechłodzenie, $\Delta T > 0$, a przy topnieniu, $\Delta h > 0$, przegrzanie, $\Delta T < 0$. Wzór (12) pokazuje, że ujemna zmiana energii swobodnej $\Delta g < 0$ jest równoważona przez dodatni człon związany z energią powierzchniową. Skutkuje to tym, iż zmiana energii swobodnej związana z utworzeniem zarodka ΔG wykazuje maksimum przy wielkości krytycznej zarodka - v^* , po osiągnięciu którego dalszy wzrost zarodka jest energetycznie uzasadniony ($d\Delta G/dv < 0$). Powyższe związki ilustruje Rys. 2. Wielkość krytyczna zarodka v^* oraz odpowiadająca jej krytyczna zmiana energii swobodnej ΔG^* , zmniejszają się wraz ze wzrostem stopnia przechłodzenia (przegrzania) $|\Delta T|$, poprzez zmianę wartości Δg w objętościowym, pierwszym członie zależności $\Delta G(v)$ (równania (12) i (13)). Drugi człon równania (12), odpowiedzialny za udział energii powierzchniowej w wyrażeniu na energię swobodną tworzenia zarodków, może przyjmować różną postać, zależnie od warunków zarodkowania. W szczególności zależeć będzie od typu zarodkowania, geometrii (kształtu) zarodków, budowy elementów kinetycznych zdolnych do zarodkowania. Istnieje koncepcja zarodkowania wyróżniająca trzy typy zarodkowania: pierwotne, wtórne oraz trzeciorzędowe (Wunderlich [6]). Zarodkowanie pierwotne (Rys. 3a) polega na utworzeniu nowej powierzchni międzyfazowej równej całkowitej powierzchni zarodka. W przypadku zarodkowania wtórnego i trzeciorzędowego element kinetyczny przyłącza się do już istniejącej powierzchni, co oznacza konieczność utworzenia mniejszej nowej powierzchni międzyfazowej w stosunku do zarodkowania pierwotnego (Rys. 3). W efekcie, wymiary krytyczne oraz bariery energetyczne zarodkowania wtórnego (Rys. 3b) i trzeciorzędowego (Rys. 3c) są mniejsze niż dla zarodkowania pierwotnego (Rys. 3a).



Rys. 2 Schemat zależności zmiany energii swobodnej ΔG od objętości agregatu v , dla dwóch temperatur $T_1 > T_2$, niższych od równowagowej temperatury przemiany T^0 .



Rys. 3 Typy zarodkowania a) pierwotnego, b) wtórnego, c) trzeciorzędowego; rysunek zaczerpnięto z pracy Wunderlicha [6].

Wymiary krytyczne i bariery energetyczne oblicza się z warunku maksimum $d\Delta G/dv$, biorąc pod uwagę geometrię i typ zarodkowania. Wzory (14) i (15) przedstawiają wyrażenia na wartości krytyczne obliczone dla zarodków kulistych o promieniu r , oraz dla zarodków prostopadłościennych o wymiarach a, b, l (jak na Rys. 3a) dla zarodkowania pierwotnego.

$$r^* = -\frac{2\sigma T^0}{\rho\Delta h\Delta T} \quad ; \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3(T^0)^2}{3(\rho\Delta h\Delta T)^2} \quad (14)$$

$$a^* = -\frac{4\sigma_{bl}T^0}{\rho\Delta h\Delta T} \quad ; \quad b^* = -\frac{4\sigma_{al}T^0}{\rho\Delta h\Delta T} \quad ; \quad l^* = -\frac{4\sigma_{ab}T^0}{\rho\Delta h\Delta T} \quad ; \quad \Delta G^* = \frac{32\sigma_{ab}\sigma_{al}\sigma_{bl}(T^0)^2}{(\rho\Delta h\Delta T)^2} \quad (15)$$

gdzie σ_{ab} , σ_{bl} , σ_{al} to napięcia powierzchniowe na ścianach o bokach odpowiednio ab , bl , al .

W przypadku polimerów zwykle przyjmuje się kształt prostopadłościenny zarodków. W przypadku zarodkowania wtórnego na powierzchni al (Rys. 3b) zarodka o wymiarze $b=b_0$, będącego wymiarem elementu kinetycznego (cząsteczki)

$$\Delta G = \rho\Delta g \cdot alb_0 + 2ab_0\sigma_{ab} + 2lb_0\sigma_{bl}$$

$$a^* = -\frac{2\sigma_{bl}T^0}{\rho\Delta h\Delta T} \quad l^* = -\frac{2\sigma_{ab}T^0}{\rho\Delta h\Delta T} \quad \Delta G^* = \frac{4\sigma_{bl}\sigma_{ab}b_0T^0}{\rho\Delta h\Delta T} \quad (16)$$

a w przypadku zarodkowania trzeciorzędowego elementu kinetycznego o wymiarach a_0 i b_0 (Rys. 3c)

$$\Delta G = \rho\Delta g \cdot a_0b_0l + 2a_0b_0\sigma_{ab} \quad (17)$$

Z równania (18) wynika, że maksimum ΔG w zarodkowaniu trzeciorzędowym odpowiada najmniejszemu wymiarowi l , a wzrostowi wymiaru l towarzyszy spadek energii swobodnej. Przy $\Delta G=0$, zarodek staje się stabilny uzyskując wymiar

$$l^0 = -\frac{2\sigma_{ab}T^0}{\rho\Delta h\Delta T} \quad (18)$$

odpowiadający wymiarowi krytycznemu zarodka wtórnego (wzór (17)).

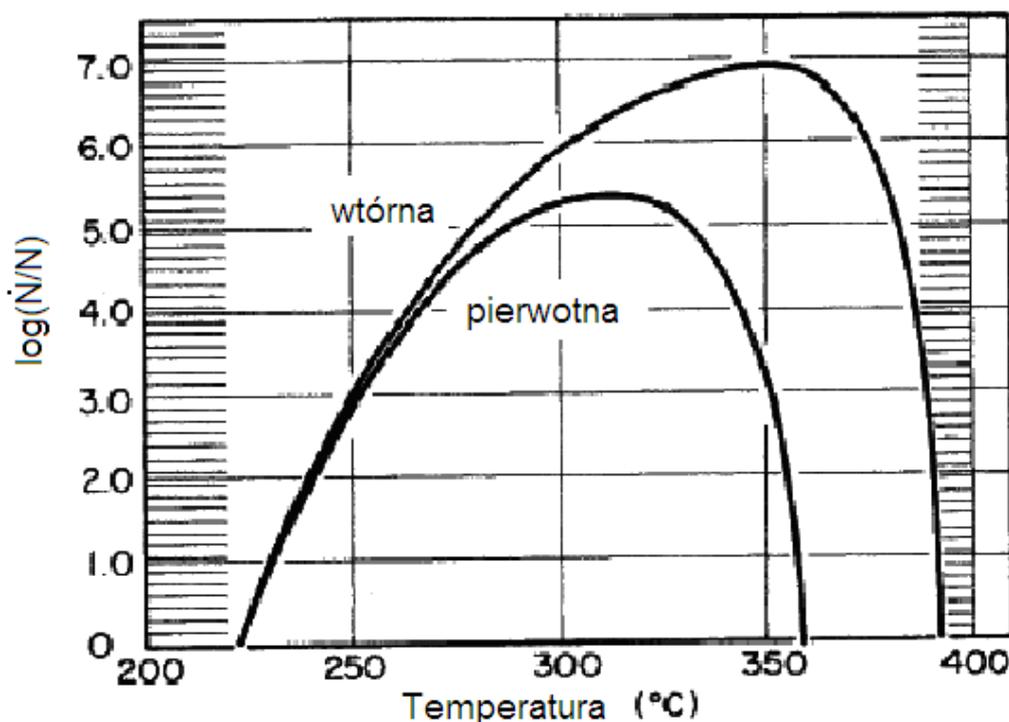
Jak widać z powyższych rozważań, wzrost przechłodzenia (przegrzania) $|\Delta T| = |T^0 - T|$ zmniejsza wymiary krytyczne oraz krytyczną barierę energetyczną zarodkowania. Oznacza to, że wraz z oddalaniem się od równowagowej temperatury przemiany T^0 , należy oczekiwać wzrostu szybkości zarodkowania. Końcowa zależność szybkości zarodkowania będzie dodatkowo od energii aktywacji transportu przez granicę międzyfazową E_D , która często bywa opisywana zależnością WLF [7]

$$\frac{E_D}{k_B T} = \frac{2.07 \cdot 10^3}{51.6 + T - T_g} \quad (19)$$

Dla wysokich temperatur E_D jest praktycznie stała i rośnie szybko przy zbliżaniu się do temperatury zeszklenia T_g . Zależność na szybkość nukleacji termicznej podali Turnbull i Fisher [8]

$$\dot{N}_{th} = \left(\frac{n_s k_B T}{h}\right) \exp(-\Delta G^*/k_B T) \exp(-E_D/k_B T) \quad (20)$$

gdzie n_s - liczba elementów kinetycznych w jednostkowej objętości fazy macierzystej, k_B - stała Boltzmann, h - stała Plancka. W przypadku przemiany zachodzącej w warunkach przechłodzenia ($T < T^0$), jak ma to miejsce np. przy krystalizacji ze stopu, zależności szybkości nukleacji pierwotnej i wtórnej od temperatury, przedstawia Rys. 4



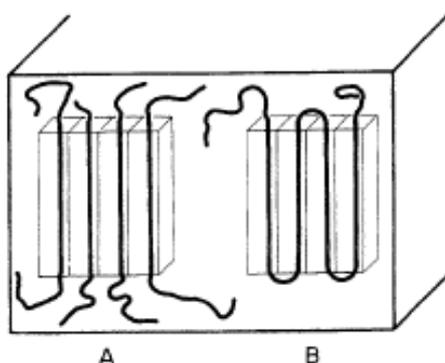
Rys. 4 Zależności szybkości nukleacji pierwotnej i wtórnej od temperatury. Szybkość nukleacji na sekundę; rysunek zaczerpnięto z pracy Wunderlicha [6].

Jak widać na Rys. 4 szybkość zarodkowania wykazuje maksimum. Wynika to z faktu, iż w wysokich temperaturach jest ona kontrolowana przez barierę potencjalną zarodkowania ΔG^* , a w niskich temperaturach przez energię aktywacji transportu E_D . W przypadku przemiany w warunkach $T > T^0$ zależności temperaturowe ΔG^* i E_D mają zgodny znak. W związku z tym temperaturowa zależność szybkości zarodkowania, w miarę oddalania się od temperatury T^0 , powinna wykazywać wzmocnienie bez efektu maksimum.

Rys. 4 pokazuje większą szybkość zarodkowania wtórnego niż pierwotnego. Należy więc oczekiwać zależności szybkości zarodkowania od obecności dodatkowej powierzchni. Zarodkowanie pierwotne w fazie macierzystej bez udziału powierzchni fizycznej nazywane jest **zarodkowaniem homogenicznym**. Zarodkowanie wtórne na powierzchni o tej samej budowie stanowi wzrost. Dodatkowo, gdy zarodkowanie wtórne zachodzi na powierzchni o

tej samej budowie i są to nie w pełni stopione kryształy bądź ich fragmenty stosuje się określenie **samozarodkowanie**. W przypadku, gdy zarodkowanie wtórne zachodzi na obcej powierzchni mamy do czynienia z **zarodkowaniem heterogenicznym**. Zarodkowanie heterogeniczne może następować na powierzchni wtrąceń obecnych w objętości jak i na powierzchni podłoża. Właściwości powierzchni wtrąceń heterogenicznych wywierają wpływ na przebieg zarodkowania oraz wzrostu kryształów nowej fazy. W przypadku krystalizacji substancji polimorficznych, dodatki mogą ponadto promować tworzenie kryształów wybranej fazy, czyli mieć działanie selektywne. Polimery typowo zawierają dużo różnorodnych wtrąceń, wprowadzanych celowo bądź nie, stąd proces zarodkowania w polimerach zwykle zdominowany jest przez zarodkowanie heterogeniczne.

Przyjrzymy się teraz na poziomie mikroskopowym, różnicom w procesie zarodkowania substancji małowcząsteczkowych i polimerów. Rozmiary cząsteczek substancji małowcząsteczkowych są z reguły dużo mniejsze od rozmiarów kryształów, a w trakcie wzrostu kryształu przyłączane są pojedyncze, niewielkie cząsteczki (elementy kinetyczne), zgodnie ze schematem Rys. 3. W przypadku substancji polimerowych, objętość makrocząsteczki może wynosić od 1-3 rzędów wielkości objętości zarodka pierwotnego [6]. Oznacza to, iż elementy kinetyczne, przyłączane do rosnącego kryształu, stanowią tylko część łańcucha polimerowego. Wyróżnia się dwa modele, przedstawione schematycznie na Rys. 5.



Rys. 5 Schemat przedstawiający budowę zarodków wtórnych makrocząsteczek typu a) postrzępionej miceli (ang. *fringed micelle*), b) pofalowanej lameli (ang. *folded chain*); rysunek zaczerpnięty z pracy Wunderlicha [6]

Struktura postrzępionej miceli (ang. *fringed micelle*) jest strukturą międzycząsteczkową. Stanowi ją wiązka łańcuchów, których znaczna część pozostaje w stanie amorficznym. W przypadku dużej masy cząsteczkowej polimeru, pojedyncze łańcuchy mogą wchodzić w skład kilku takich agregatów. Istotne jest również to, że łańcuchy wychodzące z *miceli* wprowadzają duże naprężenia, ograniczając wymiary i kształt agregatów, a także zwiększają

napięcie powierzchniowe na ścianie czołowej o σ_e' . Szacowane dodatkowe napięcie powierzchniowe na ścianie czołowej dla postrzępionej miceli polietylenu nukleującego w temperaturze 400 K wynosi $\sigma_e'=245 \text{ erg/cm}^2$ [6]. Spodziewane jest, że struktura postrzępionej miceli tworzyć się będzie w warunkach małej ruchliwości makrocząsteczek, a więc w niskich temperaturach, zbliżonych do temperatury zeszklenia. Struktura pofałdowanej lameli (Rys. 5b) mogłaby się tworzyć w warunkach dużej ruchliwości umożliwiającej zmiany konformacji segmentów makrocząsteczek. Szczególnie sprzyjającymi warunkami dla tworzenia powyższej struktury będzie krystalizacja z rozcieńczonego roztworu. W przypadku pofałdowanej lameli liczba nieuporządkowanych zakończeń łańcucha wychodzących z lameli jest nieznacząca. W związku z tym wkład dodatkowego napięcia powierzchniowego σ_e' jest niewielki. W przypadku regularnego pofałdowania lameli, σ_e' można zaniedbać, a napięcie na powierzchni czołowej σ_e dla polietylenu oszacowano na 60-100 erg/cm^2 . Napięcie powierzchniowe na powierzchni czołowej σ_e jest większe niż napięcie na ścianie bocznej σ_s , które dla typowych polimerów mieści się w granicach 5-15 erg/cm^2 , o wkład związany ze zmianą konformacji łańcucha potrzebną do utworzenia sfałdowania oraz o naprężenie związane z zachowaniem płaszczyzn krystalograficznych ((110) i (200) dla polietylenu [6]. Przedstawione powyżej mechanizmy tworzenia struktur krystalicznych w polimerach stanowią opis modelowy. W rzeczywistych procesach krystalizacji polimerów można się spodziewać mechanizmu mieszanego. W warunkach krystalizacji ze stopu najbardziej prawdopodobne jest otrzymanie kryształów sfałdowanych z udziałem struktur postrzępionej miceli, zależnie od warunków.

Poświęćmy teraz nieco uwagi przemianie topnienia fazy krystalicznej. Jak już wcześniej wspomniano topnienie oznacza rozpad porządku, a zarodkami inicjującymi topnienie są defekty struktury uporządkowanej. W przypadku substancji małowcząsteczkowych, głównymi defektami struktury krystalicznej są powierzchnie ziaren, i w tych właśnie lokalizacjach obserwuje się początek procesu topnienia. Topnienie jest przemianą o wiele szybszą niż krystalizacja, a w praktyce eksperymentalnej kryształy substancji małowcząsteczkowych zwykle zaczynają się topić blisko warunków równowagi termodynamicznej. W związku z tym, topnienie rzadko obserwuje się w warunkach przegrzania. Z tego względu, w literaturze, przebiegowi topnienia poświęcono mniej uwagi niż przebiegowi krystalizacji [6].

Przemiana topnienia prowadzi do wzrostu entropii, związanym z uzyskaniem stanu o większym nieporządku. Przykładowo, zmiana entropii topnienia prostych ciał stałych, tworzących jednoatomowe ciecze wynosi $\Delta S_m = 7-14 \text{ J/Kmol}$ (*reguła Richard'a*, 1897 [9]), i jest dużo mniejsza w porównaniu do zmiany entropii parowania, która dla prostych cieczy

wynosi około 90 J/Kmol (*reguła Trouton'a*, 1897, [9]). Porównanie zmian entropii topnienia wielu substancji pozwoliło wyciągnąć wniosek, że na entropię topnienia składają się trzy mechanizmy „zaniku uporządkowania”, związanych z: przemieszczeniem (ang. *positional disordering*), zmianą orientacji (ang. *orientational disordering*) oraz zmianą konformacji (ang. *conformational disordering*)

$$\Delta S_m = \Delta S_{pos} + \Delta S_{ord} + \Delta S_{conf} \quad (21)$$

W przypadku substancji małowcząsteczkowych o symetrycznej budowie (sferycznej) cząsteczek, entropia topnienia związana jest wyłącznie z przemieszczeniem, i odpowiada wartości 7-14 J/Kmol. Gdy wziąć pod uwagę substancje małowcząsteczkowe o złożonej (niesferycznej) budowie okazuje się, że entropia topnienia wynosi znacznie więcej - kilkadziesiąt J/Kmol, powiększona o dodatkowy wkład mechanizmu związanego ze zniszczeniem orientacji. W przypadku substancji polimerowych, ze względu na duże rozmiary giętkich makrocząsteczek, dwa pierwsze mechanizmy w równaniu (22) nie obowiązują a istotny jest mechanizm konformacyjny. Entropia topnienia polimerów w przeliczeniu na mol atomów węgla w łańcuchu głównym odpowiada *regule Richard'a*. Związek pomiędzy entropią, entalpią i temperaturą topnienia

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (22)$$

wskazuje, że wysoką temperaturą topnienia kryształów będą charakteryzowały się substancje o dużej entalpii topnienia (ΔH_m - silne wiązania między elementami kinetycznymi), bądź o małej entropii topnienia, ΔS_m . W przypadku cząsteczek polimerowych obniżenie entropii konformacyjnej można osiągnąć poprzez usztywnienie łańcucha makrocząsteczki.

Kryształy substancji małowcząsteczkowych topią się zwykle w temperaturze bliskiej temperaturze równowagowej. W przypadku bardzo dużych kryształów i powolnej kinetyki możliwe jest przegrzanie kryształu i obserwacja procesu topnienia w temperaturze powyżej równowagowej temperatury topnienia kryształu. W przypadku substancji polimerowych, kryształy zwykle są nierównowagowe i mają niewielkie wymiary, zbliżone do wymiarów krytycznych. W związku z powyższym topnienie kryształów polimerowych obserwuje się zwykle w temperaturach dużo niższych od równowagowej temperatury topnienia, zależnych od warunków (temperatury) powstawania kryształów. Sytuację dodatkowo komplikuje skłonność nierównowagowych małych kryształów polimerowych do rekrytalizacji w trakcie ogrzewania. Skutkuje to zwykle szerokim zakresem temperatury dla procesu topnienia kryształów polimerowych. W szczególnych przypadkach możliwe jest wykształcenie dużych

blisko-równowagowych kryształów polimerowych, w których makrocząsteczki są wyprostowane (ang. *extended-chain crystals*). Takie kryształy charakteryzują się wyraźnym, wąskim zakresem topnienia a obserwowana temperatura topnienia zbliża się do równowagowej temperatury topnienia (możliwe jest także przegrzanie kryształów). Należy zaznaczyć, iż otrzymanie dużych równowagowych kryształów bywa możliwe tylko w nielicznych przypadkach (np. polietylen).

Równowagowa temperatura topnienia T_m oraz entalpia topnienia ΔH_m są niezwykle istotnymi parametrami z punktu widzenia przemian fazowych. Jak widać z powyższych rozważań, w przypadku polimerów, istnieją poważne trudności w wyznaczaniu powyższych parametrów. Wykorzystuje się szereg metod eksperymentalnych wyznaczania wartości T_m i ΔH_m , wśród których warto zwrócić uwagę na zależność Thomsona-Gibbsa, wiążącą temperaturę topnienia T z wielkością kryształu l

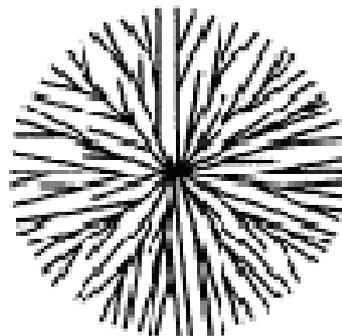
$$T = T_m \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l \cdot \Delta h_m \cdot \rho} \right) \quad (23)$$

Powyższa zależność zakłada min. duże wymiary powierzchni czołowych kryształu, charakteryzowanych przez σ_e , oraz pomija powierzchnie boczne. Metoda ta oceniana jest jako jedna z najdokładniejszych, lecz wymaga niezależnego wyznaczenia grubości kryształu l . Jeszcze trudniejsze bywa wyznaczenie entalpii topnienia. W konsekwencji, w przypadku substancji polimerowych, charakteryzujących się nierównowagowym przebiegiem przemian fazowych, często istnieją poważne braki bądź niepewność co do wartości parametrów termodynamicznych faz. Sytuacja jest jeszcze bardziej złożona w przypadku polimerów wykazujących polimorfizm.

I.4. Kinetyka przemian fazowych

W poprzednim rozdziale omówiony został pierwszy etap przemian fazowych - zarodkowanie. Drugim etapem jest wzrost kryształów, który może być traktowany jako zarodkowanie na powierzchni. W przypadku substancji małowcząsteczkowych, w chwili całkowitego wypełnienia objętości, próbka charakteryzuje się strukturą polikrystaliczną a końcowy stopień krystaliczności wynosi 1. W przypadku substancji polimerowych, typowo obserwuje się pojawianie się i wzrost sferycznych obiektów zwanych sferolitami. Sferolity

stanowią strukturę nadkrystaliczną; zbudowane są z dużej liczby małych kryształów oraz obszarów amorficznych. W środku sferolitu znajduje się zarodek pierwotny a wzrastające kryształy rozchodzą się radialnie, ulegając rozgałęzieniu (Rys. 6). W przypadku krystalizacji sferolitycznej polimerów, nawet po wypełnieniu sferolitami całej objętości próbki, ułamek fazy krystalicznej jest mniejszy niż 1 i zależy od warunków procesu. W związku z powyższym, w przypadku polimerów, w odróżnieniu od substancji małowcząsteczkowych, wyznacza się *stopień krystaliczności*, X_C .



Rys. 6 Schemat struktury sferolitu; rysunek zaczerpnięto z [10].

I.4.1. Model Avramiego

Szybkość przemiany zależy od szybkości zarodkowania oraz szybkości wzrostu kryształów. Do wyznaczania szybkości przemiany służy szeroko stosowany model kinetyczny opracowany w latach 30 i 40 XX w. niezależnie przez Kołomogorowa [11], Avramiego [12], Johnsona i Mehla [13] oraz Evansa [14]. U podstaw modelu spoczywa analiza procesu pojawiania się i wzrostu obiektów geometrycznych w określonej przestrzeni, przyrównywana często obrazowo do efektu kropeł deszczu uderzającego w gładką powierzchnię i wywołujących radialne rozprzestrzenianie się kręgów. Wyjściowym punktem modelu Avramiego jest rozkład Poissona określający prawdopodobieństwo P_k spotkania w dowolnym losowym punkcie k razy rosnących w czasie t obiektów

$$P_k(t) = \frac{e^{-E(t)} E(t)^k}{k!} \quad (24)$$

gdzie $E(t)$ jest średnią (wartością oczekiwaną) liczbą obiektów w każdym punkcie przestrzeni w chwili t . Prawdopodobieństwo, że punkt nie zostanie pokryty przez żaden obiekt, czyli $k=0$, wynosi

$$P_0(t) = e^{-E(t)} \quad (25)$$

określając objętościowy ułamek fazy wyjściowej (amorficznej, w przypadku krystalizacji). Objętościowy ułamek fazy docelowej (krystalicznej) określa wyrażenie

$$v^x(t) = 1 - \exp(-E(t)) \quad (26)$$

W przypadku, gdy proces zarodkowania ma charakter sporadyczny z szybkością zarodkowania $\dot{N}(s)$ w chwili s , a szybkość wzrostu liniowego kryształów w kierunku i wynosi \dot{R}_i , wartość oczekiwana $E(t)$, przyjmuje postać:

$$E(t) = C \int_0^t \dot{N}(s) ds \left[\prod_i \int_s^t \dot{R}_i(z) dz \right] \quad (27)$$

Dla zarodkowania predeterminowanego

$$E(t) = CN_0 \left[\prod_i \int_s^t \dot{R}_i(z) dz \right] \quad (28)$$

gdzie C – czynnik geometryczny zależny od kształtu rosnącego obiektu, N_0 – liczba zarodków predeterminowanych.

W przypadku procesu w stałej temperaturze, przyjmuje się zwykle niezależne od czasu wartości szybkości zarodkowania oraz szybkości wzrostu jednakowej w każdym kierunku m , co prowadzi do wyrażenia:

$$E(t) = \frac{C}{m+1} \dot{R}^m \dot{N} t^{m+1} \quad (29)$$

dla zarodkowania sporadycznego oraz:

$$E(t) = C \dot{R}^m N_0 t^m \quad (30)$$

dla zarodkowania predeterminowanego.

W badaniach eksperymentalnych do wyznaczania szybkości przemiany w warunkach izotermicznych często wykorzystuje się równanie Avramiego w postaci ogólnej:

$$X(t) = 1 - \exp[-(k \cdot t)^n] \quad (31)$$

gdzie

$$k = \sqrt[n]{\frac{C}{m+1} \dot{R}^m \dot{N}} \quad ; \quad n = m + 1 \quad (32)$$

dla zarodkowania sporadycznego, a:

$$k = \sqrt[n]{C \dot{R}^m N_0} \quad ; \quad n = m \quad (33)$$

dla zarodkowania predeterminowanego. $X(t)$ - ułamek fazy docelowej (krystalicznej), k - stała szybkości przemiany, zależna od szybkości zarodkowania i wzrostu, n - wykładnik, związany

z geometrią wzrostu i mechanizmem zarodkowania. Wykładnik n w założeniu powinien przyjmować wartości całkowite, i tak np. dla wzrostu trójwymiarowego i zarodkowania sporadycznego $n=3+1$. W sytuacji, gdy przemiana polega wyłącznie na wzroście trójwymiarowym, obecnych w chwili $t=0$ zarodków (zarodkowanie predeterminowane), $n=3$. Modyfikacja równania Avramiego uwzględniająca czas indukcji t_{ind} , związany z opóźnieniem początku przemiany, przyjmuje postać:

$$X(t) = 1 - \exp[-(k \cdot (t - t_{ind}))^n] \quad (34)$$

Z uwagi na wyjątkowość przebiegu krystalizacji polimerów wprowadzono szereg modyfikacji równania Avramiego. Ze względu na fakt, iż polimery nie krystalizują w pełni, stosuje się względny stopień krystaliczności, będący stosunkiem aktualnej wartości krystaliczności do końcowego stopnia krystaliczności. Stosowanie równania Avramiego w analizie kinetyki krystalizacji izotermicznej zakłada stacjonarność procesu, tzn. niezależność od czasu parametrów k i n , a tym samym szybkości zarodkowania i wzrostu. Do wyznaczenia powyższych wielkości stosuje się podwójnie zlogarytmowaną postać równania (35), w postaci

$$\log(-\ln(1 - X(t))) = \log k + n \log(t - t_{ind}) \quad (35)$$

wyznaczając wartości n i k odpowiednio z nachylenia i odciętej wykresu we współrzędnych $\log(-\ln(1-X(t)))$ od $\log(t-t_{ind})$. W rzeczywistości kształt takich zależności rzadko ma postać liniową, szczególnie na początku i końcu procesu. Powyższą nieliniowość obserwowano dla izotermicznej krystalizacji zdeformowanej miedzi [15] jak i w szeregu prac dotyczących krystalizacji polimerów np. [16, 17, 18] Przyczyn nieliniowości w stadiach końcowych krystalizacji izotermicznej polimerów zwykle doszukuje się w krystalizacji wtórnej wewnątrz sferolitów. Zastosowanie równania Avramiego, wzory (32 – 36), w analizie eksperymentalnej kinetyki przemian izotermicznych prowadzi do wyznaczenia temperaturowej zależności $k=k(T)$ oraz określenia typu mechanizmu zarodkowania i geometrii wzrostu określonej przez wykładnik n .

1.4.2. Modyfikacje równania Avramiego

Równanie Avramiego (35) stanowi punkt wyjściowy modeli uwzględniających dodatkowe czynniki wpływające na kinetykę przemian. Dla przemian prowadzonych w warunkach nieizotermicznych, zmienną czasową zastępuje się temperaturą zależną od czasu

$$T = T(t)$$

$$\frac{dT}{dt} = \dot{T} \quad (36)$$

Modyfikacje równania Avramiego dla procesów nieizotermicznych wprowadzają często dużo uproszczeń. Jednym z uproszczeń jest założenie izokinetyczności, czyli proporcjonalności szybkości zarodkowania i wzrostu, Ziabicki [19], Nakamura i wsp. [20], które jak widać z porównania szybkości zarodkowania pierwotnego i wtórnego Rys. 4, nie jest spełniona. Dodatkowo traktując proces nieizotermiczny jako złożenie procesów izotermicznych, w którym stacjonarna szybkość zarodkowania i wzrostu zależy od czasu tylko poprzez zmienną temperaturę, to przy stałej szybkości zmian temperatury:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\left[\frac{1}{\dot{T}} \int_{T_0}^T k(T'(t)) dT'\right]^n\right) \quad (37)$$

Powyższy wzór zgodny jest z popularnym modelem Ozawy [21], w którym

$$\left[\int_{T_0}^T k(T'(t)) dT'\right]^n = \kappa(T(t)) \quad (38)$$

$\kappa(T(t))$ jest tzw. funkcją chłodzenia. Model Ozawy jest często stosowany w przypadku procesów nieizotermicznych, gdyż pozwala on w dość prosty sposób wyznaczyć parametry kinetyczne:

$$\log[-\ln(1 - X(T(t)))] = \log \kappa(T(t)) - n \log \dot{T} \quad (39)$$

O ile zależność $\log[-\ln(1 - X(T(t)))]$ od $\log \dot{T}$ jest liniowa, to dla ustalonej temperatury, można wyznaczyć wykładnik n z nachylenia a $\kappa(T(t))$ z odciętej wykresu, i dalej zależność temperaturę szybkości przemiany $k(T)$ ze wzoru (39).

W wielu pracach eksperymentalnych stwierdza się niestosowalność modeli stacjonarnych i izokinetycznych do opisu kinetyki izotermicznej oraz nieizotermicznej polimerów. Jako przyczyny wskazuje się istotne znaczenie efektów czasowych w kinetyce przemian polimerów. Modelem uwzględniającym efekty czasowe jest model zaproponowany przez Ziabickiego [22, 23]. Powyższy model uwzględnia zarówno efekty relaksacyjne w procesie zarodkowania termicznego jak i zarodkowanie atermiczne. W procesie zarodkowania termicznego, opóźnienie w dochodzeniu aktualnej szybkości przemiany k_{th} do szybkości stacjonarnej k_{st} , osiąganej przy długich czasach, charakteryzowane jest przez czas relaksacji τ , zgodnie z zależnością

$$\frac{dk_{th}}{dt} = \frac{k_{st}[T(t)] - k_{th}[t, T(t)]}{\tau[T(t)]} \quad (40)$$

Opóźnienie to wynika z nienadążania zmian rozkładu wielkości agregatów za zmianami warunków zewnętrznych. Długie czasy relaksacji sprzyjają także zachodzeniu zarodkowania atermicznego. Mechanizm atermiczny związany jest ze zmianą kryterium stabilności agregatów w wyniku zmieniających się warunków zewnętrznych. Sytuację ilustruje Rys. 2, pokazując, że agregaty o wymiarach $v^*(T_2) < v < v^*(T_1)$, będąc podkrytycznymi w temperaturze T_1 mogą stać się ponadkrytycznymi (stabilnymi) bez zmiany ich wielkości, lecz tylko wskutek spadku temperatury do T_2 . Do atermicznego mechanizmu zarodkowania odnosi się parametr B_{ath} . Rozwiązanie równania (41) z uwzględnieniem efektów atermicznych prowadzi do zależności, która dla warunków nieizotermicznych przyjmuje postać:

$$k(t) = \left[k_0 e^{-\xi} + e^{-\xi} \int_0^{\xi} e^{\xi'} k_{st}(\xi') d\xi' \right] \left[1 - B_{ath} \dot{T} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (41)$$

gdzie k_0 jest szybkością początkową a ξ zredukowaną zmienną czasową związaną z czasem relaksacji

$$\xi(t) = \int_0^t \frac{dt'}{\tau[T(t')]} \quad (42)$$

która w warunkach nieizotermicznych przyjmuje postać

$$\xi[T(t)] = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \quad (43)$$

Aby opisać kinetykę przemiany w oparciu o powyższy model Ziabickiego należy wyznaczyć trzy charakterystyki materiałowe: szybkość stacjonarną $k_{st}(T)$

$$k_{st}(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} k(T, t) \quad (44)$$

czas relaksacji zarodkowania termicznego τ

$$[\tau(T)]^{-1} = \frac{d \ln[k_{st}(T) - k(T, t)]}{dt} \quad (45)$$

oraz parametr B_{ath} związany z mechanizmem atermicznym. Sposób analizowania kinetyki zaproponowany przez Ziabickiego wykorzystuje rozwinięcie szybkości przemiany k w szereg. Przy założeniu $k_0=0$ szybkość przemiany w mechanizmie termicznym ma postać

$$\begin{aligned}
 k_{th}[T(t), t] &= k_{st}[T(t)] \left[1 + A_1 \dot{T} + A_2 \dot{T}^2 + A_3 \dot{T}^3 + \dots \right] \\
 A_1 &= -\tau (\partial \ln k_{st} / \partial T) \\
 A_2 &= \tau^2 \left[\frac{1}{k_{st}} (\partial^2 k_{st} / \partial T^2) + (\partial \ln k_{st} / \partial T) (\partial \ln \tau / \partial T) \right] \\
 A_3 &= -\tau^3 \left[\frac{1}{k_{st}} (\partial^3 k_{st} / \partial T^3) + \frac{3}{k_{st}} (\partial^2 k_{st} / \partial T^2) (\partial \ln \tau / \partial T) + (\partial \ln k_{st} / \partial T) \left[(\partial^2 \ln \tau / \partial T^2) + 2(\partial \ln \tau / \partial T)^2 \right] \right]
 \end{aligned} \tag{46}$$

Rozwinięcie w szereg członu atermicznego w równaniu (42) przyjmuje postać

$$\begin{aligned}
 \left[1 - B_{ath} \dot{T} \right]^{1/n} &= 1 + B_1 \dot{T} + B_2 \dot{T}^2 + B_3 \dot{T}^3 + \dots \\
 B_1 &= -B_{ath} / n \\
 B_2 &= (1 - n) B_{ath}^2 / n^2 \\
 B_3 &= (1 - n)(1 - 2n) B_{ath}^3 / n^3
 \end{aligned} \tag{47}$$

Rozwinięcie w szereg całkowitej szybkości przemiany nieizotermicznej wyraża wzór

$$\begin{aligned}
 k[T(t), t] &= k_{st}[T(t), t] \left[1 - B_{ath} \dot{T} \right] \\
 &= k_{st}[T(t), t] \left[1 + (A_1 + B_1) \dot{T} + (A_2 + B_2 + A_1 B_1) \dot{T}^2 + (\dots) \dot{T}^3 + \dots \right]
 \end{aligned} \tag{48}$$

Analizę kinetyki przemiany w oparciu o powyższy model Ziabickiego, uwzględniający efekty relaksacyjne, przeprowadza się wykorzystując nieliniową miarę stopnia przemiany P , która dla warunków izotermicznych wyraża się wzorem:

$$P(t) = [-\ln[1 - X(t)]]^{1/n} = \int_0^t k(T, t') dt' \tag{49}$$

Dla warunków nieizotermicznych, zależność na nieliniową krystaliczność:

$$P(T, \dot{T}) = \left[-\ln[1 - X(T, \dot{T})] \right]^{1/n} = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T_0}^T k(T', \dot{T}) dT' \tag{50}$$

można wykorzystać do wyznaczenia poszczególnych parametrów modelu. Z odciętej zależności $(-P \cdot \dot{T})$ od (\dot{T}) dla różnych temperatur, otrzymuje się całkę ze stacjonarnej szybkości przemiany. Szybkość k_{st} wyznacza się przez pochodną odciętej względem końcowej temperatury:

$$k_{st}(T) = -\frac{d}{dT} \lim_{\dot{T} \rightarrow 0} (-P \cdot \dot{T}) \tag{51}$$

Początkowe nachylenie wykresu $(-P \cdot \dot{T})$ od (\dot{T}) jest określone przez sumę efektów relaksacyjnych i atermicznych:

$$A_1(T) + B_1(T) = \frac{1}{k_{st}(T)} \frac{d}{dT} \left[\lim_{\dot{T} \rightarrow 0} \frac{d(-P \cdot \dot{T})}{d(-\dot{T})} \right] \quad (52)$$

Można też zastosować alternatywną metodę analizy. Polega ona na wyznaczeniu temperaturowych zależności szybkości krystalizacji $k(T)$ dla ustalonych szybkości zmiany temperatury \dot{T} :

$$k(T, \dot{T}) = \frac{d(P \cdot \dot{T})}{dT} \quad (53)$$

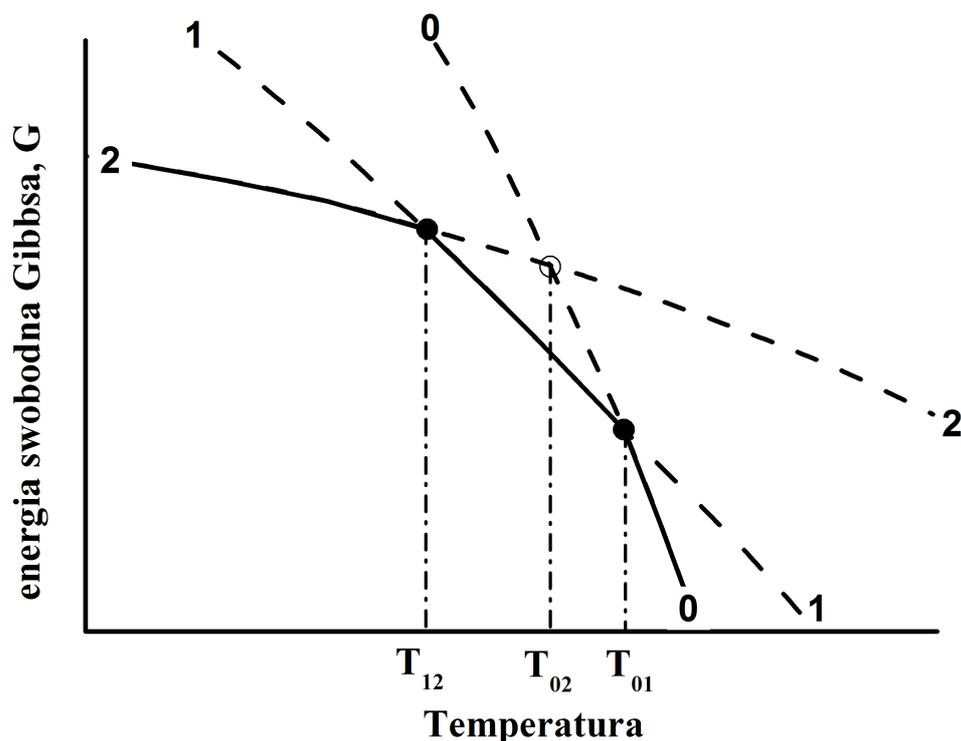
Wyznaczone w ten sposób zależności $k(T)$ aproksymuje się funkcją analityczną. Ekstrapolacja parametrów funkcji analitycznej do zerowej szybkości zmiany temperatury $\dot{T}=0$, prowadzi do wyznaczenia zależności $k_{st}(T)$. Sumę efektów czasowych (A_1+B_1) określa się z zależności

$$A_1(T) + B_1(T) = \frac{k(T, t) - k_{st}(T)}{\dot{T} \cdot k_{st}(T)} \quad (54)$$

Metoda ta została zastosowana w pracy [24].

I.4.3. Model przemian polimorficznych Ziabickiego

Ostatnio opracowany model Ziabickiego opisuje kinetykę przemian fazowych substancji wykazujących polimorfizm [25]. Model stanowi rozszerzenie modelu probabilistycznego Avramiego [12], Kołomogorowa [11], Johnsona i Mehla [13], Evansa [14], poprzez uwzględnienie wielowymiarowych rozkładów Poissona. W przypadku substancji polimorficznej, która może występować w trzech fazach: ciekłej (amorficznej) „0”, i dwóch formach krystalicznych „1” i „2”, możliwe są trzy przejścia fazowe: „0” \leftrightarrow „1”, „0” \leftrightarrow „2” i „1” \leftrightarrow „2”. Przykładowe zależności $G(T)$ w układzie trzech faz pokazano na Rys. 7.



Rys. 7 Schemat fazowy dla substancji mogącej występować w trzech fazach.

W zakresie temperatur $T < T_{12}$ istnieje następujący porządek stabilności faz „2” > „1” > „0”, gdzie znak „>” oznacza „bardziej stabilna niż”. Porządek ten określony jest przez wartości energii swobodnej Gibbsa ($G_0 > G_1 > G_2$). W warunkach tych, faza „0” jest fazą najmniej stabilną, faza „2” stabilną a faza „1” fazą o pośredniej stabilności termodynamicznej. W sytuacji, gdy fazą wyjściową jest faza „0”, możliwe są przemiany „0” → „1”, „0” → „2” i „1” → „2”. Przyjmując ogólnie fazę i jako wyjściową najmniej stabilną, fazę j przejściową o pośredniej stabilności oraz fazę k jako termodynamicznie stabilną fazę docelową, rozpatrzmy przemiany $i \rightarrow j$, $i \rightarrow k$ oraz $j \rightarrow k$. Mamy wtedy do czynienia z *przemianami jednoczesnymi* $i \rightarrow j$ i $i \rightarrow k$ oraz *przemianami o charakterze łańcuchowym* $i \rightarrow j$ i $j \rightarrow k$. Przemiany jednoczesne wymagają zastosowania dwuwymiarowego rozkładu Poissona, określającego prawdopodobieństwo przecięcia w dowolnym punkcie fazy macierzystej i , k_j i k_k razy rosnących obiektów faz j i k [25]:

$$P^2(k_j, k_k) = P^2(k_j)P^2(k_k) = \frac{E_{ij}^{k_j} E_{ik}^{k_k} e^{-E_{ij}} e^{-E_{ik}}}{k_j! k_k!} \quad (55)$$

Parametry E_{ij} i E_{ik} charakteryzują przebieg indywidualnych przemian $i \rightarrow j$ i $i \rightarrow k$, a prawdopodobieństwo dla k_j i k_k równych zero, określa zawartość fazy macierzystej x_i .

$$P^2(k_j, k_k = 0) = x_i = e^{-E_{ij}} e^{-E_{ik}} = 1 - x_j - x_k \quad (56)$$

Uwzględniając prawdopodobieństwa związane z zachodzeniem przemian jednoczesnych i łańcuchowych, można wyznaczyć aktualny skład fazowy w dowolnej chwili t jako [25]:

$$\begin{bmatrix} x_i(t) \\ x_j(t) \\ x_k(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_i^0 e^{-E_{ij}} e^{-E_{ik}} \\ \left[x_j^0 + \frac{1}{2} x_i^0 (1 - e^{-E_{ij}}) (1 + e^{-E_{ik}}) \right] e^{-E_{jk}} \\ x_k^0 + x_j^0 + x_i^0 (1 - e^{-E_{ij}} e^{-E_{ik}}) - \left[x_j^0 + \frac{1}{2} x_i^0 (1 - e^{-E_{ij}}) (1 + e^{-E_{ik}}) \right] e^{-E_{jk}} \end{bmatrix} \quad (57)$$

gdzie

$$\begin{bmatrix} x_i^0 \\ x_j^0 \\ x_k^0 \end{bmatrix} = x^0 \quad (58)$$

to wyjściowy skład fazowy w chwili $t=0$, a $E_{ij}(t)$, $E_{ik}(t)$, $E_{jk}(t)$ to odpowiednie Poisson'owskie charakterystyki przebiegu indywidualnych przemian fazowych. Zgodnie z założeniami Ziabickiego [25], aby wyznaczyć charakterystyki szybkości przemian fazowych \dot{E}_{ij} , \dot{E}_{ik} , \dot{E}_{jk} , należy wyrazić eksponenty $e^{-E_{ij}}$, $e^{-E_{ik}}$, $e^{-E_{jk}}$ poprzez ułamki składu fazowego. W tym celu należy przeprowadzić eksperymentalne badania kinetyki przejść fazowych w stałej temperaturze wychodząc z dwóch stanów początkowych:

$$x^0 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \xrightarrow{E_{ij}, E_{ik}, E_{jk}} x(t) \Big|_{x_i^0=1} = \begin{bmatrix} e^{-E_{ij}} e^{-E_{ik}} \\ \frac{1}{2} (1 - e^{-E_{ij}}) (1 + e^{-E_{ik}}) e^{-E_{jk}} \\ 1 - e^{-E_{ij} - E_{ik}} - \frac{1}{2} (1 - e^{-E_{ij}}) (1 + e^{-E_{ik}}) e^{-E_{jk}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_i \Big|_{x_i^0=1} \\ x_j \Big|_{x_i^0=1} \\ x_k \Big|_{x_i^0=1} \end{bmatrix} \quad (59)$$

oraz

$$x^0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \xrightarrow{E_{ij}, E_{ik}, E_{jk}} x(t) \Big|_{x_j^0=1} = \begin{bmatrix} 0 \\ e^{-E_{jk}} \\ 1 - e^{-E_{jk}} \end{bmatrix} \quad (60)$$

Dla eksperymentu o warunkach wyjściowych $x_j^0=1$ (wzór (61))

$$e^{-E_{jk}} = x_j \Big|_{x_j^0=1}$$

$$\dot{E}_{jk}(t) = -\frac{d \ln \left(x_j \Big|_{x_j^0=1} \right)}{dt} \quad (61)$$

Dalej, podstawiając górny wzór z równania (62) do równania (60) otrzymamy:

$$e^{-E_{ij}} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{D^2 + 4x_i \Big|_{x_i^0=1}} - D \right]$$

$$e^{-E_{ik}} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{D^2 + 4x_i \Big|_{x_i^0=1}} + D \right] \quad (62)$$

oraz pozostałe charakterystyki szybkości:

$$\dot{E}_{ij} = -\frac{d}{dt} \ln \left[\sqrt{D^2 + 4x_i \Big|_{x_i^0=1}} - D \right]$$

$$\dot{E}_{ik} = -\frac{d}{dt} \ln \left[\sqrt{D^2 + 4x_i \Big|_{x_i^0=1}} + D \right] \quad (63)$$

gdzie

$$D = \frac{x_j \Big|_{x_i^0=1} - x_k \Big|_{x_i^0=1} + \left(1 - x_j \Big|_{x_j^0=1} \right) \cdot \left(1 - x_i \Big|_{x_i^0=1} \right)}{x_j \Big|_{x_j^0=1}} \quad (64)$$

Wyobraźmy sobie złożony proces przemian fazowych, w którym z wyjściowej niestabilnej fazy i w warunkach stabilności fazy k pojawiają się faza k oraz metastabilna przejściowa faza j . W powyższych warunkach faza k może pojawiać się bezpośrednio z fazy i jak i pośrednio poprzez fazę j , o czym była mowa wcześniej. Wyznaczenie indywidualnych charakterystyk kinetycznych przemian w powyższej sytuacji jest krytyczne z punktu widzenia szczegółowego opisu przebiegu takiego złożonego procesu przemian fazowych. Znając indywidualne charakterystyki kinetyczne wydaje się możliwe rozdzielenie składowych procesów $i \rightarrow j$, $i \rightarrow k$, $j \rightarrow k$.

Model polimorficznych przemian fazowych Ziabickiego [25], może być wykorzystany do symulacji przemian fazowych. Obliczenia charakterystyk E , wymagają zastosowania zależności kinetycznych, wiążących parametry termodynamiczne substancji. Pełne rozwiązanie równań kinetycznych Kołomogorowa – Avramiego – Evansa [11, 12, 14] dla szybkości stacjonarnej przemiany w warunkach izotermicznych, uwzględniające

predeterminowany mechanizm zarodkowania przy wzroście trójwymiarowym, przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}
 E^{pre}(t) &= N_0 \left[\int_0^t \dot{R} ds \right]^3 = N_0 v_0 \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} e^{\frac{-\Delta G_g^*}{k_B T}} \right)^3 t^3 = \\
 &= N_0 v_0 \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right)^3 \exp \left[\frac{-B}{k_B T (T^0 - T)} \right] t^3 \quad (65) \\
 B &= \frac{-12 \sigma^2 T^0 v_0^{1/3}}{\rho \Delta H^0}
 \end{aligned}$$

Dla zarodkowania sporadycznego przy wzroście trójwymiarowym:

$$\begin{aligned}
 E^{spr} &= \int_0^t \dot{N}(s) \left[\int_s^t \dot{R}_e dz \left(\int_s^t \dot{R}_s dz \right)^2 \right] ds = \frac{1}{4} \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right)^4 \left(e^{\frac{-\Delta G_n^*}{k_B T}} \right) \left(e^{\frac{-\Delta G_{g,e}^*}{k_B T}} \right) \left(e^{\frac{-\Delta G_{g,s}^*}{k_B T}} \right)^2 t^4 = \\
 &= \frac{1}{4} \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right)^4 \exp \left[\frac{-A}{k_B T (T^0 - T)^2} \right] \exp \left[\frac{-B}{k_B T (T^0 - T)} \right] t^3 \\
 K^{spr}(T) &= \left(\frac{1}{4} \right)^{1/4} \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \exp \left[\frac{-A}{4k_B T (T^0 - T)^2} \right] \exp \left[\frac{-B}{4k_B T (T^0 - T)} \right] \quad (66) \\
 A &= \frac{32 \sigma_e \sigma_s^2 (T^0)^2}{\rho^2 (\Delta H^0)^2} \\
 B &= \frac{-4 \sigma_s T^0}{\rho \Delta H^0} (2a_0 \sigma_e + b_0 \sigma_s)
 \end{aligned}$$

Złożenie obydwu mechanizmów daje fundamentalną zależność kinetyczną $E(t, T)$:

$$\begin{aligned}
 E(t; T) &= E^{pre}(t; T) + E^{spr}(t; T) = \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right)^3 \left(e^{\frac{-\Delta G_{g,e}^*}{k_B T}} \right) \left(e^{\frac{-\Delta G_{g,s}^*}{k_B T}} \right)^2 \times \\
 &\times \left[N_0 v_0 + \frac{1}{4} t \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right) \left(e^{\frac{-\Delta G_n^*}{k_B T}} \right) \right] t^3 = \quad (67) \\
 &= \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right)^3 \exp \left[\frac{-B}{k_B T (T^0 - T)} \right] \left[N_0 v_0 + \frac{1}{4} t \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right) \exp \left[\frac{-A}{k_B T (T^0 - T)^2} \right] \right] t^3
 \end{aligned}$$

W powyższych wyrażeniach przyjęto prostopadłościenny kształt zarodków. Indeksy e i s odnoszą się, odpowiednio, do ścian czołowych i bocznych, indeksy g i n – wzrostu i nukleacji, v_0 – objętość elementu kinetycznego o wymiarach $a_0 \times a_0 \times b_0$, \dot{R} - szybkość wzrostu w jednym kierunku, N_0 – gęstość zarodków predeterminowanych.

I.5. Wybór i charakterystyka substancji polimorficznych

I.5.1. Siarka

Siarka znana jest od czasów antycznych; odgrywała bardzo ważną rolę w początkach chemii (alchemii), będąc owiana aurą tajemniczości, która utrzymuje się do dziś. W znaczącej monografii „Elemental sulfur: chemistry and physics”, pod redakcją B. Meyer z 1965 r. [26], znamieną jest między innymi próba usystematyzowania nazewnictwa odmian alotropowych siarki. Wynikało to z faktu obserwowania przez różnych badaczy bardzo wielu odmian alotropowych siarki i stosowania niejednorodnych kryteriów klasyfikacyjnych. Bardzo często używano różnych nazw w stosunku do tej samej odmiany, jak również tej samej nazwy w przypadku różnych odmian alotropowych. Najaktualniejsze informacje dotyczące odmian alotropowych siarki, ich systematyki, struktury i właściwości, metod otrzymywania w stanie stałym, ciekłym oraz metod identyfikacji metodami spektrometrii molekularnej można znaleźć w pracach Steudel'a i wsp. [27, 28, 29]. Podając za Steudel'em, siarka, ze wszystkich pierwiastków, posiada najwięcej stałych odmian alotropowych. Scharakteryzowano około 30 odmian, wśród których można wyróżnić odmiany o pierścieniowej lub łańcuchowej budowie cząsteczek. Ograniczając się zaledwie do tych otrzymywanych przy ciśnieniu atmosferycznym, można wymienić aż 20 odmian alotropowych tworzących struktury krystaliczne:

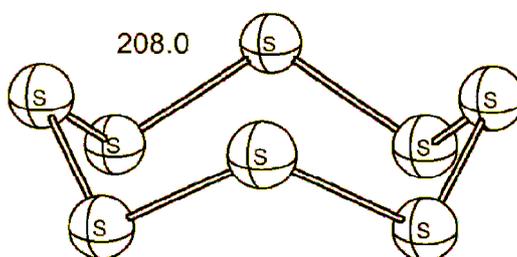
S_6 ; $S_7(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$; $S_8(\alpha, \beta, \gamma)$; $S_9(\alpha, \beta)$; S_{10} ; $S_6 \cdot S_{10}$; S_{11} ; S_{12} ; S_{13} ; S_{14} ; S_{15} ; **endo- S_{18}** ; **egzo- S_{18}** ; S_{20} .

Powyższe odmiany zbudowane są z cząsteczek pierścieniowych, zawierających liczbę atomów siarki określoną przez indeks. Litery greckie odnoszą się do różnych struktur krystalicznych tworzonych przez te cząsteczki; odmiany endo- i egzo- S_{18} różnią się konformacją cząsteczki. Odmiana $S_6 \cdot S_{10}$ zawiera dwa typy cząsteczek w stałym stosunku stechiometrycznym. Oprócz odmian pierścieniowych występują również odmiany alotropowe charakteryzujące się łańcuchową budową cząsteczki; są one jednak słabo opisane. W warunkach ciśnienia atmosferycznego otrzymuje się przynajmniej trzy odmiany siarki polimerycznej, krystaliczne S_ψ , $S_{\omega 1}$ i $S_{\omega 2}$ oraz nierozpuszczalna mikrokrystaliczna S_μ . Powyższe odmiany polimeryczne zawierają zwykle łańcuchy o takiej samej budowie helisy oraz dodatkowo duże cząsteczki pierścieniowe w różnych koncentracjach. Symbolem S_∞

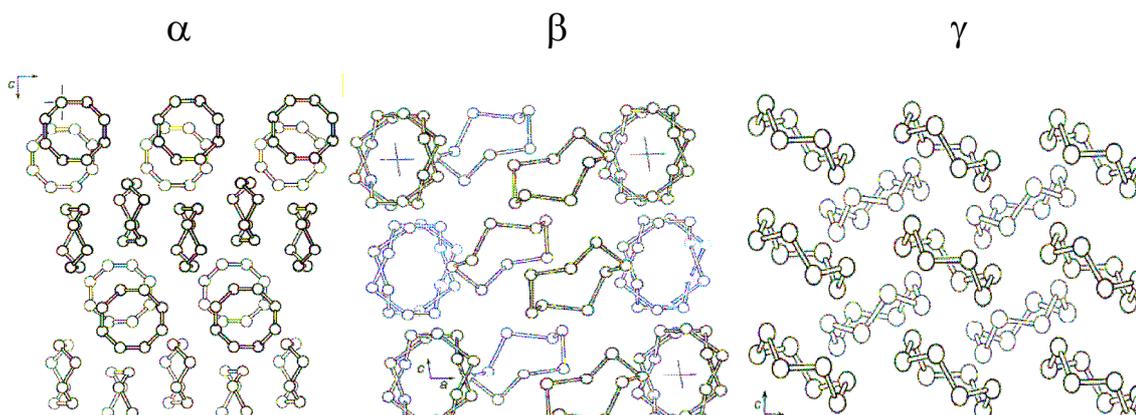
określa się zwykle siarkę polimeryczną w stanie stopionym, składającą się zarówno z makromolekuł pierścieniowych jak i łańcuchowych.

Spośród wymienionych powyżej odmian alotropowych siarki, najbardziej stabilną w warunkach ciśnienia atmosferycznego jest cząsteczka S_8 , stąd jest ona zwykle głównym składnikiem siarki komercyjnej. Rozpad tej cząsteczki i powstawanie dodatkowo innych odmian, w tym siarki polimerycznej, następuje w stanie ciekłym a także w temperaturach bliskich topnieniu struktur krystalicznych. Inne niż S_8 formy molekularne powstają w śladowych ilościach w procesach oczyszczania siarki w wysokich temperaturach. Siarka komercyjna otrzymana na drodze sublimacji, oprócz cząsteczek pierścieniowych S_8 , zawiera z reguły również siarkę polimeryczną oraz niektóre inne cząsteczki pierścieniowe, głównie S_7 i S_6 .

Niezależnie od budowy molekularnej różnych odmian alotropowych, można wyróżnić dwa systemy układów krystalograficznych siarki: rombowy i jednoskośny. Oczywiście typ sieci, parametry komórki elementarnej i upakowanie zależą od budowy cząsteczki. Z drugiej strony, oddziaływanie między cząsteczkami w ramach struktury krystalicznej modyfikuje nieznacznie konformację cząsteczek (zmiana długości wiązań i kątów między wiązaniami atomów), w porównaniu ze stanem bez oddziaływań międzycząsteczkowych. Jak wcześniej wspomniano, niektóre molekularne odmiany alotropowe, S_7 , S_8 , S_9 , mogą tworzyć kilka struktur krystalicznych. Najbardziej stabilną molekularną odmianą alotropową siarki jest S_8 , a jej częściowy rozpad i powstawanie innych form cząsteczkowych następuje po stopieniu struktury krystalicznej. Inne molekularne odmiany alotropowe mają tendencję do dekompozycji do S_8 w stanie stałym, jest to proces powolny zależny od temperatury. Budowę cząsteczki S_8 , o charakterystycznym kształcie korony, przedstawia Rys. 8. Na Rys. 9 pokazano uporządkowanie cząsteczek S_8 w strukturach krystalicznych α , β , γ .



Rys. 8 Budowa cząsteczki siarki S_8 . Długość wiązań w pikometrach. Izomer o symetrii D_{4d} ; rysunek zaczerpnięto z [27].



Rys. 9 Uporządkowanie cząsteczek siarki S_8 w strukturach krystalicznych α , β , γ ; rysunek zaczerpnięty z [27].

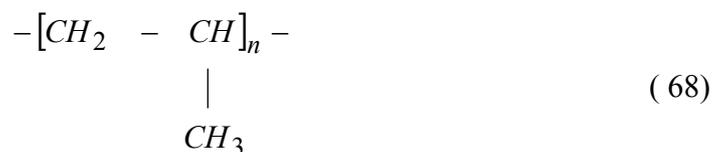
Forma krystaliczna α - S_8 jest stabilna w temperaturze pokojowej. Charakteryzuje ją struktura rombowa $Fddd-D_{2h}^{24}$, w której cząsteczki ułożone są w dwóch warstwach prostopadle do osi c a komórka elementarna zawiera cztery cząsteczki. Forma β - S_8 tworzy strukturę jednoskośną $P2_1/c-C_{2h}^5$, której komórka elementarna zawiera sześć cząsteczek: cztery tworzą uporządkowany szkielet kryształu a dwie charakteryzują się nieporządkiem ułożenia – mogą ulegać obrotom o 45° dookoła osi głównej; prawdopodobieństwo przyjęcia każdej z pozycji wynosi 50% dla temperatur powyżej 198 K. Forma γ - S_8 przyjmuje strukturę jednoskośną $P2/c-C_{2h}^4$ z dwoma cząsteczkami w komórce elementarnej. Parametry komórek elementarnych form α , β , γ - S_8 przedstawia Tabela 1.

Tabela 1 Parametry struktury form krystalicznych siarki S_8 (odchylenie standardowe w nawiasach) [27].

Forma krystaliczna	α	β	γ
Grupa przestrzenna	$Fddd-D_{2h}^{24}$	$P2_1/c-C_{2h}^5$	$P2/c-C_{2h}^4$
Liczba cząsteczek w komórce elementarnej	16	6	4
Parametry sieciowe			
a (Å)	10,4646(1)	10,926(2)	8,455(3)
b (Å)	12,8660(1)	10,852(2)	13,052(2)
c (Å)	24,4860(30)	10,790(0)	9,267(3)
β (°)		95,92(2)	124,89(3)
T (K)	300	297	300

I.5.2. Izotaktyczny polipropylen

Budowa chemiczna cząsteczki polipropylenu wyrażana jest poprzez poniższy zapis budowy meru



W przypadku, gdy boczne grupy metylowe $-CH_3$ znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny łańcucha głównego, cząsteczka przyjmuje konformację helisy, zdolną do krystalizacji, a polipropylen zyskuje przymiotnik izotaktyczny.

Jak dotąd znane są cztery odmiany polimorficzne i-PP. Najczęściej otrzymywaną odmianą jest forma α , charakteryzująca się strukturą jednoskośną. Warunkami sprzyjającymi pojawianiu się formy α są małe szybkości chłodzenia lub wysokie temperatury krystalizacji. Forma β , o strukturze trygonalnej, otrzymywana jest w trakcie szybkiego chłodzenia [30, 31], krystalizacji w warunkach gradientu temperatury [32, 33], w warunkach ścinania [34], oraz przy zastosowaniu dodatków nukleujących [35, 36, 37, 38, 39]. W warunkach bardzo dużych szybkości chłodzenia pojawia się tzw. faza mezomorficzna, charakteryzująca się bardzo niskim stopniem uporządkowania [40, 41, 42]. Na profilach WAXS obserwuje się dwa szerokie piki, co przypisuje się uporządkowaniu dwuwymiarowemu [43]. W warunkach podwyższonego ciśnienia otrzymuje się formę γ [44, 45], o strukturze należącej do układu rombowego.

Specyfika krystalizacji polipropylenu w warunkach występowania formy β polega m. in. na tym, iż forma β pojawia się jako forma towarzysząca formie α . Ogólnie wyrażany jest też pogląd, że forma β ma charakter metastabilny i pojawia się jako stan przejściowy na drodze do stabilnej formy α . Prezentowana sytuacja wynika z większej szybkości krystalizacji dla formy β niż dla formy α . Zakres temperatur, w którym zachowana jest powyższa relacja szybkości krystalizacji dla obydwu form, wynosi według Lotza [46] ok. 100 – 140°C. Innym aspektem jest trwająca w literaturze dyskusja nad mechanizmem przemiany $\beta \rightarrow \alpha$. Wyniki DSC i WAXS prezentowane w pracach [46, 47, 48, 49, 50, 51], wskazują na mechanizm polegający na topnieniu formy β i rekrytalizacji formy α . Inny mechanizm przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ zachodzącej w stanie stałym, polega na propagacji defektu konformacyjnego powodującego odwrócenie skrętu helisy łańcucha [52]. Garbarczyk i wsp. [39, 53, 54], uważają że obydwa mechanizmy przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ się nie wykluczają oraz proponują mechanizm wielostopniowy

polegający na rotacji i translacji łańcuchów; w powyższym ujęciu zjawisko postrzegane jako topnienie może polegać na translacji łańcuchów prostopadle do osi łańcucha.

W przypadku obecności fazy mezomorficznej, podczas ogrzewania obserwuje się jej topnienie a następnie rekrytalizację formy α w zakresie temperatur, odpowiednio, 40-80°C i 80-127°C [41].

Tabela 2 Parametry strukturalne odmian polimorficznych i-PP, w oparciu o [55].

Forma krystaliczna	α	β	γ
Grupa przestrzenna	C2/c lub Cc jednoskośna	P3 ₁ 21 lub P3 ₂ 21 heksagonalna	Fddd rombowa
Parametry sieciowe			
a (Å)	6,65	11,01	8,51
b (Å)	20,96	11,01	9,95
c (Å)	6,50	6,49	41,68
kąty	$\beta = 99^{\circ}33'$	$\gamma = 120^{\circ}$	
ρ (g/cm ³)	0,938	0,936	0,95

I.5.3. Polifluorek winylidenu

Budowę chemiczną cząsteczki polifluorku winylidenu (PVDF, PVF2) przedstawia poniższy zapis meru:



Polifluorek winylidenu jest bardzo ważnym materiałem inżynierskim. Cechuje się wyjątkowymi właściwościami elektrycznymi. PVDF może odznaczać się typowymi dla polimerów właściwościami dielektrycznymi ale także przyjmować właściwości ferroelektryczne. Wiąże się to z faktem występowania różnych odmian polimorficznych. Do tej pory wyróżniono pięć form krystalograficznych PVDF: α , β , γ , δ i ϵ . Różnice w strukturze odmian polimorficznych PVDF polegają min. na różnym ułożeniu łańcucha głównego, czyli konformacji makrocząsteczki. W przypadku odmiany α , grupy $-H_2$ i $-F_2$ leżą na przemian po jednej i po drugiej stronie płaszczyzny łańcucha głównego, co określane jest konformacją *cis-trans*, $TGT\bar{G}$. Takie ułożenie powoduje brak naprężeń pomiędzy atomami F i małe

naprężenia pomiędzy atomami H i F , co sprawia, że powyższa konformacja charakteryzuje się najniższą energią potencjalną wśród wszystkich konformacji znanych odmian polimorficznych PVDF. Konformacja $TGT\bar{G}$ jest polarna, lecz anty-równoległe ułożenie momentów dipolowych łańcuchów w obrębie komórki elementarnej sprawia, że forma α nie wykazuje polaryzacji.

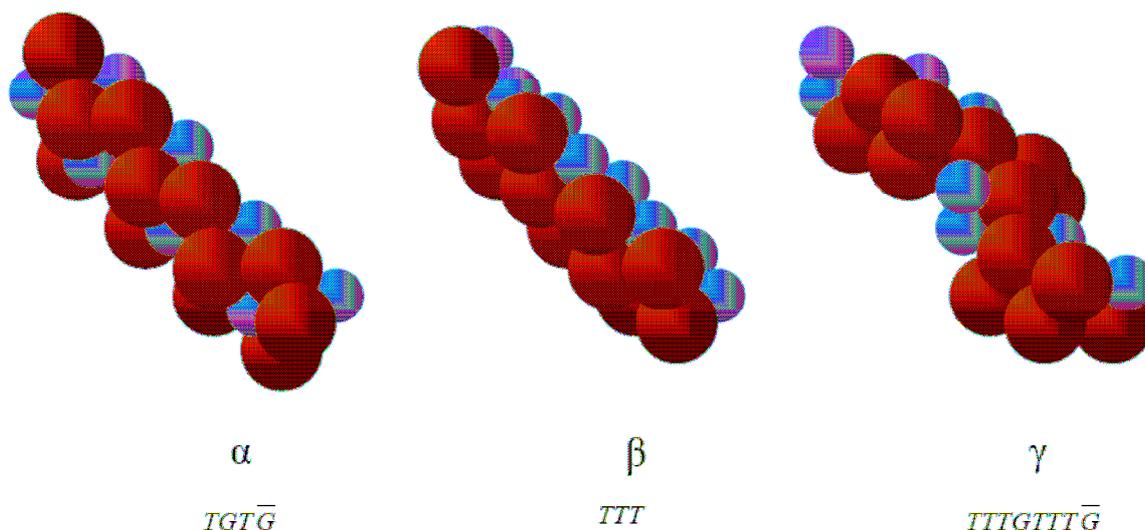
Forma β jest najważniejszą technicznie odmianą polimorficzną z uwagi na właściwości piezo- i piroelektryczne. Komórka elementarna należy do sieci rombowej i zawiera dwa łańcuchy w konformacji *trans*, TTT . Przy tej konformacji, w komórce elementarnej występuje niezerowy moment dipolowy a forma β ma właściwości polarne .

Formę γ charakteryzuje konformacja $T_3GT_3\bar{G}$, będąca złożeniem konformacji charakterystycznych dla form α i β . Stąd, wyniki pionierskich badań strukturalnych formy γ wskazywały raczej na mieszaninę form α i β , a nie na nową formę krystalograficzną PVDF [56]. Obecnie przyjmuje się, że komórka elementarna formy γ odpowiada podstawą komórce formy α przy dwukrotnie większej wysokości. Forma γ , podobnie jak forma β , charakteryzuje się właściwościami polarnymi.

Formy δ i ε są analogami odpowiednio form α i γ . Wymiary komórek elementarnych oraz konformacje makrocząsteczek są takie same a różnice polegają na sposobie ułożenia łańcuchów w obrębie komórki. Forma δ jest polarnym analogiem formy α a forma ε nie polarnym analogiem formy γ .

Szczegółowe informacje dotyczące PVDF można znaleźć w obszernej pracy przeglądowej Lovingera [57], a na temat formy ε dodatkowo w pracy [58]. Opisywane typy konformacji pokazuje Rys. 10 a parametry strukturalne wybranych form polimorficznych zebrano w

Tabela 3.



Rys. 10 Konformacja makrocząsteczki dla form krystalograficznych PVDF. Duże brązowe kule – atomy fluoru, małe niebieskie – atomy węgla, atomy wodoru pominięte. Rysunek zaczerpnięto z pracy [59].

Tabela 3 Parametry strukturalne wybranych form polimorficznych PVDF, w oparciu o pracę Lovingera [57]

Forma krystaliczna	α	β	γ
Grupa przestrzenna	P2cm rombowa	Cm2m rombowa	Cc jednoskośna
konformacja	$TGT\bar{G}$	TTT	$T_3GT_3\bar{G}$
Parametry sieciowe			
a (Å)	4,96	8,58	4,96
b (Å)	9,64	4,91	9,67
c (Å)	4,62	2,56	9,20
β (°)			93
ρ (g/cm ³)	1,92	1,97	

Zjawisko polimorfizmu w PVDF ma charakter bardzo złożony. Krystalizacja ze stopu poniżej 150°C prowadzi do otrzymania struktur sferolitycznych formy α . Stopień krystaliczności odpowiada zwykle wartościom zbliżonym do 50%. W temperaturach wyższych niż 150°C otrzymuje się dodatkowo sferolity formy γ , które charakteryzują się niższą dwójłomnością niż sferolity formy α . Zwiększanie temperatury krystalizacji powoduje

wzrost zawartości formy γ oraz spadek zawartości formy α . Wygrzewanie mieszanych struktur sferolitycznych α i γ w wysokich temperaturach prowadzi do przemiany polimorficznej $\alpha \rightarrow \gamma$, następującej wewnątrz sferolitów formy α . Forma γ powstała w wyniku przemiany polimorficznej z formy α często określana jest jako γ' . Wynika to z faktu, iż obserwowane temperatury topnienia powyższych faz γ i γ' są różne, zgodne z porządkiem $T_{\alpha} < T_{\gamma} < T_{\gamma'}$. Wskazuje to na fakt, że forma γ jest formą wysokotemperaturową w stosunku do formy α [57].

Odnosnie warunków sprzyjających otrzymywaniu formy β najczęściej doniesień w pracy [57] dotyczy metod wykorzystujących m. in.: 1) podczas krystalizacji ze stopu - wysokie ciśnienia, podłoże KBr, 2) z formy α - rozciąganie w niskich temperaturach, wygrzewanie przy bardzo wysokim ciśnieniu, wysokie pole elektryczne, 3) z formy γ - rozciąganie, wygrzewanie przy bardzo wysokich ciśnieniach, 4) z roztworu cykloheksanonu. Ostatnio pojawia się coraz więcej doniesień o tym, że formę β można uzyskać bezpośrednio ze stopu stosując bardzo duże szybkości chłodzenia [60, 61, 62], prowadzące do krystalizacji w niskich temperaturach. W pracach tych przedstawiane są wyniki analizy strukturalnej stanów końcowych dla próbek krystalizowanych w warunkach zmiennej niekontrolowanej szybkości chłodzenia zależnej od grubości próbki. Z pracy [61] można wnioskować, że otrzymanie znaczących ilości formy β wymaga zastosowania szybkości chłodzenia przekraczających 800 K s^{-1} . Inny sposób otrzymania formy β polega na przeprowadzeniu krystalizacji z roztworu, np. z wykorzystaniem dimetyloformamidu [63, 64]. Dodatkowo, wnioski prezentowane w pracy [65] na temat krystalizacji PVDF z roztworów z użyciem różnych rozpuszczalników (dimetyloformamidu, N-metylo-2-pyrrolidonu i heksametylofosforamidu) wskazują, że ilość formy β nie zależy od zastosowanego rozpuszczalnika a związana jest z szybkością jego odparowywania, tzn. wraz ze spadkiem szybkości odparowywania rozpuszczalnika rośnie zawartość formy β w stosunku do zawartości formy α .

Formę δ można otrzymać poprzez rozciąganie formy α w warunkach dużego pola elektrycznego.

W literaturze można zauważyć istotny brak danych termodynamicznych dla różnych odmian polimorficznych PVDF. W przypadku entalpii topnienia znana jest jedynie wartość dla formy α ($\Delta H_{\alpha L}^0 = 104.6 \text{ J g}^{-1}$ [55]). Brak danych dotyczących entalpii topnienia formy β powoduje, że do wyznaczenia krystaliczności formy β w pracach [66, 67] stosowano wartość dla formy α . Wartość temperatury równowagowej topnienia formy α wyznaczono jako

$T_{\alpha L}^0=210^{\circ}\text{C}$, ATHAS Databank [68]. Jest również kilka prac, w których próbowano wyznaczyć temperaturę równowagową topnienia formy γ . W pracy [69] podawana jest wartość $T_{\gamma L}^0=220^{\circ}\text{C}$.

Wyniki badań kinetyki przemian PVDF dostępne w literaturze dotyczą głównie krystalizacji ze stopu formy α [70, 71, 72, 73] oraz ostatnio formy γ [74], a także pomiarów szybkości wzrostu sferolitów form α i γ [75].

Cel i zakres pracy

Celem pracy była porównawcza analiza przemian polimorficznych substancji małowcząsteczkowych i polimerów.

Pierwszą kwestią było określenie, czy przemiany, w badanych substancjach małowcząsteczkowych i polimerach, zachodzą według mechanizmu dyfuzyjnego, polegającego na zarodkowaniu i wzroście kryształów, czy też bezdyfuzyjnie, tak jak to ma czasem miejsce w metalach.

Drugą kwestią było sprawdzenie, czy w przypadku substancji polimorficznych przemiany fazowe zachodzą z udziałem struktur nierównowagowych – metastabilnych, na drodze do stanów termodynamicznie równowagowych.

Kolejnym zagadnieniem było ustalenie mechanizmu przemian polimorficznych. Możliwe jest zarówno bezpośrednio przejście *kryształ* → *kryształ*, jak i przejście z pośrednim udziałem fazy amorficznej *kryształ* → *faza amorficzna* → *kryształ*. Z uwagi na istotne różnice w budowie można oczekiwać wyraźnych różnic w przebiegu przemian fazowych substancji małowcząsteczkowych i polimerów. Wymagało to przeprowadzenia badań w szerokim zakresie, uwzględniającym nie tylko przemiany stricte polimorficzne ale również przemiany z udziałem fazy amorficznej. Aby określić potencjalne czynniki wpływające na mechanizm przemian polimorficznych przeprowadzono również próby numerycznej symulacji przebiegu przemian fazowych w oparciu o model przemian polimorficznych Ziabickiego. Obliczenia polegały na wykorzystaniu znanych z literatury parametrów termodynamicznych dla badanych substancji oraz na próbie doboru parametrów nieznanymi bądź wątpliwymi aby otrzymać przebieg przemian fazowych bliski wynikom doświadczalnym.

Następną kwestią było określenie znaczenia efektów czasowych (relaksacyjnych) w kinetyce przemian fazowych substancji małowcząsteczkowych i polimerów. Przebieg przemian fazowych obserwowanych doświadczalnie analizowano przy wykorzystaniu dwóch modeli kinetycznych. Pierwsze przybliżenie kinetyki określano w oparciu o model zakładający stałą szybkość przemiany w stałych warunkach zewnętrznych (temperatura) – równanie Avramiego. W celu określenia znaczenia efektów czasowych (relaksacyjnych) na szybkość przemian badanych substancji zastosowano model uwzględniający zależność szybkości przemiany od czasu, w stałych oraz zmieniających się warunkach zewnętrznych (temperatura) – model Ziabickiego.

Do badań wybrano substancje modelowe, dla których warunki powstawania odmian polimorficznych jest względnie dobrze określone: siarkę, izotaktyczny polipropylen (i-PP)

oraz słabo określone - polifluorek winylidenu (PVDF). Większość znanych parametrów termodynamicznych PVDF dotyczy formy α . W związku z powyższym przeprowadzono próbę wyznaczenia wartości równowagowej entalpii topnienia formy β -PVDF. Eksperymenty polegały na otrzymaniu próbek o różnej zawartości fazy β poprzez krystalizację z roztworu i wyznaczeniu składu fazowego oraz właściwości cieplnych.

Część doświadczalna

III.1. Materiały

W badaniach wykorzystano:

- Siarkę sublimowaną cz.d.a. o czystości 99.9% wyprodukowaną przez firmę CHEMPUR, w stanie sproszkowanym,
- Izotaktyczny polipropylen (i-PP) firmy Himont, o średnich masach cząsteczkowych wagowo $M_w=476 \cdot 10^3$ i liczbowo $M_n=79 \cdot 10^3$, o współczynniku izotaktyczności 0.96.
- Polifluorek winylidenu (PVDF) Kynar 880N (Pennwalt Corp.) o $M_w=400 \cdot 10^3$, $M_n=149 \cdot 10^3$, o zawartości defektów typu „głowa do głowy” 5.2%.

Dodatkowo, w przypadku PVDF, przeprowadzono krystalizację z roztworu, używając N,N- dimetyloformamidu, o czystości 99.8% (Carlo Erba Reagents)

III.2. Techniki badawcze

Większość badań kinetyki przemian przeprowadzono metodami kalorymetrycznymi. Jako metody uzupełniające, służące przede wszystkim identyfikacji struktury, zastosowano metodę szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS), spektroskopię w podczerwieni (FT-IR) oraz spektroskopię Ramana. Dodatkowo wykonano szereg obserwacji mikrostruktury w trakcie oraz po zakończeniu przemian fazowych przy użyciu mikroskopii optycznej.

III.2.1. Metody kalorymetryczne

Do badań kalorymetrycznych zostały użyte dwa instrumenty różniące się konstrukcją, a w związku z tym parametrami dynamicznymi oraz zakresem warunków prowadzenia procesów.

III.2.1.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Do standardowych badań kalorymetrycznych wykorzystano skaningowy kalorymetr różnicowy z kompensacją mocy PYRIS 1 firmy Perkin-Elmer® z przystawką chłodzącą Intracooler 2P. Kalibrację temperatury i strumienia ciepła przeprowadzono przy użyciu

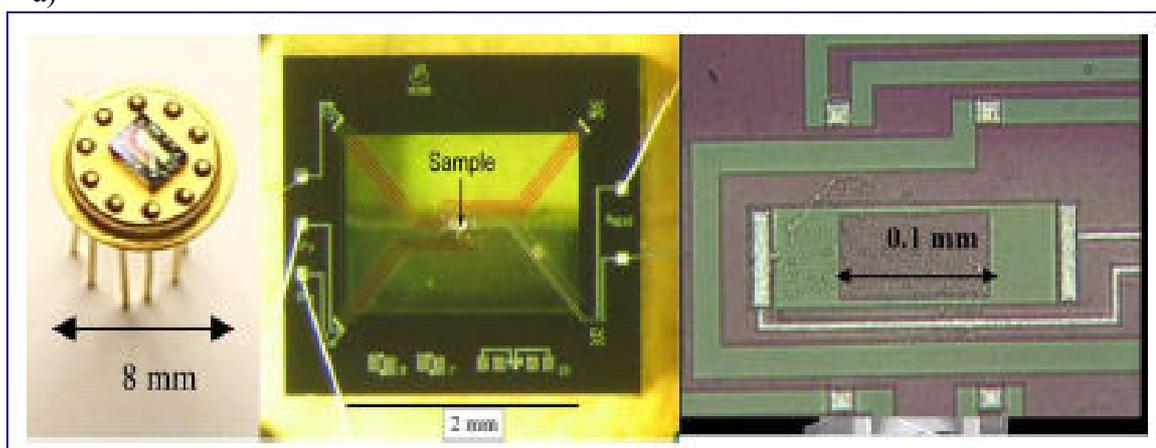
standardowych substancji wzorcowych indu i cynku. Eksperymenty prowadzono w atmosferze ochronnej azotu.

Zastosowanie powyższego instrumentu umożliwiło przeprowadzenie eksperymentów od -65°C z zastosowaniem szybkości chłodzenia/ogrzewania do około $60/100\text{ Kmin}^{-1}$. Typowe masy próbek wynosiły kilka mg.

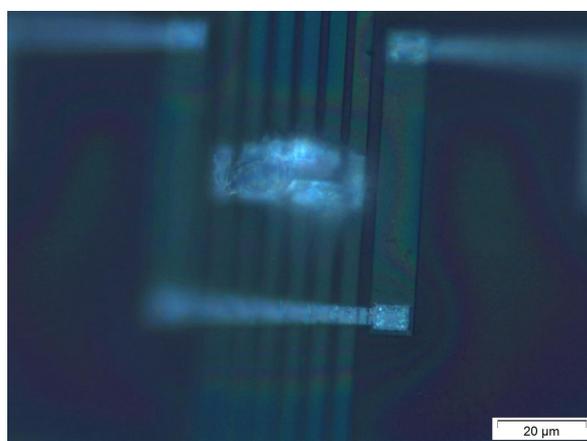
III.2.1.2. Ultraszybka kalorymetria

Przeprowadzenie eksperymentów z zastosowaniem szybkości zmian temperatury rzędu $30\text{--}10.000\text{ Ks}^{-1}$ umożliwiło zastosowanie ultraszybkiego nieadiabatycznego nano-kalorymetru (ultra-fast thin-film chip nano-calorimeter). Powyższe urządzenie zostało opracowane i skonstruowane przez Schick'a i wsp. [76,77,78]. Głównym elementem instrumentu jest czujnik wykonany w technologii półprzewodnikowej przez firmę Xensor Integrations [79]. W pracy wykorzystano czujniki TCG-3880 i XI-240, Rys. 11.

a)



b)



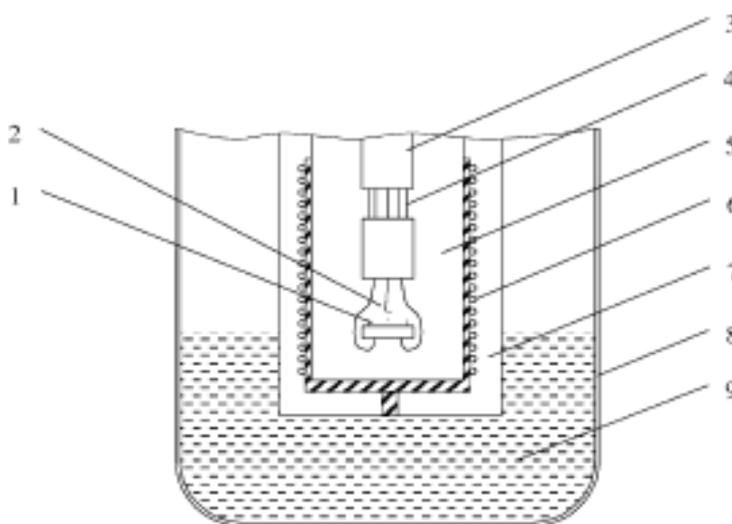
Rys. 11 Budowa czujników zastosowanych w ultraszybkiej kalorymetrii: a) TCG-3880 [78], b) XI-240 z próbką PVDF o masie około 20 ng (skrzyżowane polaryzatory).

Czujniki wykonane są na membranie z Si_3N_x o grubości $0.5 \mu\text{m}$, na której znajduje się piecyk oporowy oraz termopary. Wymiary piecyków wynoszą $50 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ (TCG-3880) i $40 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (XI-240). W przypadku TCG-3880 termostos, odpowiadający z pomiar temperatury, znajduje się $40 \mu\text{m}$ od środka pieca, a w przypadku XI-240 sześć termopar zlokalizowanych jest w samym środku piecyka (Rys. 11). Próbka materiału dobierana jest w taki sposób aby nie wystawała poza obszar piecyka i zajmowała jak największą jego powierzchnię. Czujnik mocowany jest w szczelnej komorze wypełnionej gazem ochronnym, a cała komora umieszczona jest w naczyniu Dewara z ciekłym azotem Rys. 12. Podczas eksperymentu rejestruje się równoległe prąd pieca oraz napięcie z termopar. Pozwala to na wyznaczenie pojemności cieplnej próbki C z zależności:

$$C = \frac{P_0 - \xi(T(t) - T_0)}{dT/dt} - C_0 \quad (70)$$

$$P_0 = I_H^2 R_H(T)$$

gdzie P_0 moc pieca, $R_H(T)$ - temperaturowa zależność rezystancji pieca, wyznaczona wcześniej; C_0 określa pojemność cieplną pieca i membrany a ξ jest współczynnikiem wymiany cieplnej. Temperatura otoczenia T_0 jest mierzona przez dodatkową termoparę Cu - konstantan umieszczoną w pobliżu próbki (2 na Rys. 12).

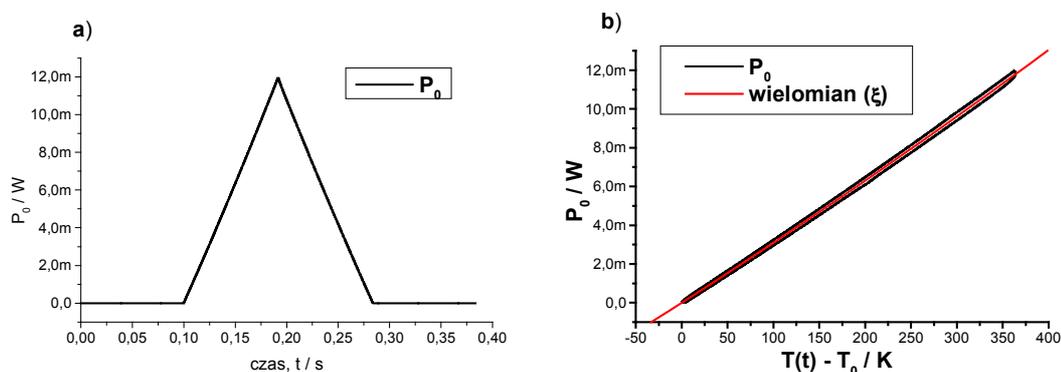


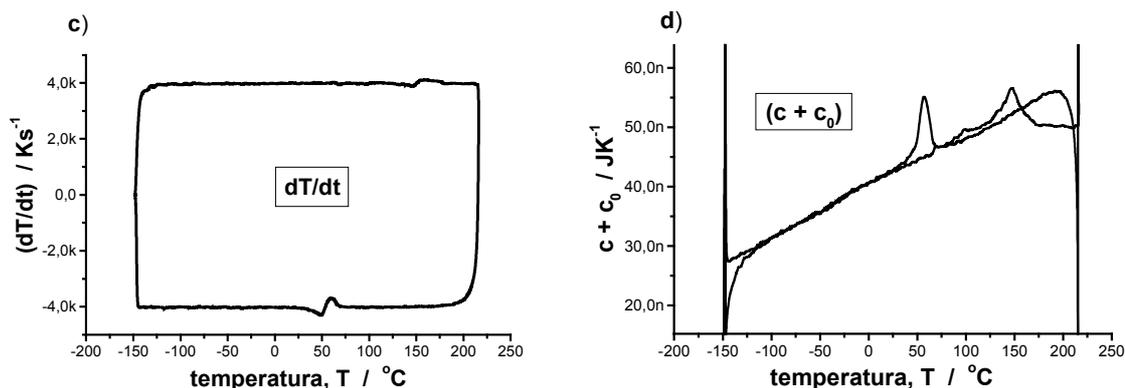
Rys. 12 Schemat budowy nano-kalorymetru: 1- czujnik, 2- termopara Cu-konstantan do pomiaru temperatury otoczenia, 3- rura, 4- gniazdo, 5- komora wewnętrzna (atmosfera ochronna, ciśnienie kontrolowane), 6- grzejnik, 7- komora zewnętrzna (próżnia), 8- naczynie Dewara, 9- ciekły azot [77].

Kalibracja termopar do pomiaru temperatury otoczenia oraz termopar czujnika przeprowadzana jest przy użyciu substancji wzorcowych (m. in. indu). Wyznaczanie pojemności cieplnej układu wymaga znalezienia zależności temperaturowej współczynnika

wymiany ciepłej $\xi(T)$, który przybliżany jest wielomianem w procesie symetrycznym (szybkość chłodzenia równa się szybkości ogrzewania). Procedurę ilustruje Rys. 13. Z uwagi na niewielkie rozmiary, masę próbek można wyznaczyć z pomiarów pojemności cieplnej w oparciu o wartości teoretyczne ciepła właściwego udostępnianego przez ATHAS Databank [68]. Ze względu na różnice w wymiarach piecyków w użytych czujnikach, badania prowadzono na próbkach o masie kilkaset ng (TCG-3880) i kilkadziesiąt ng (XI-240). Miało to wpływ na zakres szybkości zmian temperatury: 30-3000 Ks⁻¹ (TCG-3880) i 500-90000 Ks⁻¹ (XI-240). W odróżnieniu od standardowej kalorymetrii specyfika pomiarów prowadzonych przy użyciu nano-kalorymetru wymaga spełnienia szeregu poniższych wymogów. Należy zapewnić bezpośredni dobry kontakt próbki z powierzchnią piecyka. Pomiar prowadzi się wielokrotnie na tej samej próbce uważając na zmiany właściwości próbki (degradacja w wypadku polimerów) oraz zmiany jej położenia względem piecyka. Wielokrotne używanie tej samej próbki bez zmiany jej właściwości (w wyniku degradacji) może być zrealizowane dzięki zastosowaniu bardzo krótkich czasów topienia – ułamki sekundy.

Badania przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii przeprowadzono na izotaktycznym polipropylenie (i-PP) i polifluorku winylidenu (PVDF) na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Rostock w ramach dwóch krótkoterminowych projektów badawczych (Short Term Scientific Mission) Akcji COST P12 „Structuring of Polymers”: COST-STSM-00656 (2004r) i COST-STSM-P12-02428 (2006r).





Rys. 13 Procedura wyznaczania pojemności cieplnej układu w ultraszybkiej kalorymetrii: a) moc pieca w funkcji czasu, oraz w funkcji temperatury b) moc pieca i współczynnik wymiany cieplnej, c) szybkość zmiany temperatury, d) pojemność cieplna układu. Próbka PVDF przy użyciu czujnika XI-240, atmosfera helu 500 mbar,

III.2.2. Szerokokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (WAXS)

Pomiary wykonano przy użyciu promieniowania $\text{Cu-K}\alpha$ o długości fali $\lambda=0.154$ nm i promieniowania synchrotronowego o długości fali $\lambda=0.15$ nm (projekt DESY I-20070027EC) oraz detektorów liniowego i dwuwymiarowego. Kalibrację położeń refleksów przeprowadzono przy wykorzystaniu próbki wzorcowej poli(tereftalanu etylenowego), przyjmując odległości międzyplaszczynowe $d_{0\bar{1}1}=0.5417\text{nm}$, $d_{010}=0.5014\text{nm}$, $d_{\bar{1}11}=0.4092\text{nm}$, $d_{1\bar{1}0}=0.3880\text{nm}$, $d_{100}=0.3435\text{nm}$ i $d_{1\bar{1}\bar{1}}=0.3164\text{nm}$ [55]. Kontrolę oraz pomiar aktualnej temperatury zapewniała programowana przystawka grzewcza z termoparą umieszczoną w pobliżu próbki.

III.2.3. Mikroskopia optyczna

Obserwacje mikroskopowe prowadzono przy wykorzystaniu mikroskopu interferencyjno-polarizacyjnego MPI-5 firmy PZO wyposażonego w stolik grzewczy z regulacją temperatury. Obraz rejestrowano przy użyciu kamery cyfrowej w warunkach skrzyżowanych polaryzatorów.

III.2.4. Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)

Badania strukturalne w podczerwieni przeprowadzono przy wykorzystaniu spektrometru Nexus ThermoNicolet wyposażonego w przystawkę odbiciową SmartPerformer (ATR) z kryształem ZnSe. Rejestracje przeprowadzono w zakresie $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i uśrednieniu na 32 pomiarach.

Pomiary wykonano na próbkach PVDF na Uniwersytecie w Salerno podczas krótkoterminowego projektu badawczego (Short Term Scientific Mission) Akcji COST P12 „Structuring of Polymers” COST-STSM-02976 (2007r).

III.2.5. Spektroskopia Ramana

Widma Ramana zarejestrowano przy użyciu spektrometru Thermo Electron's Nicolet™ Almega™ wyposażonego w mikroskop konfokalny z siatką wysokiej rozdzielczości 1200 linii/nm; długość fali lasera wynosiła 532nm, pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

III.3. Metodyka badań

Badania przebiegu przemian fazowych prowadzone były w warunkach izotermicznych oraz nieizotermicznych przy stałej szybkości zmiany temperatury. W przypadku metod kalorymetrycznych, wyznaczenie stopnia przemiany X oparto na pomiarze strumienia ciepła towarzyszącego przemianie, dH/dt , korzystając z zależności:

$$X(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{m \cdot \Delta H^0} \quad (71)$$

dla warunków izotermicznych oraz z:

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dt} \right) \left(\frac{dt}{dT} \right) dT}{m \cdot \Delta H^0} \quad (72)$$

dla warunków nieizotermicznych, gdzie t_0 i T_0 oznaczają odpowiednio czas i temperaturę początku przemiany, m masę próbki a ΔH^0 wartość równowagowej entalpii przemiany. W przypadku metody rentgenowskiej WAXS zawartość poszczególnych faz krystalicznych, X , określano ze stosunku powierzchni refleksów, charakterystycznych dla danej fazy, do całkowitej powierzchni profilu intensywności. Rozdzielenia pików dokonano przy pomocy programu PeakFit® firmy Sytstat Software®.

Analizę kinetyki przemian fazowych oparto na wyznaczonych zależnościach stopnia przemiany od czasu $X(t)$ (warunki izotermiczne) oraz od temperatury $X(T)$ (warunki nieizotermiczne). W przypadku przemian prowadzonych w warunkach izotermicznych, w pierwszym przybliżeniu zastosowano stacjonarne równanie Avramiego, podane wcześniej wzorami (34) i (35)

$$X(t) = 1 - \exp\left[-(k \cdot (t - t_{ind}))^n\right] \quad (73)$$

$$\log(-\ln(1 - X(t))) = \log k + n \log(t - t_{ind})$$

wyznaczając stałą szybkości przemiany k , wykładnik Avramiego n oraz czas indukcji t_{ind} . Następnie, aby uwzględnić efekty czasowe, wykorzystano zależności z modelu niestacjonarnego Ziabickiego, wyznaczając zależności czasowe nieliniowego stopnia przemiany $P(t)$ w oparciu o równanie

$$P(t) = [-\ln[1 - X(t)]]^{1/n} \quad (74)$$

oraz zależności czasowych szybkości przemiany $k(t)$ z równania

$$k(t) = \frac{dP}{dt} \quad (75)$$

Podobnie postępowano w przypadku przemian prowadzonych w warunkach nieizotermicznych, wyznaczając nieliniową zależność stopnia przemiany P (50):

$$P(T, \dot{T}) = \left[-\ln \left[1 - X(T, \dot{T}) \right] \right]^{1/n} \quad (76)$$

oraz zależności temperaturowe szybkości przemiany $k(T)$ dla różnych szybkości zmiany temperatury \dot{T} :

$$k(T, \dot{T}) = \frac{d(\dot{T} \cdot P)}{dT} \quad (77)$$

Przy wyznaczaniu wartości nieliniowego stopnia przemiany P przyjęto wartość wykładnika n kierując się wartościami uzyskanymi przy zastosowaniu stacjonarnego równania Avramiego (73). Obecność efektów czasowych w kinetyce oceniono na podstawie wpływu szybkości zmian temperatury na zależność szybkości przemiany $k(T)$. Zależności szybkości $k(T)$ dla różnych szybkości zmiany temperatury posłużyły do wyznaczenia zależności szybkości stacjonarnej $k_{st}(T)$, poprzez 1) aproksymację funkcją analityczną wyznaczonych zależności szybkości przemiany $k(T)$ dla ustalonych \dot{T} , a następnie 2) ekstrapolację parametrów funkcji aproksymującej do zerowej wartości szybkości zmian temperatury $\dot{T} = 0$.

Na koniec, przeprowadzono próbę numerycznej symulacji przebiegu przemian fazowych w oparciu o model przemian polimorficznych Ziabickiego, w oparciu o zależności (57):

$$\begin{bmatrix} x_i(t) \\ x_j(t) \\ x_k(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_i^0 e^{-E_{ij}} e^{-E_{ik}} \\ \left[x_j^0 + \frac{1}{2} x_i^0 (1 - e^{-E_{ij}}) (1 + e^{-E_{ik}}) \right] e^{-E_{jk}} \\ x_k^0 + x_j^0 + x_i^0 (1 - e^{-E_{ij}} e^{-E_{ik}}) - \left[x_j^0 + \frac{1}{2} x_i^0 (1 - e^{-E_{ij}}) (1 + e^{-E_{ik}}) \right] e^{-E_{jk}} \end{bmatrix} \quad (78)$$

Wartości oczekiwane E wyznaczano z zależności podanych wcześniej wzorem (67), zakładając prostopadłościenny kształt zarodków:

$$\begin{aligned}
 E(t;T) &= E^{pre}(t;T) + E^{spr}(t;T) = \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right)^3 \left(e^{\frac{-\Delta G_{g,e}^*}{k_B T}} \right) \left(e^{\frac{-\Delta G_{g,s}^*}{k_B T}} \right)^2 \\
 &\times \left[N_0 v_0 + \frac{1}{4} t \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right) \left(e^{\frac{-\Delta G_n^*}{k_B T}} \right) \right] t^3 = \\
 &= \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right)^3 \exp \left[\frac{-B}{k_B T (T^0 - T)} \right] \left[N_0 v_0 + \frac{1}{4} t \left(\frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \right) \exp \left[\frac{-A}{k_B T (T^0 - T)^2} \right] \right] t^3 \quad (79) \\
 A &= \frac{32 \sigma_e \sigma_s^2 (T^0)^2}{\rho^2 (\Delta H^0)^2} \\
 B &= \frac{-4 \sigma_s T^0}{\rho \Delta H^0} (2a_0 \sigma_e + b_0 \sigma_s)
 \end{aligned}$$

Obliczenia polegały na wykorzystaniu znanych z literatury parametrów termodynamicznych dla badanych substancji oraz na próbie doboru parametrów nieznanych bądź wątpliwych aby otrzymać przebieg przemian fazowych bliski wynikom doświadczalnymi. Przyjęto niezależność funkcji H i S od temperatury. Zakładając, że spełnione będą zależności addytywności zmian funkcji stanu wyznaczano nieznanne wartości równowagowe temperatury i entalpii przemiany:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{ik} &= \Delta G_{ij} + \Delta G_{jk} \quad \Delta H_{ik} = \Delta H_{ij} + \Delta H_{jk} \quad \Delta S_{ik} = \Delta S_{ij} + \Delta S_{jk} \\
 T_{ik}^0 &= \frac{\Delta H_{ik}^0}{\Delta S_{ik}^0} = \frac{(\Delta H_{ij}^0 + \Delta H_{jk}^0) T_{ij}^0 T_{jk}^0}{\Delta H_{ij}^0 T_{jk}^0 + \Delta H_{jk}^0 T_{ij}^0} \quad (80) \\
 \Delta H_{ik}^0 &= \Delta H_{jk}^0 \frac{T_{ik}^0 (T_{jk}^0 - T_{ij}^0)}{T_{jk}^0 (T_{ik}^0 - T_{ij}^0)}
 \end{aligned}$$

Napięcie powierzchniowe pomiędzy fazą amorficzną a krystaliczną σ^{Li} , wyznaczano jako proporcjonalne do wartości entalpii topnienia ΔH_{Li}^0 , zgodnie z pracą Turnbulla [80]:

$$\begin{aligned}
 \sigma^{Li} &= 0,32 \cdot \mu^{2/3} \delta h_{Li} \\
 \delta h_{Li} &= \frac{\Delta H_{Li}^0 \cdot M}{N_{Av}} \quad (81)
 \end{aligned}$$

gdzie μ – liczbową gęstość atomów w sieci krystalicznej, δh_{Li} – ciepło topnienia na atom. Napięcie powierzchniowe pomiędzy fazami krystalicznymi, i i j wyznaczano zgodnie z zasadą Antonowa [81]:

$$\sigma^{ij} = | \sigma^{Li} - \sigma^{Lj} | \quad (82)$$

Pozostałe nieznanne wartości parametrów: energii aktywacji dyfuzji, E_D , oraz gęstości zarodków predeterminowanych, N_0 , traktowano jako swobodne.

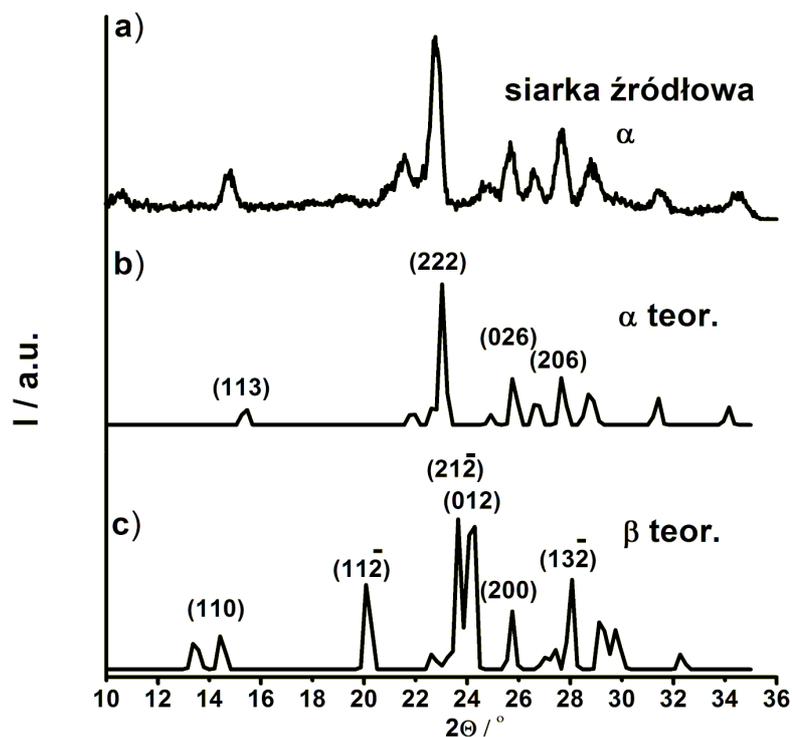
III.4. Wyniki

III.4.1. Siarka

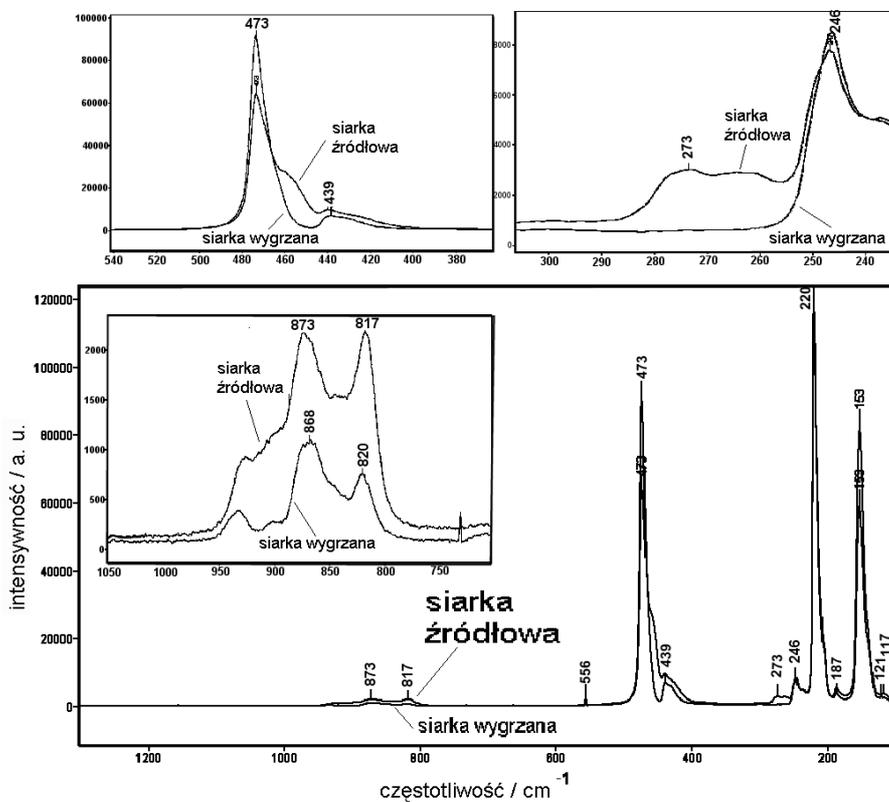
III.4.1.1. Badania wstępne

Badania strukturalne WAXS przeprowadzone w temperaturze pokojowej wykazały, że forma krystalograficzna siarki w stanie źródłowym odpowiada formie α -S₈ (Rys. 14). Jednakże, dodatkowe badania, przeprowadzone przy użyciu spektroskopii Ramana, pozwoliły ustalić, że siarka w stanie źródłowym charakteryzowała się złożonym składem molekularnym. W oparciu o dane dostępne w pracy Steudela [29] stwierdzono obecność nie tylko cząsteczek pierścieniowych S₈ ale także cząsteczek polimerycznych. Obecność cząsteczek S₈ manifestuje się poprzez występowanie silnych charakterystycznych linii przy częstotliwości 473 cm⁻¹, 220 cm⁻¹, 153 cm⁻¹, około 460 cm⁻¹, 210 cm⁻¹, 203 cm⁻¹, 140 cm⁻¹, oraz słabych linii dla 248 cm⁻¹ oraz 187 cm⁻¹. Z kolei występowanie linii przy 275 cm⁻¹ i 460 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla cząsteczek polimerycznych. Dodatkowo, siarka w stanie źródłowym może także zawierać cząsteczki pierścieniowe S₆, na co wskazuje obecność linii przy 276 i 273 cm⁻¹. Jednakże, inne pasma charakterystyczne dla cząsteczki S₆, takie jak 106 cm⁻¹, są zbyt słabe bądź nakładają się na linie charakterystyczne również dla cząsteczki S₈ (202 cm⁻¹, 448 cm⁻¹ i 471 cm⁻¹), co utrudnia potwierdzenie obecności cząsteczki S₆ (Rys. 15).

Obecność innych odmian molekularnych niż S₈ w siarce sublimowanej może być związana z procesem przetwórstwa. Warunki panujące podczas przetwórstwa siarki polegają m. in. na zastosowaniu wysokich temperatur, w których może dochodzić do rozpadu cząsteczki S₈ i tworzenia innych odmian cząsteczkowych zarówno cyklicznych jak i łańcuchowych. Zgodnie z literaturą takie procesy zachodzą w stanie stopionym, a mogą zaczynać się już nawet w trakcie topnienia struktury krystalicznej. Wynika to z faktu, że w stanie stopionym siarka znajduje się w stanie tzw. równowagi dynamicznej, polegającej na dominującej obecności formy pierścieniowej S₈ oraz innych odmian molekularnych [27-29].

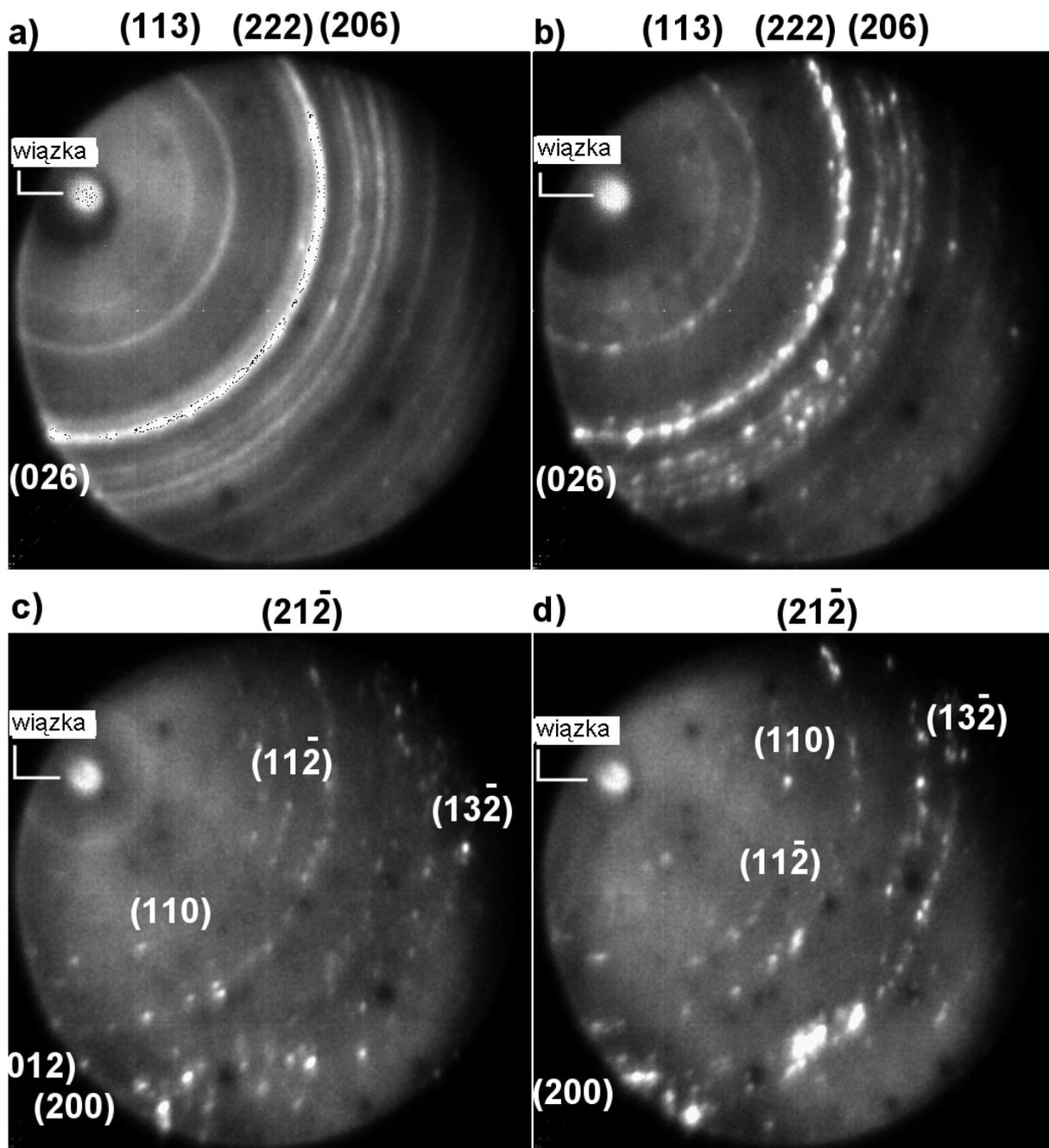


Rys. 14 Profile WAXS: a) zarejestrowany dla siarki w stanie źródłowym w temperaturze pokojowej przy użyciu licznika liniowego oraz teoretyczne dla b) formy α i c) formy β , obliczone z danych literaturowych [82] przy użyciu funkcji Gaussa.



Rys. 15 Spektra Ramana zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla siarki w stanie źródłowym oraz po wygrzewaniu w 91 °C przez $t=11520\text{min}$.

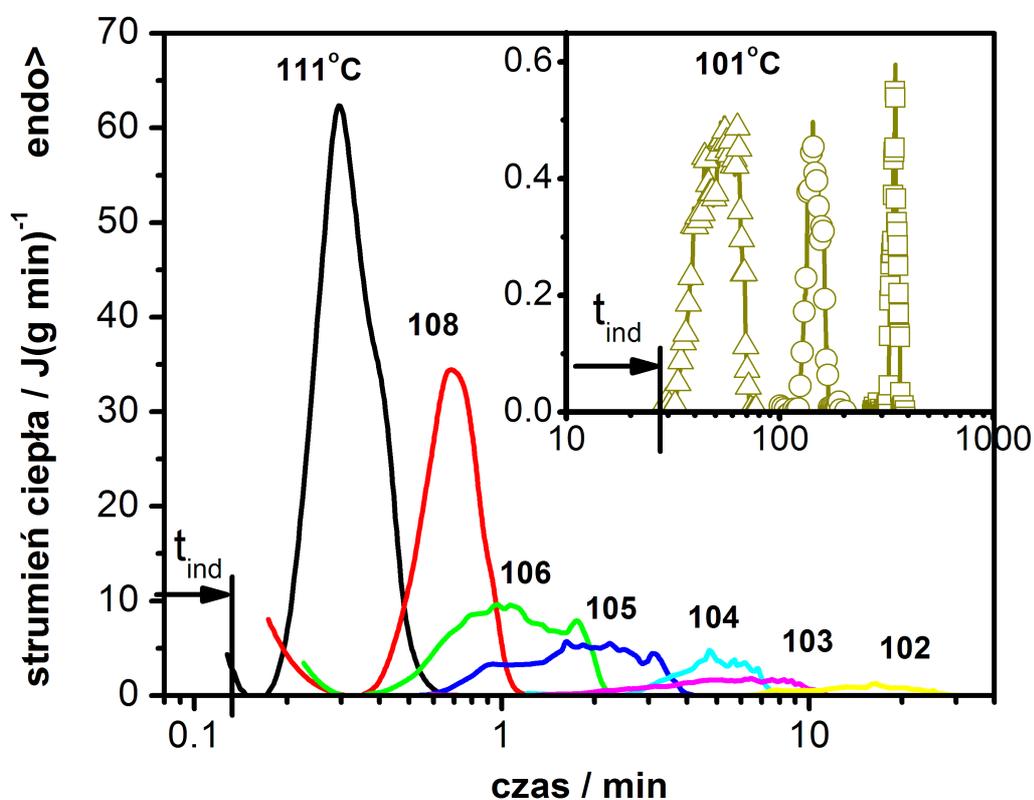
Badania zasadnicze prowadzono na siarce źródłowej poddanej uprzednio obróbce cieplnej. Obróbka polegała na wygrzewaniu siarki w temperaturze 91 °C przez 11520 minut. W efekcie otrzymano siarkę w tej samej formie krystalicznej co siarka w stanie źródłowym, czyli α (por. Rys. 16a i Rys. 16b), jednakże zbudowaną wyłącznie z termodynamicznie stabilnych cząsteczek S_8 , na co wskazały profile spektralne Ramana na Rys. 15. Dodatkowo, można zauważyć, że wygrzewanie siarki doprowadziło również do silnego rozrostu kryształów, manifestującego się azymutalną zależnością intensywności refleksów formy α (por. Rys. 16a i Rys. 16b). W warunkach gdy siarkę, zarówno w stanie źródłowym jak i po wygrzaniu w 91 °C przez 11520 min., poddano wygrzewaniu przez kilka godzin w temperaturze 111 °C, otrzymywano formę β . Zarejestrowane obrazy WAXS dla formy β również charakteryzowały się azymutalną zależnością intensywności refleksów, wskazującą na rozrost kryształów (Rys. 16c i Rys. 16d).



Rys. 16 Zdjęcia WAXS zarejestrowane licznikiem dwuwymiarowym: a) siarki w stanie źródłowym, b) siarki wygrzanej w 91 °C przez 11520 min, zarejestrowane w temperaturze pokojowej, oraz c) siarki w stanie źródłowym i d) siarki wygrzanej w 91 °C przez 11520 min, po dodatkowym wygrzewaniu przez kilka godzin w 111 °C, zarejestrowane w temperaturze 111°C. Zdjęcia a) i b) wskazują na formę α , a zdjęcia c) i d) na formę β (por. z Rys. 14b i Rys. 14c), o czym świadczą położenia charakterystycznych refleksów.

III.4.1.2. Przemiana siarki $\alpha \rightarrow \beta$ *Warunki izotermiczne*

Badania kalorymetryczne przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ w warunkach izotermicznych polegały na ogrzaniu próbki, zawierającej wyjściowo fazę α , do temperatury w zakresie stabilności formy β i rejestracji strumienia ciepła w czasie wytrzymywania próbki w stałej temperaturze. Pomiary przeprowadzono w zakresie 100 – 111 °C. Przemiana $\alpha \rightarrow \beta$ widoczna była w postaci pików endotermicznych. Przykładowe krzywe kalorymetryczne DSC przedstawia Rys. 17.

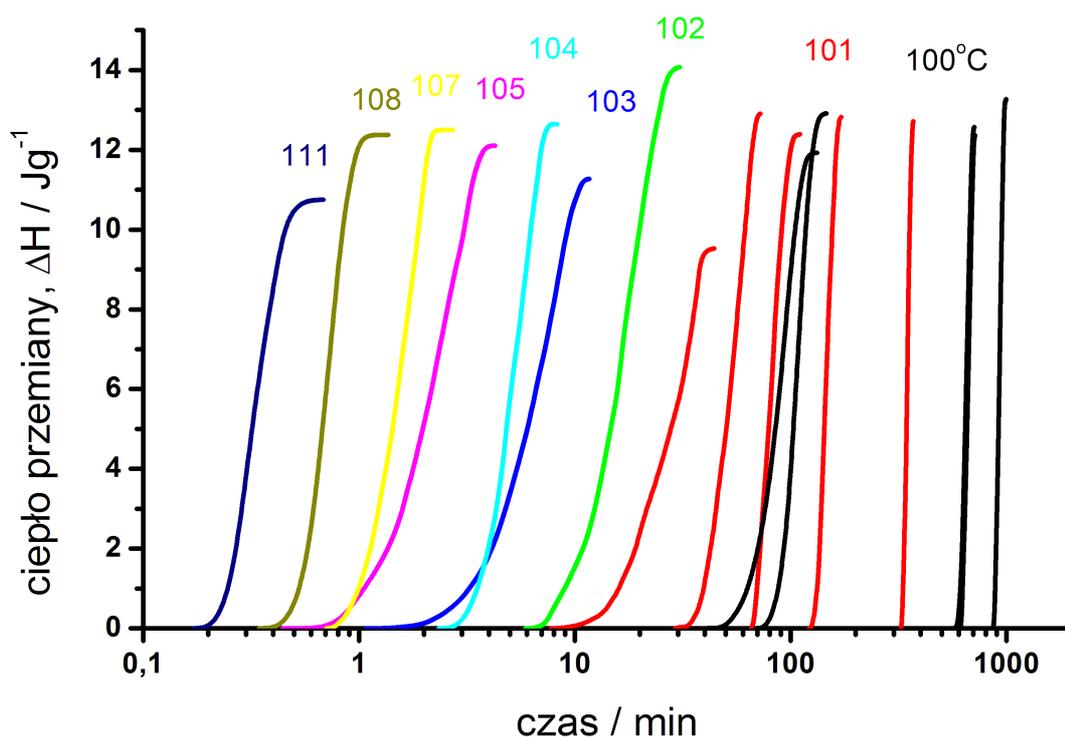


Rys. 17 Krzywe DSC dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ siarki w warunkach izotermicznych. Temperatura procesu oznaczona na rysunku. Masy próbek mieściły się w zakresie 6-26 mg . W ramce pokazano pomiary w 101°C wykonane dla trzech próbek.

Rys. 17 ilustruje wpływ temperatury na szybkość przebiegu przemiany $\alpha \rightarrow \beta$. Widać, że wraz z podwyższaniem temperatury, równoznacznym ze wzrostem przegrzania, czas potrzebny do całkowitej przemiany oraz czas indukcji t_{ind} ulega skróceniu. Charakterystyczny jest również wpływ temperatury na kształt pików. Widoczna jest nieregularność kształtu pików w warunkach małego przegrzania ($T < 106^\circ\text{C}$ na Rys. 17). Oczekuje się, że

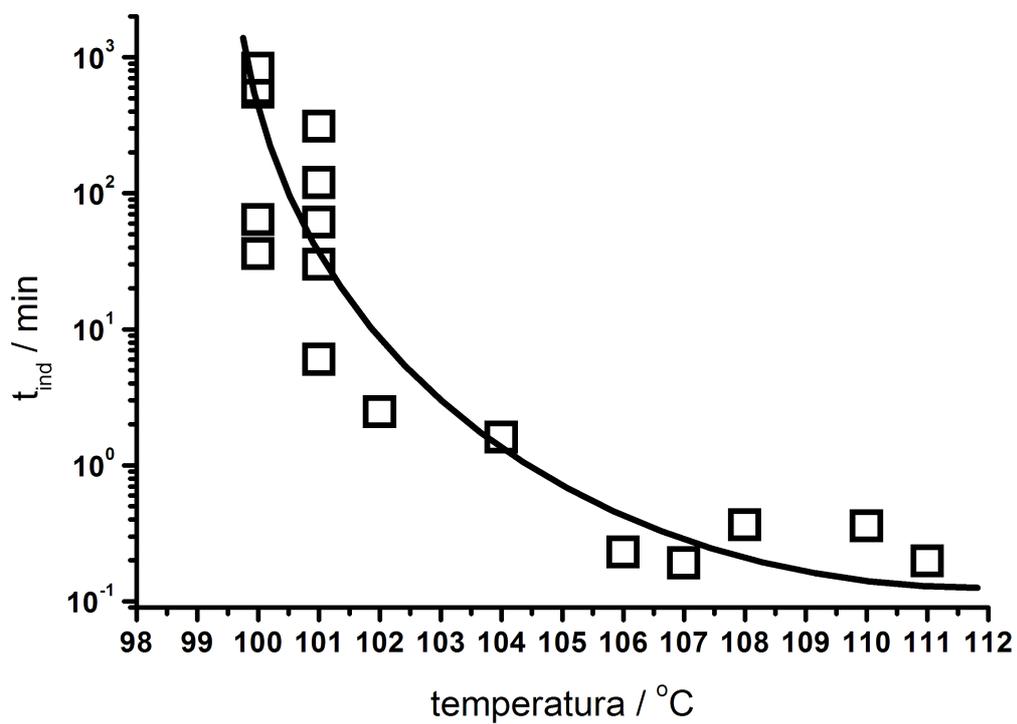
nieregularność kształtu pików jest wynikiem nałożenia się indywidualnych efektów cieplnych pochodzących od wzrostu niewielkiej liczby kryształów.

Całkowanie pików widocznych na Rys. 17 prowadzi do zależności ciepła przemiany ΔH od czasu. Jak widać z Rys. 18, wyznaczone końcowe wartości ciepła przemiany znajdują się w okolicach teoretycznej wartości entalpii przemiany $\Delta H_{\alpha\beta}^0 = 12,52 \text{ Jg}^{-1}$ [26], wskazując na pełne zachodzenie przemiany.



Rys. 18 Zależność ciepła przemiany od czasu dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ siarki w warunkach izotermicznych; temperatura podana na rysunku. W przypadku temperatur 100 i 101 °C pokazano wyniki otrzymane dla pięciu próbek.

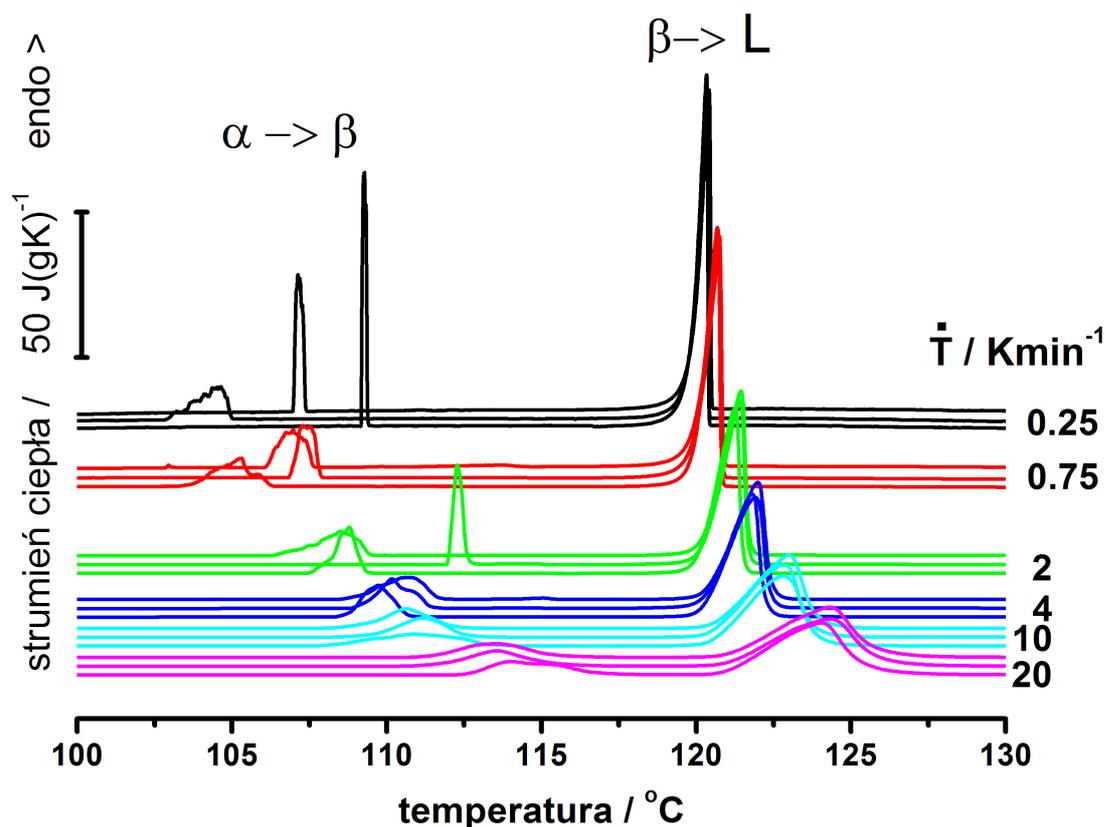
Rys. 19 ilustruje efekt wpływu temperatury na czas indukcji przemiany t_{ind} . Wyznaczone wartości charakteryzują się dużym rozrzutem, można jednak zauważyć silne wydłużanie się czasu indukcji wraz ze zbliżaniem się do równowagowej temperatury przemiany $T_{\alpha\beta}^0 = 95 \text{ °C}$.



Rys. 19 Zależność czasu indukcji t_{ind} dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ siarki w warunkach izotermicznych.

Warunki nieizotermiczne

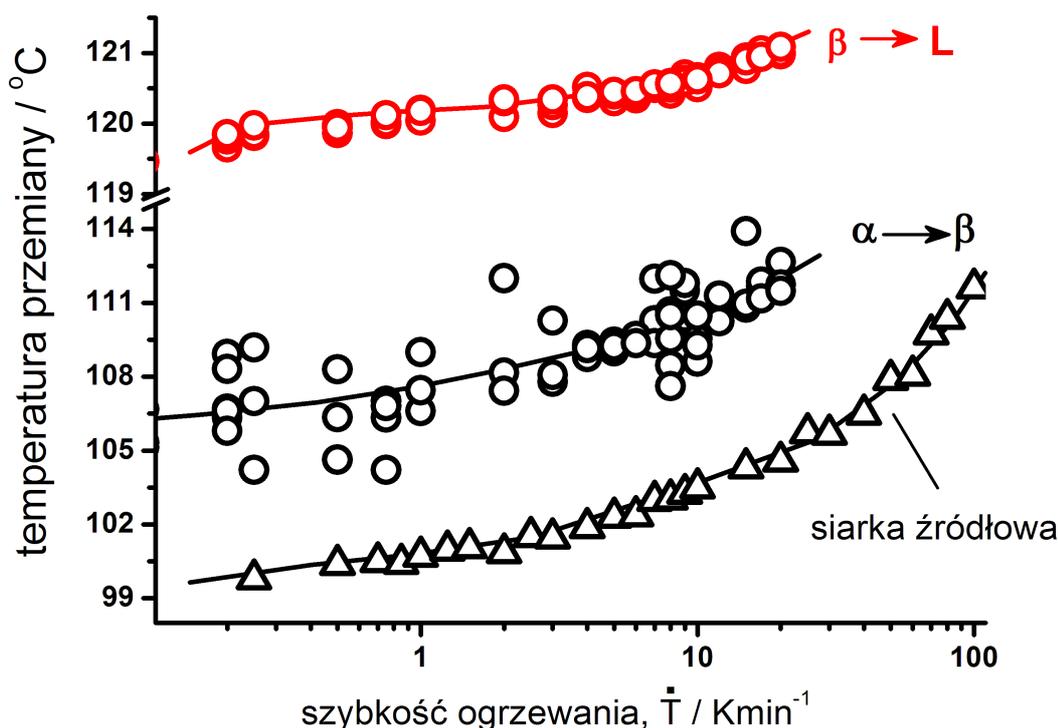
Eksperymenty w warunkach nieizotermicznych, przeprowadzono w zakresie szybkości 0.03-20 K/min. Przykładowe krzywe DSC przedstawia Rys. 20, na którym widać endotermiczne piki przemian, kolejno, $\alpha \rightarrow \beta$, a następnie topnienia formy β .



Rys. 20 Przykładowe krzywe DSC ogrzewania siarki α , trzech próbek dla każdej szybkości.

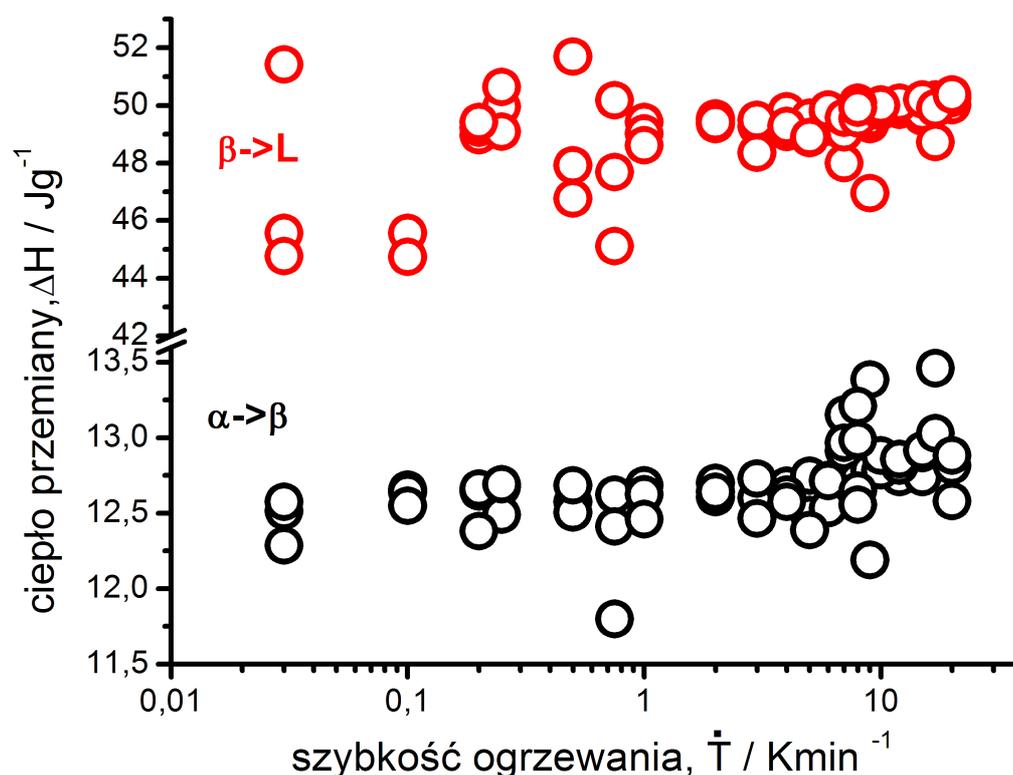
Podobnie jak w przypadku przemiany w warunkach izotermicznych, wyniki uzyskane dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ w warunkach nieizotermicznych charakteryzują się rozrzutem wartości początku przemiany, określonej w tym wypadku przez temperaturę. Dla porównania, wartości temperatury początku przemiany $\beta \rightarrow L$ oraz dodatkowo, przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ dla siarki w stanie źródłowym (nie wygrzewanej) [83] charakteryzują się gładką zależnością od szybkości ogrzewania, co ilustruje Rys. 21. Powyższe obserwacje wykazują nieregularny przebieg zarodkowania dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ siarki wygrzewanej. Ekstrapolacja do zerowej szybkości ogrzewania, zależności temperatury początku przemian $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow L$ powinna prowadzić do wartości teoretycznych, odpowiednio, $T_{\alpha\beta}^0 = 95^\circ\text{C}$ i $T_{\beta L}^0 = 120^\circ\text{C}$. Jednak, jak widać z

Rys. 21, ekstrapolowana temperatura początku przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ wynosi ok. 107 °C. Oczekuje się, że powyższa różnica wynika z wysokiej bariery energetycznej zarodkowania. W przypadku siarki źródłowej, ekstrapolowana do zerowej szybkości ogrzewania, temperatura początku przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ jest wyraźnie niższa, ok. 99 °C, co wskazuje na niższą barierę energetyczną zarodkowania. W przypadku topnienia fazy β siarki wygrzewanej, ekstrapolowana temperatura topnienia jest zgodna z wartością teoretyczną 120 °C, jeśli nie uwzględniać wartości temperatur otrzymanych dla szybkości ogrzewania niższych niż 0,2 Kmin⁻¹. Dla szybkości ogrzewania mniejszych niż 0,2 Kmin⁻¹ obserwuje się nagły spadek temperatury początku topnienia formy β poniżej 120 °C. Powyższe zachowanie związane jest prawdopodobnie ze skłonnością do rozpadu cząsteczek S₈ i tworzenia innych odmian cząsteczkowych, w tym polimerycznych w fazie ciekłej, których obecność obniża temperaturę topnienia kryształów [27]. Stąd dla małych szybkości ogrzewania i powolnego procesu topnienia powyższy efekt jest szczególnie wyraźny.



Rys. 21 Zależność temperatur początku przemian siarki $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow L$ od szybkości ogrzewania; eksperymenty przeprowadzono na 3-6 próbkach dla każdej szybkości. Dla porównania pokazano również wartości początku przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ wyznaczone dla siarki w stanie źródłowym (nie wygrzewanej) zawierającej dodatkowo inne formy molekularne niż S₈ (patrz III.4.1.1. Badania wstępne); więcej wyników dotyczących przebiegu przemian siarki w stanie wyjściowym (nie wygrzewanej) można znaleźć w pracy [83].

Ciepło przemian $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow L$ wyznaczone z powierzchni pików kalorymetrycznych przedstawia Rys. 22, wykazując zgodność wartości zmierzonych z wartościami teoretycznymi $\Delta H_{\alpha\beta}^0 = 12,52 \text{ Jg}^{-1}$ i $\Delta H_{\beta L}^0 = 50,13 \text{ Jg}^{-1}$ (Tabela 4, str.146).



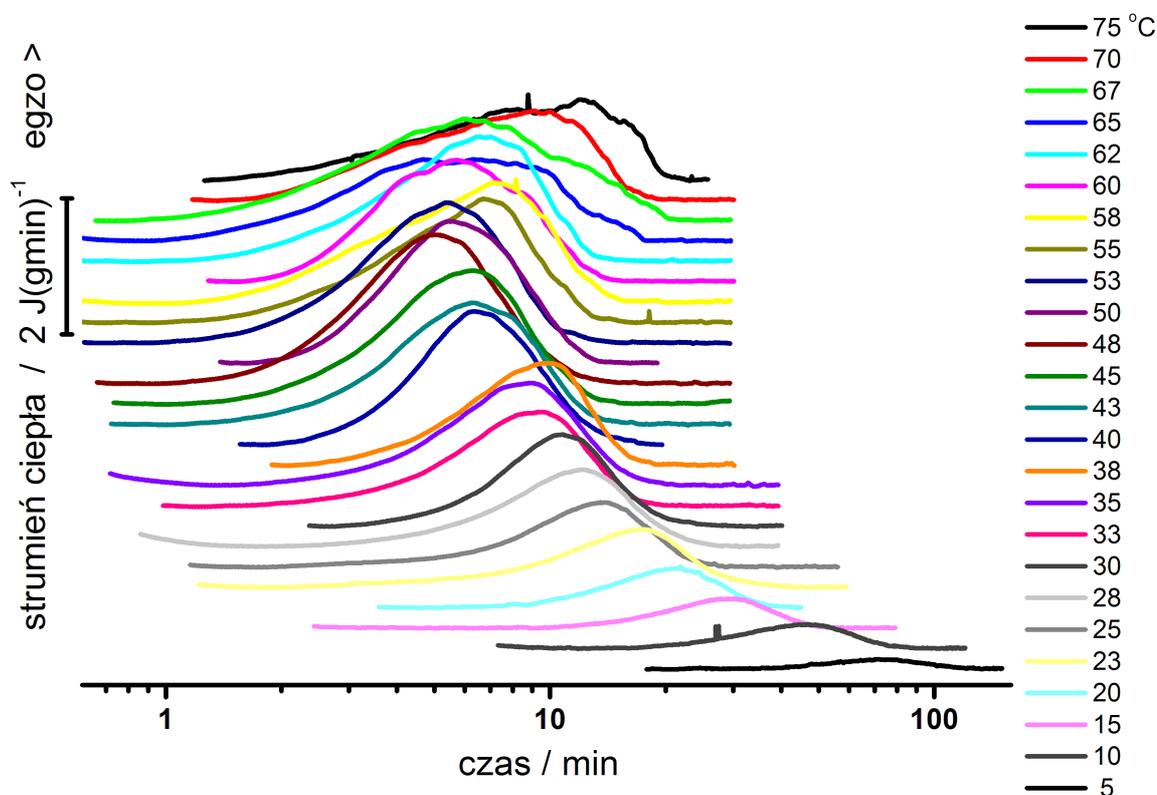
Rys. 22 Zależność ciepła przemian ΔH siarki $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow L$ od szybkości ogrzewania. Eksperymenty przeprowadzono na 3-6 próbkach dla każdej szybkości.

III.4.1.3. Przemiana siarki $\beta \rightarrow \alpha$

Badania przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ wymagały przygotowania próbek w formie β . Przygotowanie próbek w formie β polegało na ogrzaniu próbek wyjściowych, będących w formie α - S_8 , do temperatury 117°C i wygrzewaniu ich przez 2 min, prowadzącego do całkowitej przemiany wyjściowej formy α - S_8 w β - S_8 . Następnie, na tak przygotowanych próbkach przeprowadzono procesy izotermiczne i nieizotermiczne w zakresie temperaturowym stabilności formy α , czyli poniżej 95°C , podczas których obserwowano przemianę siarki $\beta \rightarrow \alpha$.

Warunki izotermiczne

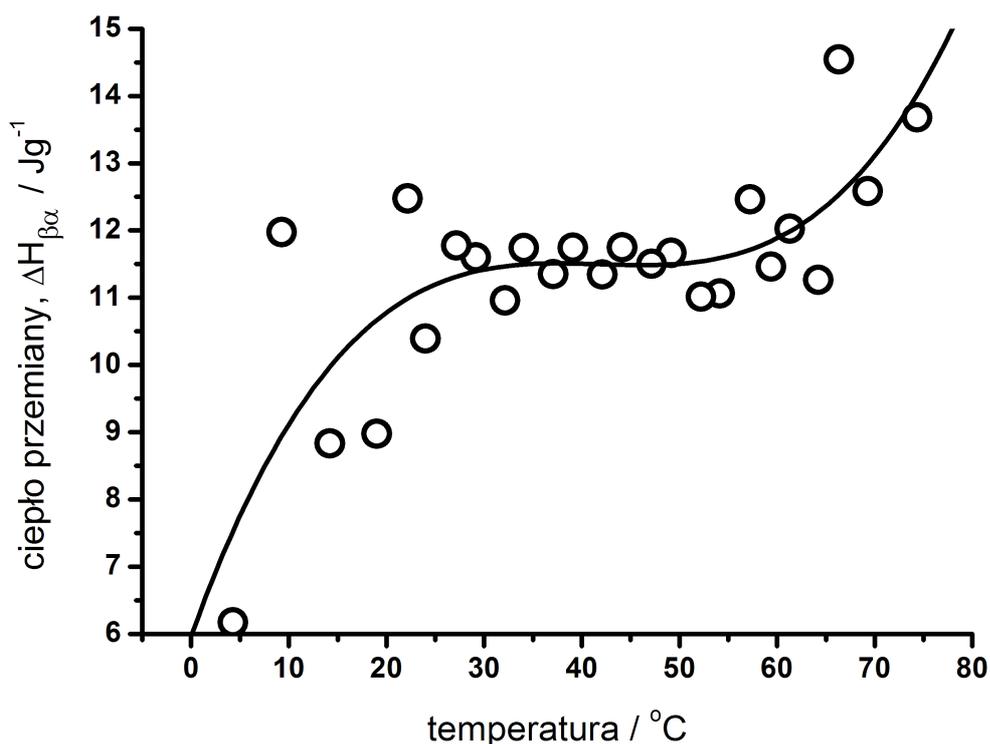
Krzywe DSC zarejestrowane dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ prezentuje Rys. 23. Widoczne jest, że przemiana ma charakter egzotermiczny, a wpływ temperatury na jej przebieg jest bardziej złożony niż w przypadku przemiany $\alpha \rightarrow \beta$. Rys. 23 pokazuje, że przemiana $\beta \rightarrow \alpha$ zachodzi najszybciej w temperaturze ok. 50°C . Ponadto, widoczny jest wyraźny wpływ temperatury na kształt pików przemiany. Dla temperatur powyżej 50°C , czyli dla małego przechłodzenia, piki DSC charakteryzują się nieregularnym kształtem wynikającym, prawdopodobnie, ze złożenia efektów cieplnych wzrostu małej liczby kryształów. Wraz z obniżaniem temperatury poniżej 50°C rośnie stopień przechłodzenia powodując powstawanie i wzrost dużej liczby kryształów, co skutkuje gładkim kształtem pików DSC (Rys. 23).



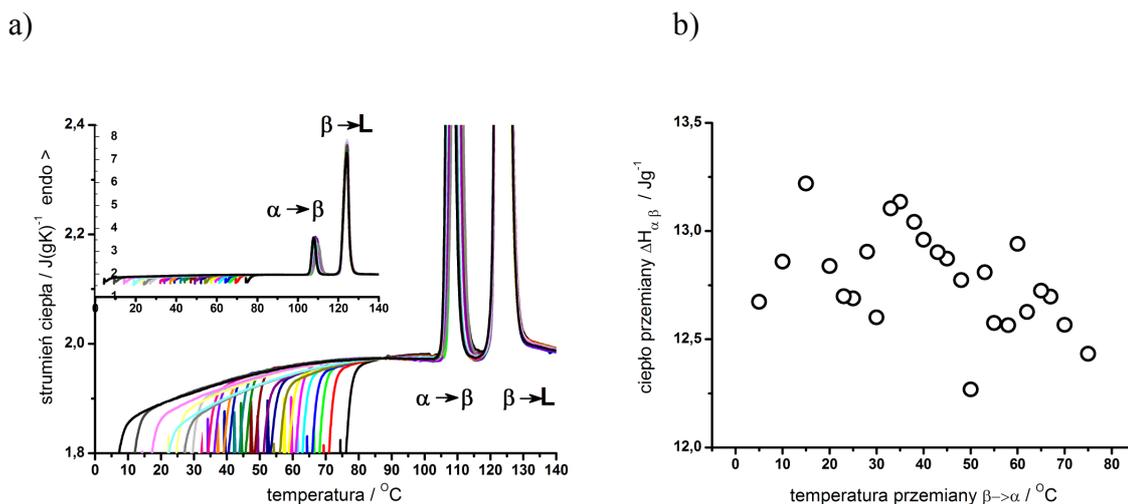
Rys. 23 Przebiegi DSC zarejestrowane dla przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ siarki w warunkach izotermicznych w różnych temperaturach.

Wartości ciepła przemiany $\beta \rightarrow \alpha$, wyznaczone z powierzchni zarejestrowanych pików (Rys. 23) wykazały zależność od temperatury przemiany. Stwierdzono, że dla temperatur z zakresu $25^\circ\text{C} < T < 60^\circ\text{C}$ wartości ciepła przemiany $\Delta H_{\beta\alpha}$ były zbliżone do wartości teoretycznej $\Delta H_{\alpha\beta}^0 = 12,52 \text{ Jg}^{-1}$ (Tabela 4). W przypadku temperatur przemiany niższych niż ok. 25°C stwierdzono wyraźny spadek wartości ciepła przemiany $\Delta H_{\beta\alpha}$ (Rys. 24). Wydaje się, że

otrzymana zależność może wynikać z zależności temperaturowej wartości równowagowej entalpii przemiany $\Delta H_{\alpha\beta}^0(T)$. Możliwe jest także, że wartości wyznaczone w niskich temperaturach są zaniżone z uwagi na mały strumień ciepła pochodzący od coraz wolniej zachodzącej przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ (Rys. 23). Mało prawdopodobne jest przypuszczenie, że dla temperatur niższych niż 25 °C przemiana $\beta \rightarrow \alpha$, z przyczyn kinetycznych, nie zachodzi w pełni. Aby to potwierdzić, przeanalizowano przebiegi ogrzewania zarejestrowane bezpośrednio po przemianie $\beta \rightarrow \alpha$. W trakcie przebiegów rejestrowano przemianę odwrotną, czyli $\alpha \rightarrow \beta$ (Rys. 25a). Z powierzchni pików przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ otrzymano stałą wartość ciepła przemiany $\Delta H_{\alpha\beta} \approx 12,7 \text{ Jg}^{-1}$ (Rys. 25b), co świadczy o pełnym zachodzeniu przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ w całym zakresie temperatur (Rys. 23). Wydaje się więc, że kształt zależności widocznej na Rys. 24 odzwierciedla zależność ciepła przemiany od temperatury.



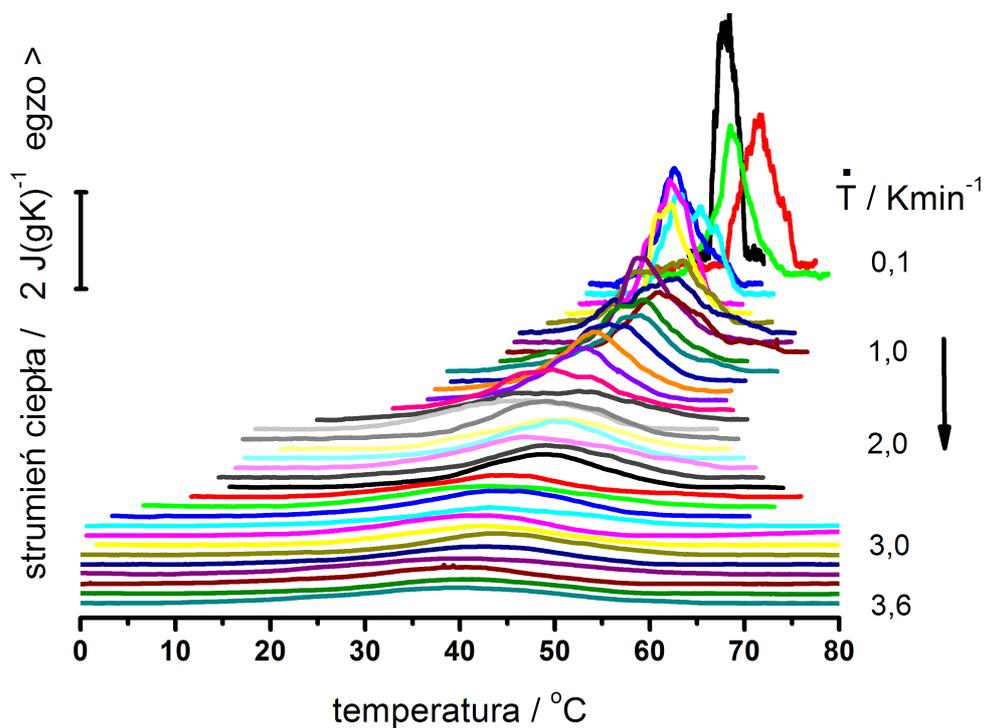
Rys. 24 Zależność temperaturowa ciepła przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ siarki dla warunków izotermicznych wyznaczona z przebiegów na Rys. 23.



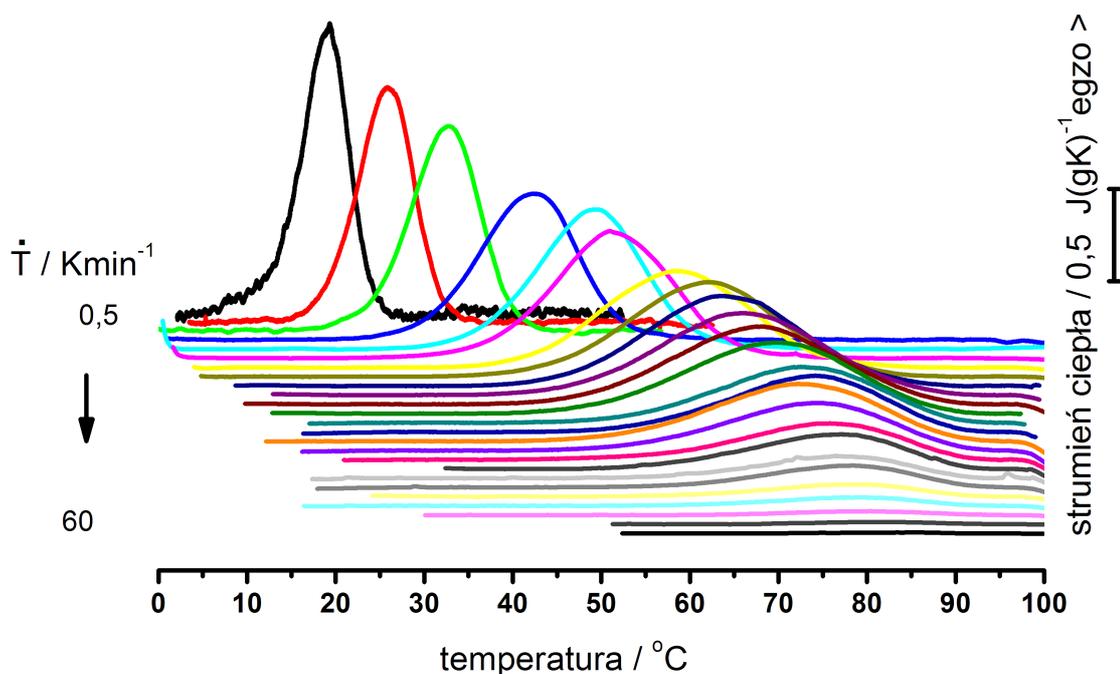
Rys. 25 a) Przebiegi ogrzewania zarejestrowane bezpośrednio po przemianie $\beta \rightarrow \alpha$ w warunkach izotermicznych (Rys. 23), oraz b) wyznaczone z nich wartości ciepła przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ w funkcji temperatury przemiany $\beta \rightarrow \alpha$. Szybkość ogrzewania 20 Kmin⁻¹.

Warunki nieizotermiczne

Z uwagi na małą szybkość przemiany, badania nieizotermiczne przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ wymagały zastosowania szybkości chłodzenia na poziomie co najwyżej kilku Kmin⁻¹. Przy zastosowaniu szybkości chłodzenia powyżej 35 Kmin⁻¹ możliwe było przechłodzenie siarki w formie β do temperatury 0 °C, z całkowitym pominięciem przemiany $\beta \rightarrow \alpha$. Pozwoliło to na zbadanie przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ również w warunkach ogrzewania. Przeprowadzono zatem dwa rodzaje nieizotermicznych eksperymentów, podczas chłodzenia i ogrzewania, czyli w warunkach rosnącego i malejącego przechłodzenia. Przebiegi DSC zarejestrowane podczas chłodzenia oraz ogrzewania przedstawione są odpowiednio na Rys. 26 i Rys. 27. Widoczne są piki egzotermiczne towarzyszące przemianie siarki $\beta \rightarrow \alpha$. Podobnie, jak dla przemiany w warunkach izotermicznych, można zauważyć nieregularny kształt pików przemiany w warunkach małego przechłodzenia. Świadczy to o małej gęstości zarodkowania. Z kolei, regularne gładkie piki towarzyszą przemianie przy dużych szybkościach chłodzenia (Rys. 26) oraz przy wszystkich szybkościach ogrzewania (Rys. 27). Są to warunki dużego przechłodzenia, i oczekuje się, że regularne gładkie piki świadczą o dużej gęstości zarodkowania.

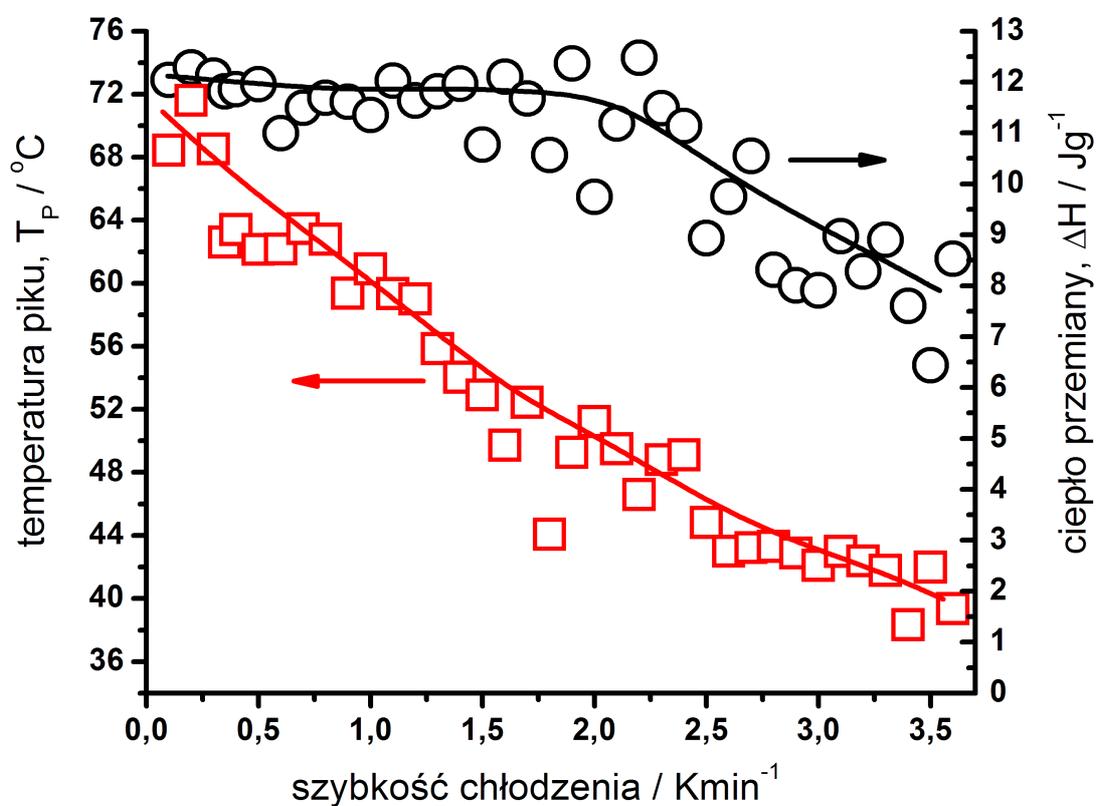


Rys. 26 Przebiegi DSC dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ zarejestrowane w trakcie chłodzenia z różnymi szybkościami.

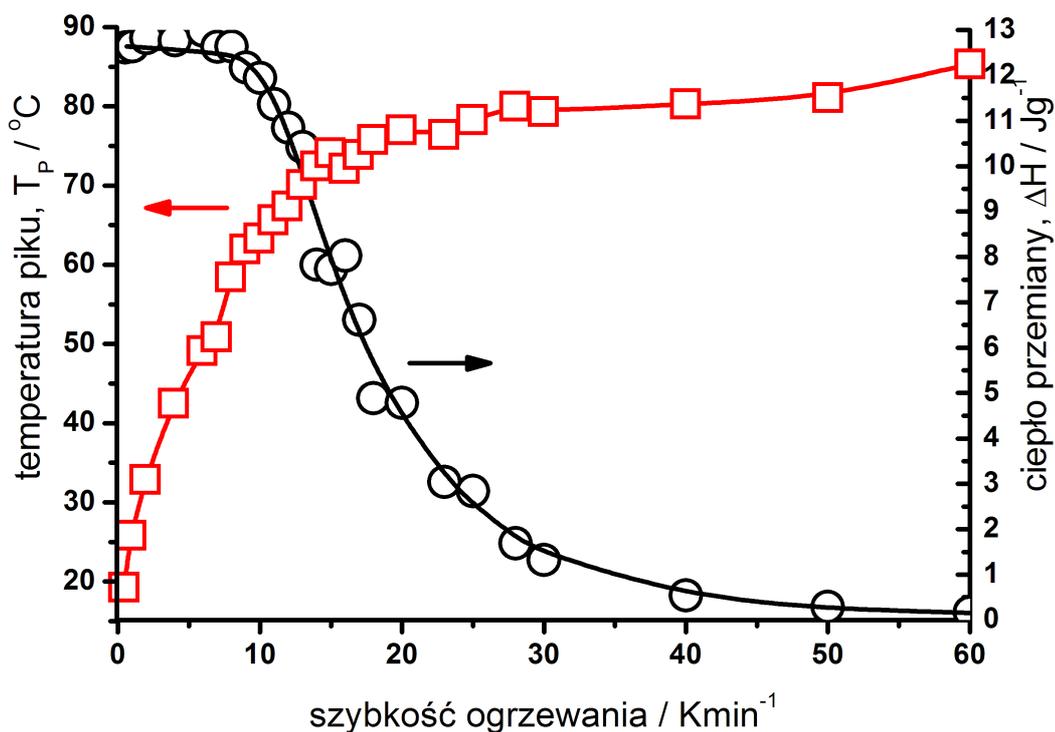


Rys. 27 Przebiegi DSC dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ zarejestrowane w trakcie ogrzewania z różnymi szybkościami, po uprzednim chłodzeniu z szybkością 35 Kmin⁻¹ do 0 °C.

Wpływ szybkości chłodzenia i ogrzewania na wartości ciepła przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$, ΔH , oraz temperaturę pikową przemiany T_p , pokazują odpowiednio Rys. 28 i Rys. 29. Wzrost szybkości chłodzenia powoduje przesuwanie się pików przemiany w kierunku niższych temperatur T_p . Towarzyszy temu stała wartość ciepła przemiany, $\Delta H \approx 12 \text{ Jg}^{-1}$, której spadek można zaobserwować dopiero dla szybkości chłodzenia większych niż 2 Kmin^{-1} , co odpowiada temperaturom T_p poniżej 50°C (Rys. 28). Spadek ciepła przemiany ΔH przy szybkościach chłodzenia $> 2 \text{ Kmin}^{-1}$ świadczy o tym, że przemiana nie przebiega do końca, i można się spodziewać istotnego spadku szybkości przemiany.



Rys. 28 Temperatura pikowa T_p oraz ciepło przemiany ΔH dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ podczas chłodzenia, wyznaczone z przebiegów DSC na Rys. 26.



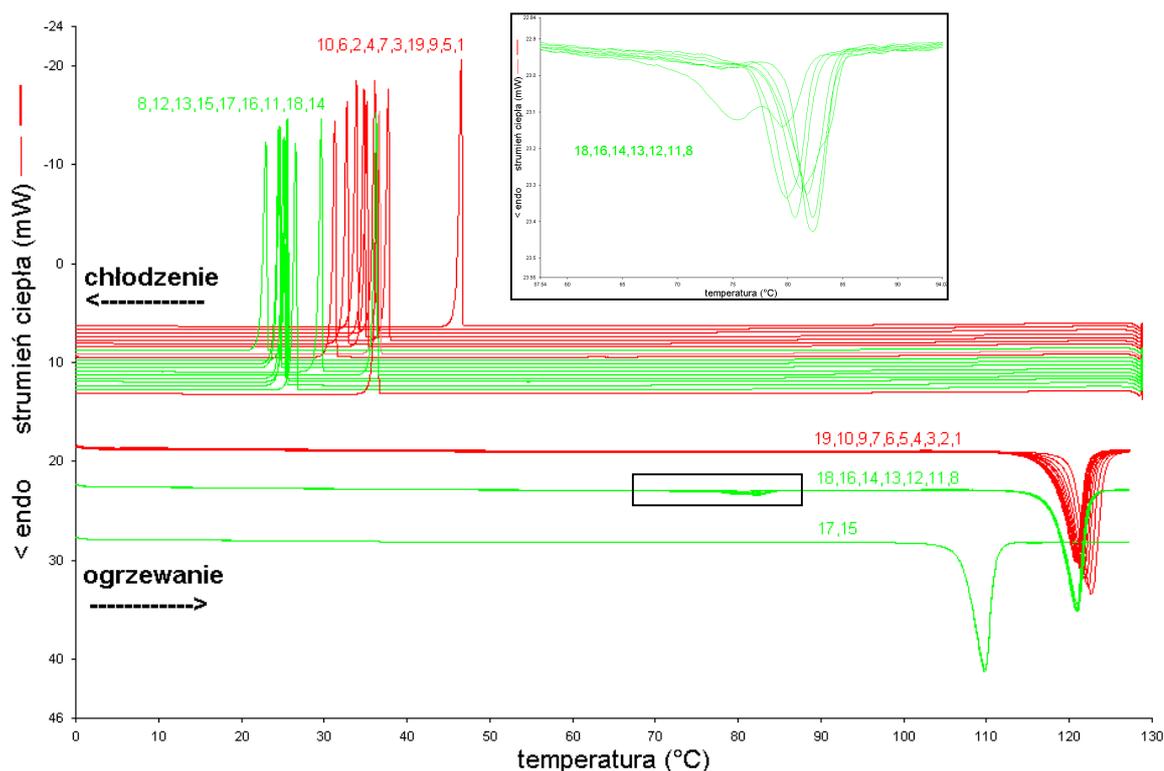
Rys. 29 Temperatura pików T_p oraz ciepło przemiany ΔH dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ podczas ogrzewania wyznaczone z przebiegów DSC na Rys. 27.

W przypadku przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ w warunkach ogrzewania ze stanu przechłodzonego, mamy sytuację, w której przemiana zachodzi przy zmniejszającym się stopniu przechłodzenia. Jak widać z Rys. 27, wzrost szybkości ogrzewania powoduje przesuwanie się pików przemiany w kierunku wyższych temperatur, co ilustrują wartości temperatury pików T_p na Rys. 29. Zastosowanie szybkości ogrzewania większych niż 10 Kmin^{-1} prowadzi do zahamowania postępu przemiany, wyrażającego się spadkiem wartości ciepła przemiany, ΔH , a przy zastosowaniu szybkości niewiele powyżej 60 Kmin^{-1} , możliwe jest całkowite uniknięcie przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ podczas ogrzewania (Rys. 29).

III.4.1.4. Krystalizacja siarki ze stopu

Badania kalorymetryczne krystalizacji siarki ze stanu stopionego ujawniły złożony charakter przemiany. Duży rozrzut wyników dla krystalizacji siarki wymagał przeprowadzenia dużej liczby prób w takich samych warunkach eksperymentalnych. Przeprowadzono w sumie kilkaset prób w warunkach nieizotermicznych, przy zastosowaniu trzech szybkości chłodzenia 10, 20 i 30 Kmin⁻¹. Przed chłodzeniem próbki były wytrzymywane w 130°C przez 2 min. Badania prowadzono wielokrotnie na tych samych próbkach, do 20 przebiegów na jednej próbce.

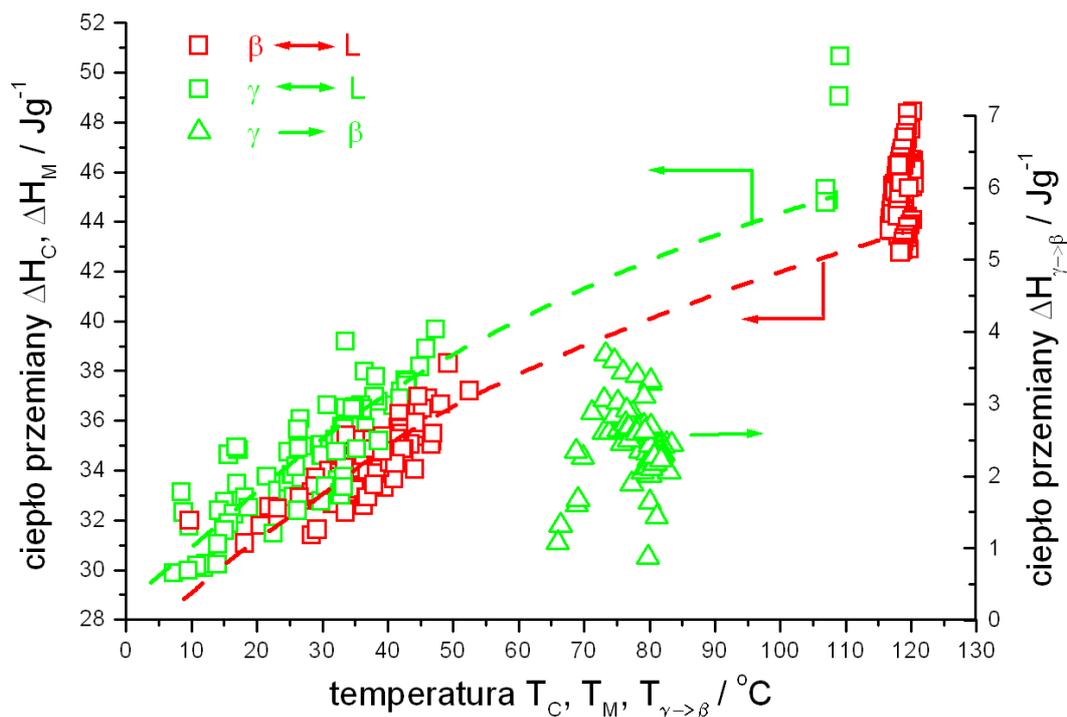
Rys. 30 przedstawia krzywe DSC zarejestrowane dla jednej próbki siarki poddanej wielokrotnym próbom ogrzewania i chłodzenia. Podczas procesu chłodzenia widoczny jest zawsze pojedynczy, wąski egzotermiczny pik krystalizacji. Identyfikację fazy krystalicznej powstałej podczas chłodzenia oparto na analizie przebiegów ogrzewania zarejestrowanych bezpośrednio po krystalizacji. Jeśli podczas ogrzewania obserwowano wyłącznie pojedynczy endotermiczny pik topnienia w temperaturze ok. 120°C, stwierdzano, że podczas chłodzenia powstała faza β [26] (czerwone krzywe ogrzewania na Rys. 30). W przypadku, gdy podczas ogrzewania obserwowano pojawienie się pojedynczego endotermicznego pik topnienia w temperaturze ok. 106°C, stwierdzano, że podczas chłodzenia powstała faza γ [26] (zielone dolne krzywe ogrzewania na Rys. 30). Ponadto, przyjęto, że fazę γ otrzymywano również gdy przebiegi ogrzewania charakteryzowały się występowaniem niewielkiego (ok. 3 Jg⁻¹) endotermicznego pik w zakresie temperatur 70 – 90 °C, po którym występował endotermiczny pik topnienia przy 120 °C (górne zielone przebiegi ogrzewania na Rys. 30). Pik topnienia przy 120 °C odpowiada topnieniu fazy β , natomiast pik pojawiający się w zakresie 70 – 90 °C towarzyszy przemianie $\gamma \rightarrow \beta$. Wskazuje na to zbliżona wartość różnicy wartości ciepła krystalizacji faz γ i β , wyznaczonych z przebiegów chłodzenia. Ponadto, zmierzona bezpośrednio wartość ciepła pik dla przemiany $\gamma \rightarrow \beta$ odpowiada różnicy teoretycznych wartości entalpii topnienia faz γ i β ($\Delta H_{\gamma L}^0 - \Delta H_{\beta L}^0$) \approx 5 Jg⁻¹ (Tabela 4, str.146). Należy zaznaczyć, że zarówno forma β jak i γ krystalizują jako formy termodynamicznie niestabilne. Wynika to faktu, że poniżej 95 °C termodynamicznie stabilną modyfikacją jest forma α (Tabela 4). Ponadto, fakt zachodzenia przemiany $\gamma \rightarrow \beta$ (Rys. 30), wskazuje, że faza γ jest mniej stabilna termodynamicznie niż faza β .



Rys. 30 Wielokrotne przebiegi DSC dla jednej próbki siarki. Chłodzenie z szybkością 10 Kmin^{-1} , ogrzewanie 20 Kmin^{-1} w zakresie temperatur $0\text{-}130 \text{ }^\circ\text{C}$. Liczby oznaczają numer kolejnego przebiegu (próby). Przebiegi chłodzenia oznaczone kolorem czerwonym – krystalizacja i ogrzewanie fazy β , kolorem zielonym – krystalizacja i ogrzewanie fazy γ . Zielone przebiegi ogrzewania z obszarem zaznaczonym ramką (patrz powiększenie) dotyczą próbek γ , dla których obserwowano pik przemiany $\gamma \rightarrow \beta$ w zakresie $70 - 90^\circ\text{C}$ a następnie pik topnienia fazy β .

Z przebiegów chłodzenia wyznaczono temperatury początku krystalizacji T_C oraz wartości ciepła krystalizacji ΔH_C , a z krzywych ogrzewania określano typ fazy krystalicznej (β , γ) powstałej w trakcie chłodzenia. Z przebiegów ogrzewania określono również temperatury początku topnienia T_M oraz ciepła topnienia ΔH_M faz β i γ , a także temperatury i ciepła przemiany polimorficznej $\gamma \rightarrow \beta$, odpowiednio $T_{\gamma \rightarrow \beta}$ i $\Delta H_{\gamma \rightarrow \beta}$. Zależności temperaturowe wartości bezwzględnej ciepła przemian $\beta \leftrightarrow L$, $\gamma \leftrightarrow L$ oraz $\gamma \rightarrow \beta$ prezentuje Rys. 31. W zakresie niskich temperatur ($T < 60^\circ\text{C}$) wartości ciepła dotyczą krystalizacji, a w okolicy 120°C i 106°C przemian topnienia, odpowiednio, form β i γ . Jak widać z Rys. 31, wartości ciepła przemiany $\gamma \leftrightarrow L$ są większe niż wartości ciepła przemiany $\beta \leftrightarrow L$. Wyższe wartości ΔH dla przemiany $\gamma \leftrightarrow L$ wskazują, że entalpia formy γ jest niższa od entalpii formy β ($H_\gamma < H_\beta$). Z zależności na zmianę entropii $\Delta S = \Delta H/T^0$, wynika, że zmiana entropii dla przemiany $\gamma \leftrightarrow L$ jest również większa, co oznacza, że uporządkowanie fazy γ jest większe niż uporządkowanie fazy β .

(entropie $S_\beta > S_\gamma$). Różnica ciepła przemian $\gamma \leftrightarrow L$ i $\beta \leftrightarrow L$ jest niewielka i wynosi ok. 3 Jg^{-1} , co pokazują bezpośrednio wartości ciepła przemiany $\gamma \rightarrow \beta$ zmierzone w temperaturach $70\text{-}80^\circ\text{C}$ (Rys. 31). Dodatkowo, uwagę zwraca duży wpływ temperatury na wartości entalpii przemian $\beta \leftrightarrow L$ i $\gamma \leftrightarrow L$.



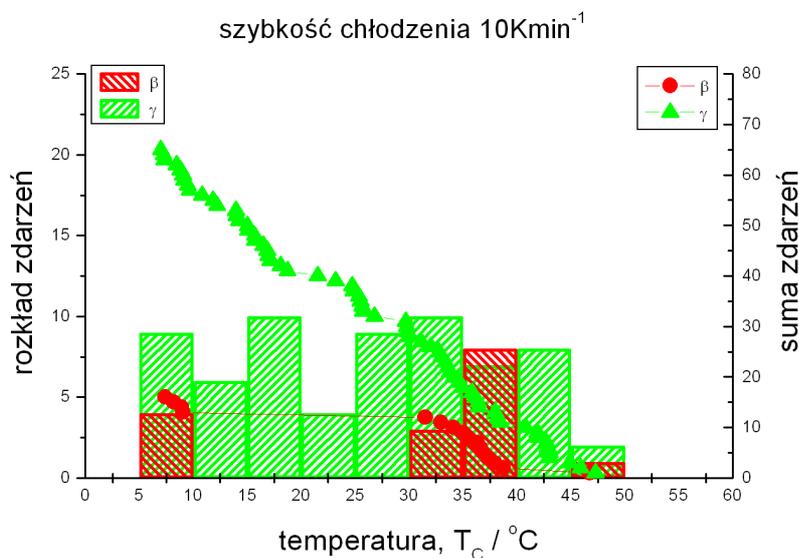
Rys. 31 Zależności ciepła przemian od temperatury wyznaczone z przebiegów DSC dotyczących badań krystalizacji siarki ze stopu. Wartości bezwzględne ciepła krystalizacji i topnienia fazy β - czerwone kwadraty, fazy γ - zielone kwadraty; ciepło przemiany $\gamma \rightarrow \beta$ - zielone trójkąty.

Statystykę krystalizacji faz β i γ przedstawia Rys. 32. Można zauważyć, że przedział temperatur w jakim może wystąpić zdarzenie krystalizacji jest bardzo szeroki i wynosi ok. 50°C . Porównując wyniki eksperymentów przeprowadzonych z różnymi szybkościami chłodzenia widać zmiany w rozkładach zdarzeń krystalizacji. Dla szybkości chłodzenia 10 Kmin^{-1} (Rys. 32a) w przeważającej większości wypadków (65/81) siarka krystalizowała jako faza γ . Przy szybkości 30 Kmin^{-1} (Rys. 32c) występuje sytuacja odwrotna, 72/93 przypadków to krystalizacja fazy β . Dla szybkości pośredniej 20 Kmin^{-1} (Rys. 32b), statystyki dla faz β i γ są zbliżone, z drobną przewagą zdarzeń krystalizacji fazy γ (70/125). Widać z tego wyraźnie, że w warunkach dużej szybkości chłodzenia preferowaną formą krystaliczną jest bardziej

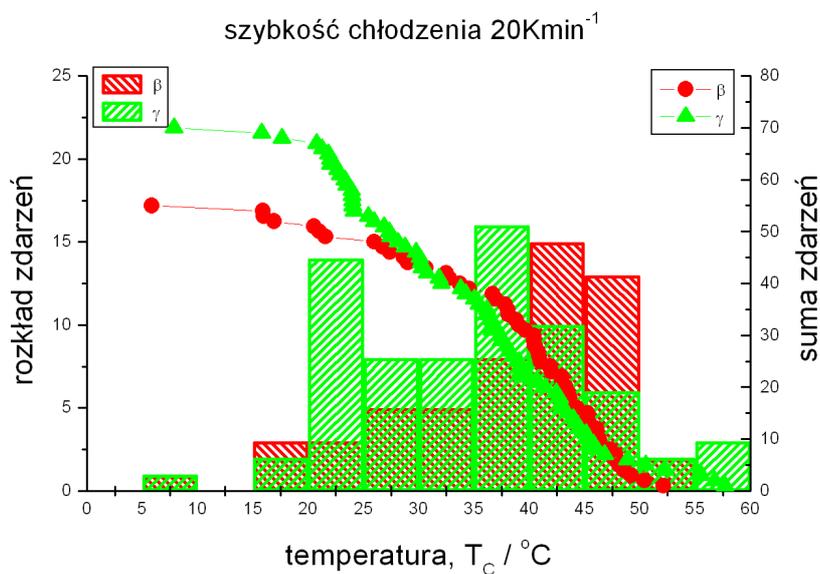
termodynamicznie stabilna faza β , a przy małych szybkościach chłodzenia częściej krystalizuje mniej termodynamicznie stabilna faza γ .

Ze względu na statystyczny charakter krystalizacji oraz bardzo dużą szybkość krystalizacji (wąskie piki), rozkłady statystyczne krystalizacji potraktowano jako charakterystyki szybkości zarodkowania. W powyższym ujęciu widać, że rozkłady wyznaczone przy szybkości chłodzenia 30 Kmin^{-1} wykazują wyraźne maksima szybkości zarodkowania. Dla fazy β maksimum szybkości zarodkowania widoczne jest przy $40\text{-}45^\circ\text{C}$, a dla fazy γ przy $30\text{-}35^\circ\text{C}$ (Rys. 32c). W przypadku mniejszych szybkości chłodzenia, rozkłady temperatur zarodkowania stają się szersze i bardziej rozmyte, tracąc przejawianie się wyraźnego maksimum. Wyjątkiem jest rozkład dla fazy β przy szybkości chłodzenia 20 Kmin^{-1} , pokazujące podobne maksimum jak w przypadku szybkości chłodzenia 30 Kmin^{-1} , czyli przy $40\text{-}45^\circ\text{C}$ (Rys. 32b). Biorąc pod uwagę wartości temperatur równowagowych topnienia faz β i γ , $T_{\beta L}^0 = 120^\circ\text{C}$ i $T_{\gamma L}^0 = 106^\circ\text{C}$ (Tabela 4), można stwierdzić, że maksima szybkości zarodkowania obydwu faz występują w warunkach podobnego przechłodzenia.

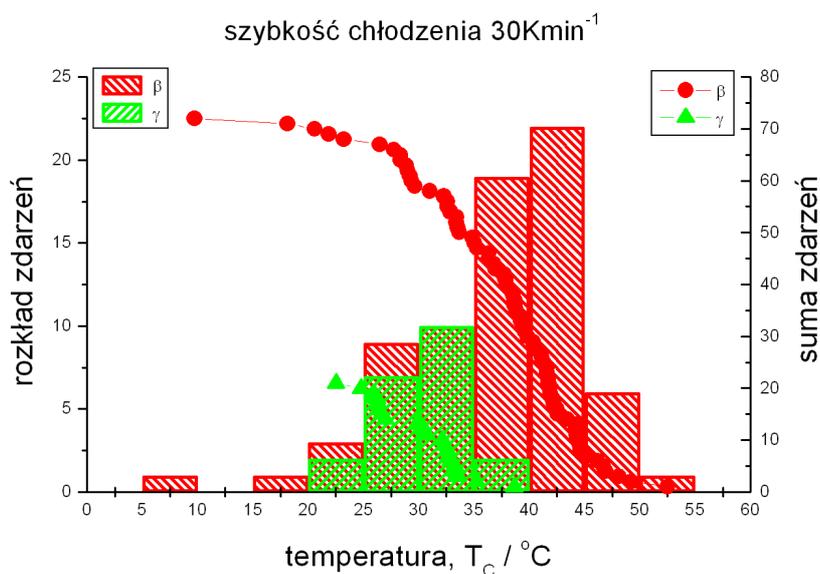
a)



b)



c)



Rys. 32 Rozkład statystyczny temperatur krystalizacji oraz suma zdarzeń krystalizacji zliczana od strony wysokich temperatur dla faz β i γ . Szybkość chłodzenia a) 10Kmin^{-1} , b) 20Kmin^{-1} , c) 30Kmin^{-1} .

Przedstawione wyniki wskazują, że istotną rolę w procesie krystalizacji stopionej siarki odgrywają bariery energetyczne związane z zarodkowaniem. Przejawia się to dużym stopniem przechłodzenia oraz szerokim rozrzutem wartości. Wydaje się, że wysokie bariery energetyczne zarodkowania prowadzą do krystalizacji nierównowagowych termodynamicznie form krystalicznych β i γ , charakteryzujących się niskim stopniem uporządkowania w stosunku do równowagowej termodynamicznie formy α . Szybkość chłodzenia stopu ma

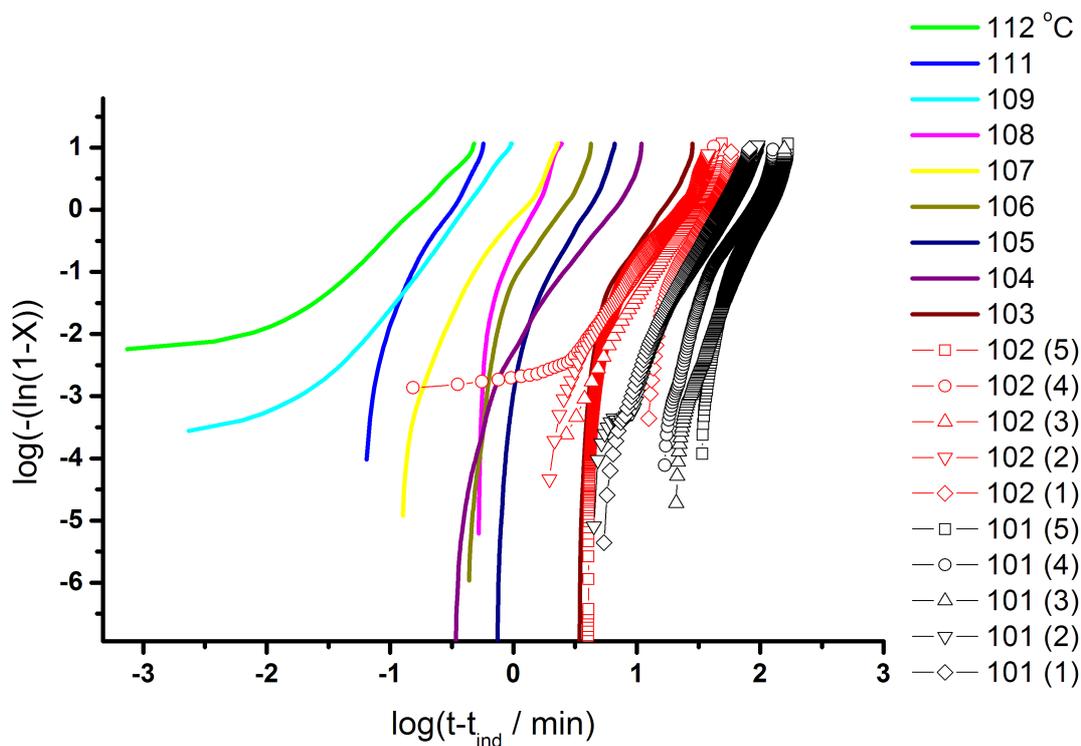
wpływ na rodzaj powstającej formy krystalicznej. Zastosowanie większych szybkości chłodzenia sprzyja powstawaniu bardziej uprzywilejowanej termodynamicznie formy β . W przypadku powolnego chłodzenia preferowaną formą krystaliczną jest faza γ . Może to mieć związek z tendencją stopionej siarki do zmian w budowie na poziomie cząsteczkowym, jak sugeruje Steudel [27], czemu sprzyja wydłużony czas powolnego chłodzenia.

III.4.1.5. Kinetyka przemian fazowych siarki

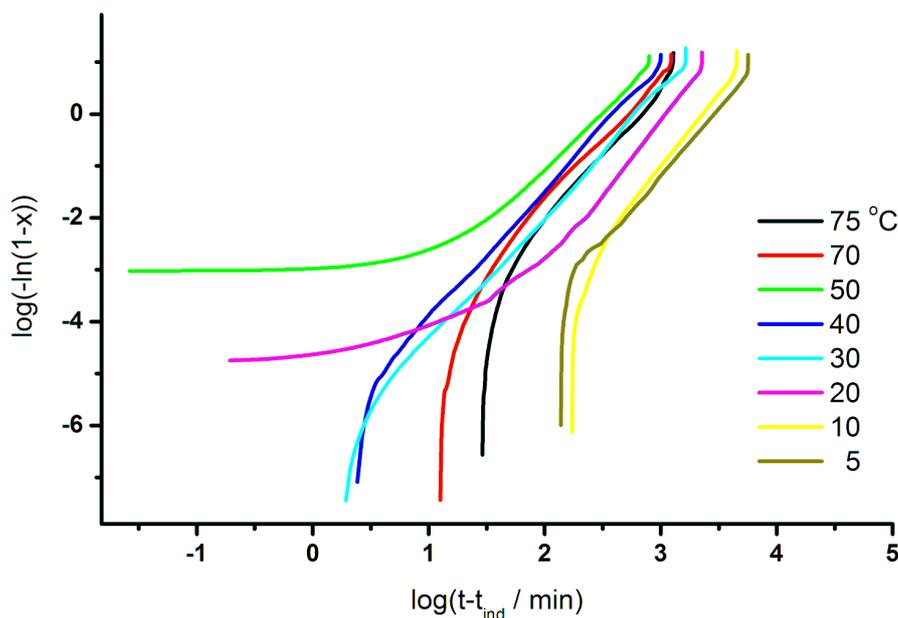
Analizę kinetyki przemian fazowych siarki oparto na zależnościach stopnia przemiany od czasu, $X(t)$, dla warunków izotermicznych oraz od temperatury, $X(T)$, dla warunków nieizotermicznych, wyznaczonych przez całkowanie pików DSC.

Dla warunków izotermicznych pierwsze przybliżenie kinetyki uzyskano stosując równanie Avramiego (73), zakładające czasową stałość parametrów kinetycznych. Zależności $\log(-\ln(1-X))$ od $\log(t-t_{ind})$ dla przemian $\alpha \rightarrow \beta$ oraz $\beta \rightarrow \alpha$ przedstawiają, odpowiednio, Rys. 33a i b. Zależności nie mają charakteru liniowego w całym zakresie przemiany, czyli parametry kinetyczne k i n nie mogą być niezależne od czasu. Oznacza to, że równanie Avramiego nie w pełni opisuje przedstawiane przemiany. Należy zauważyć, że najgorsze dopasowanie modelu Avramiego jest zlokalizowane w początkowej fazie przemiany.

a)



b)



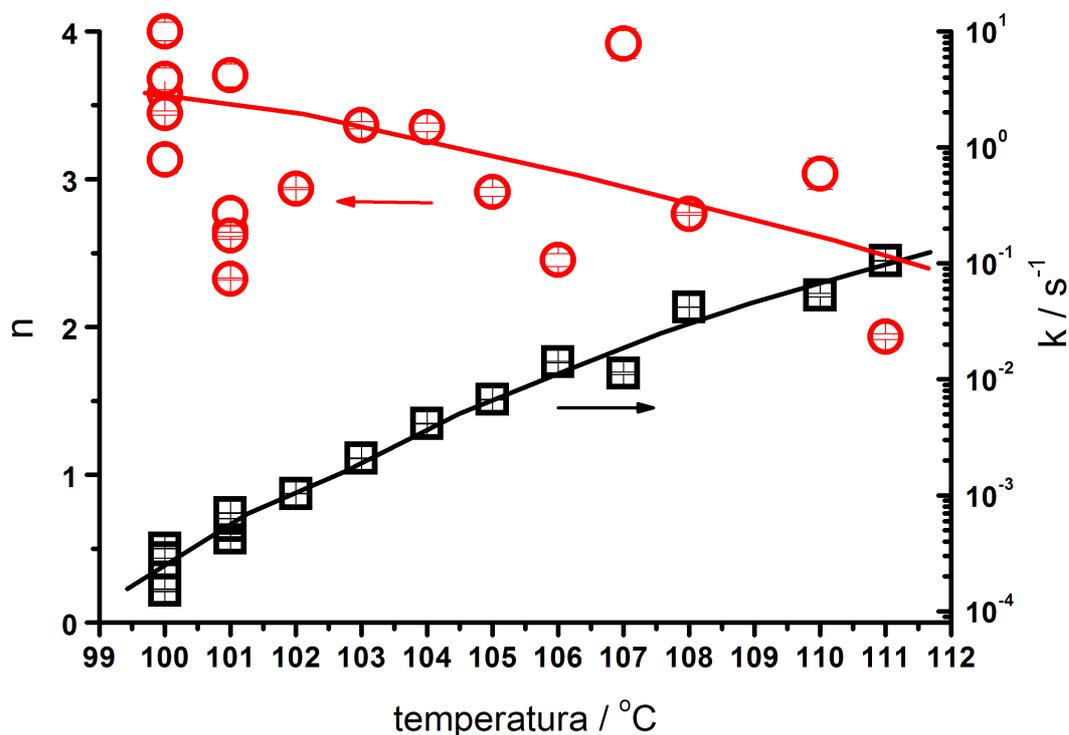
Rys. 33 Zależności $\log(-\ln(1-x))$ od $\log(t-t_{ind})$ z równania Avramiego dla przemiany siarki a) $\alpha \rightarrow \beta$, b) $\beta \rightarrow \alpha$ dla różnych temperatur. Liczby w nawiasie – wyniki dla kilku próbek.

Stosując aproksymację liniową w środkowym zakresie zależności przedstawionych na Rys. 33, wyznaczono średnie wartości k i n . Zgodnie z równaniem Avramiego (73), n wyznaczono jako nachylenie a k z odciętej wynoszącej $\log k$ (Rys. 34). W przypadku przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ (Rys. 34a), widać silny wzrost stałej szybkości przemiany, k , wraz ze wzrostem temperatury. Powyższa obserwację tłumaczy fakt oddalania się od równowagowej temperatury przemiany $T_{\alpha\beta}^0 = 95^\circ\text{C}$, co powoduje wzrost siły napędowej przemiany. Wartości wykładnika Avramiego n dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ (Rys. 34a) wykazują zmianę wraz z temperaturą. Przyjmując wzrost trójwymiarowy, zmiana wykładnika n z wartości 3, dla wysokich temperatur, na 4 wskazuje na istotność czasowej zależności zarodkowania, dla niskich temperatur.

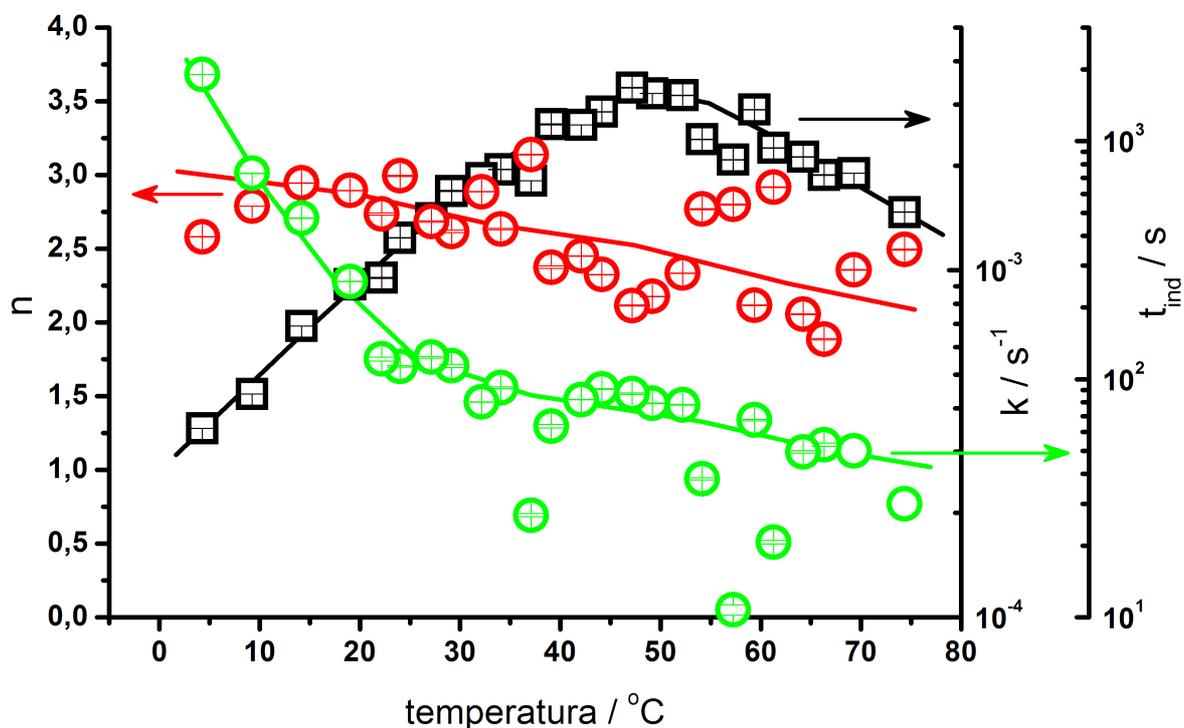
W przypadku przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ (Rys. 34b) w okolicy 50°C , zależność stałej szybkości przemiany k wykazuje maksimum. Obecność maksimum w temperaturowej zależności stałej szybkości k jest typowa dla przemian następujących w warunkach przechłodzenia. Zgodnie z teorią przemian fazowych, efekt maksimum wynika z przeciwnie działających czynników: 1) rosnącej z przechłodzeniem siły napędowej przemiany, oraz 2) malejącej ze spadkiem temperatury ruchliwości elementów kinetycznych. Ponadto, wykładnik Avramiego n przyjmuje wartości zbliżone do 3. Przyjmując trójwymiarowy wzrost kryształów, wskazuje to

na predeterminowany mechanizm zarodkowania. Rys. 34b pokazuje również wartości czasu indukcji dla przemiany $\beta \rightarrow \alpha$. Widoczny jest wzrost t_{ind} wraz z obniżaniem temperatury (wzrostem przechłodzenia). Po czasie indukcji należałyby oczekiwać odwrotnej zależności temperaturowej w stosunku do zależności dla stałej szybkości $k(T)$. Jednak, widoczne jest, że zależność $t_{ind}(T)$ nie wykazuje maksimum i dla temperatur > 50 °C wartości t_{ind} są mniejsze niż oczekiwane. Powyższa obserwacja, podobnie jak wartości wykładnika n , wskazuje na mechanizm zarodkowania predeterminowanego. Jest to zgodne z oczekiwaniami, gdyż w przypadku przemiany $\beta \rightarrow \alpha$, wyjściowa faza β została otrzymana uprzednio poprzez przemianę w stanie stałym z fazy α . Sprzyja to obecności aktywnych centrów zarodkowania fazy α (zarodków predeterminowanych) w wyjściowej fazie β .

a)

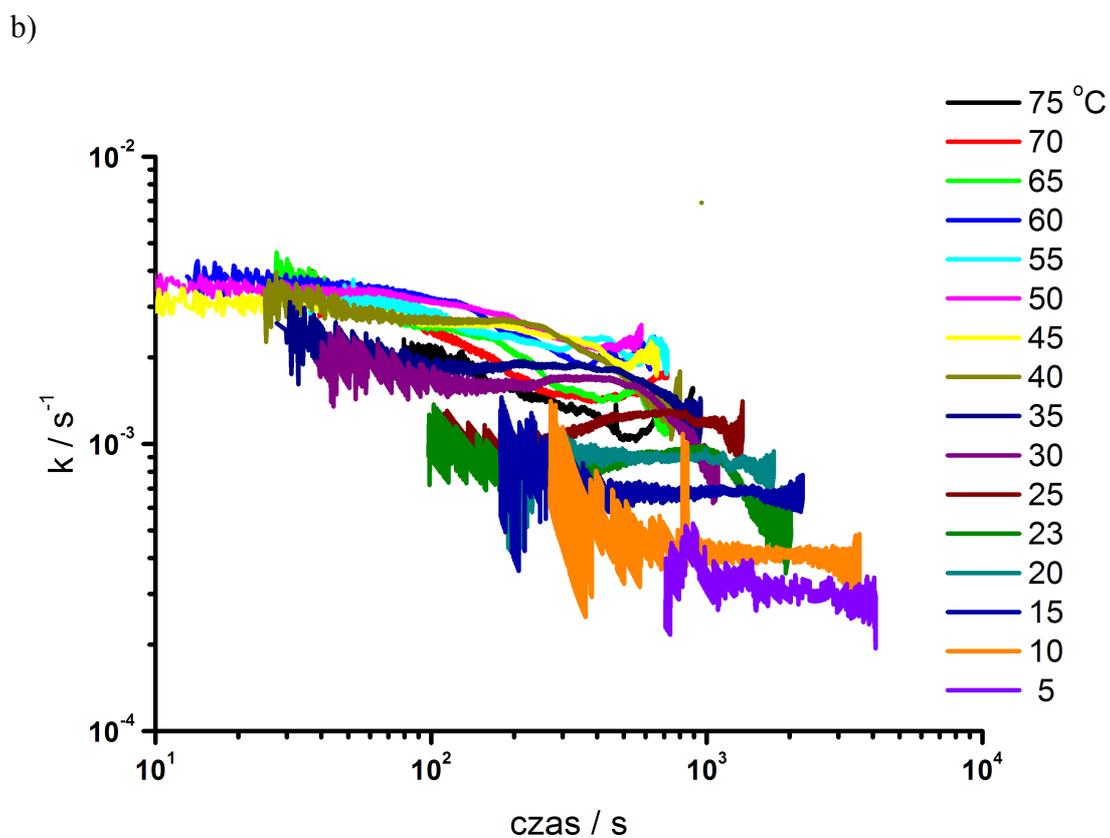
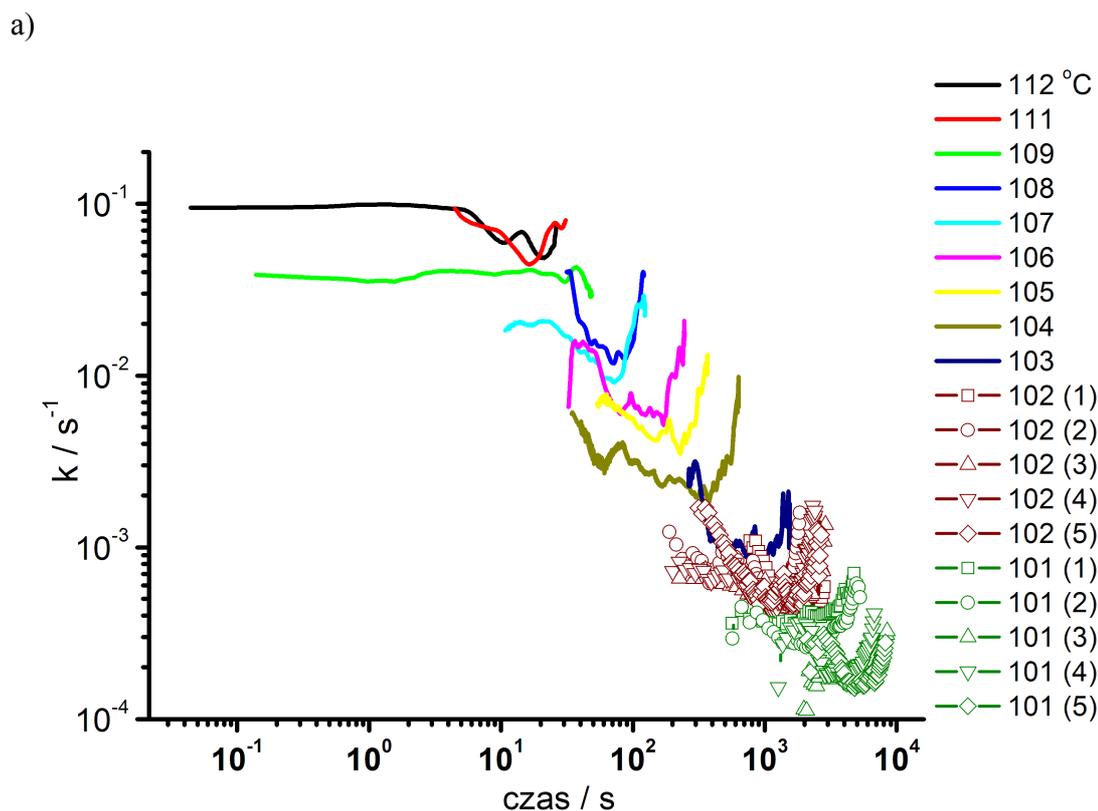


b)



Rys. 34 Zależności parametrów kinetycznych od temperatury: wykładnika n i stałej szybkości k , oraz czasu indukcji, t_{ind} , wyznaczone z równania Avramiego (73) dla przemian siarki a) $\alpha \rightarrow \beta$ oraz b) $\beta \rightarrow \alpha$ dla warunków izotermicznych.

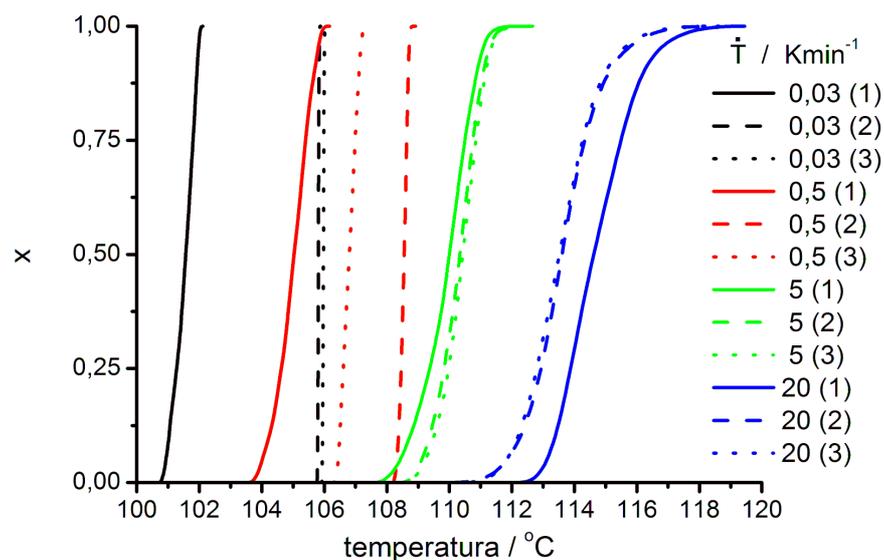
Przyjmując, że wartość wykładnika $n=3$ i jest niezależna od czasu, obliczono czasowe charakterystyki szybkości przemiany $k(t)$, w oparciu o równania (74) i (75) (Rys. 35). Generalnie, można stwierdzić, że wartości szybkości $k(t)$ na Rys. 35 odpowiadają w przybliżeniu wartościom stałej szybkości k , wyznaczonym w oparciu o stacjonarny model Avramiego (73) (Rys. 34). Zależności czasowe szybkości przemiany $k(t)$ wykazują istnienie zakresu czasu, w którym szybkość k ma charakter stacjonarny. Dotyczy to w szczególności zależności $k(t)$ dla przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ w niskich temperaturach (Rys. 35b). Dla przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ w wyższych temperaturach (Rys. 35b) oraz dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ (Rys. 35a) zależności szybkości $k(t)$ są bardziej nieregularne, co może również wynikać ze zmian czasowych wykładnika n . Największe odchylenia szybkości od wartości ustalonych widać na początku i końcu przemiany. Odchylenia szybkości k na początku przemiany mogą być związane ze złożonym przebiegiem zarodkowania, natomiast spadek szybkości k w fazie końcowej przemiany może wynikać z wyczerpywania się fazy wyjściowej.



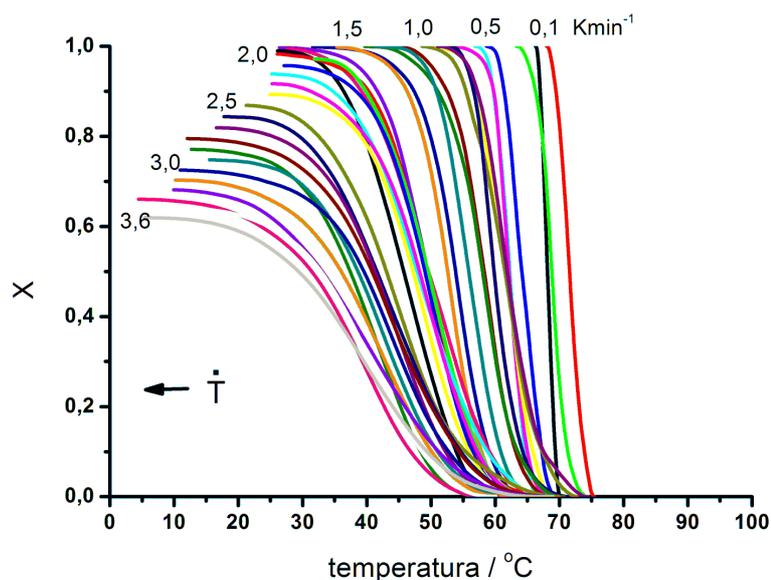
Rys. 35 Zależność szybkości przemiany od czasu $k(t)$ przy $n=3$, dla przemian siarki a) $\alpha \rightarrow \beta$ oraz b) $\beta \rightarrow \alpha$, dla różnych temperatur. Liczby w nawiasie – wyniki dla kilku próbek.

Zależności stopnia przemiany $X(T)$ dla przemian $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$, wyznaczone z pików DSC zarejestrowanych w warunkach nieizotermicznych (Rys. 20, Rys. 26, Rys. 27) prezentuje Rys. 36. Analizę kinetyki przemian przeprowadzono w oparciu o równanie (76), przyjmując $n=3$, oraz równanie (77), wyznaczając zależności szybkości przemiany $k(T)$ dla różnych szybkości zmiany temperatury, \dot{T} .

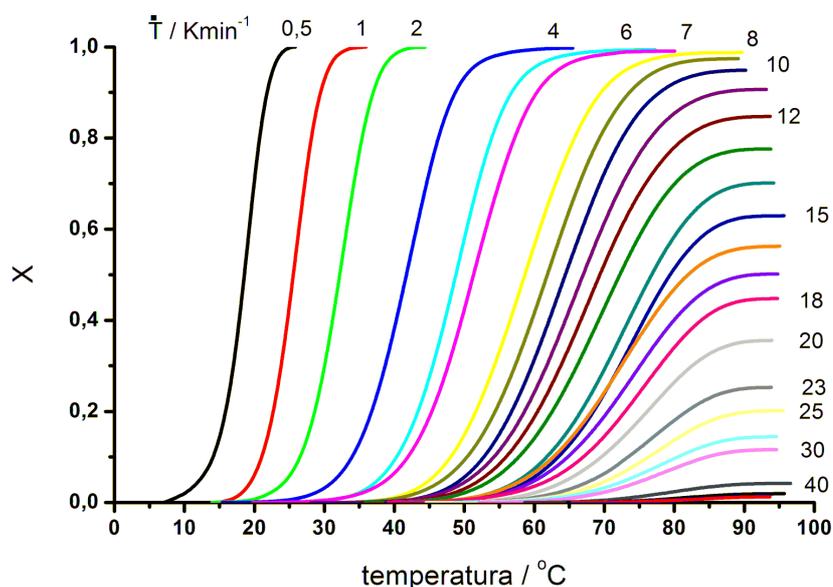
a)



b)



c)



Rys. 36 Zależności stopnia przemiany $X(T)$ przy różnych szybkościach zmiany temperatury dla przemian siarki:

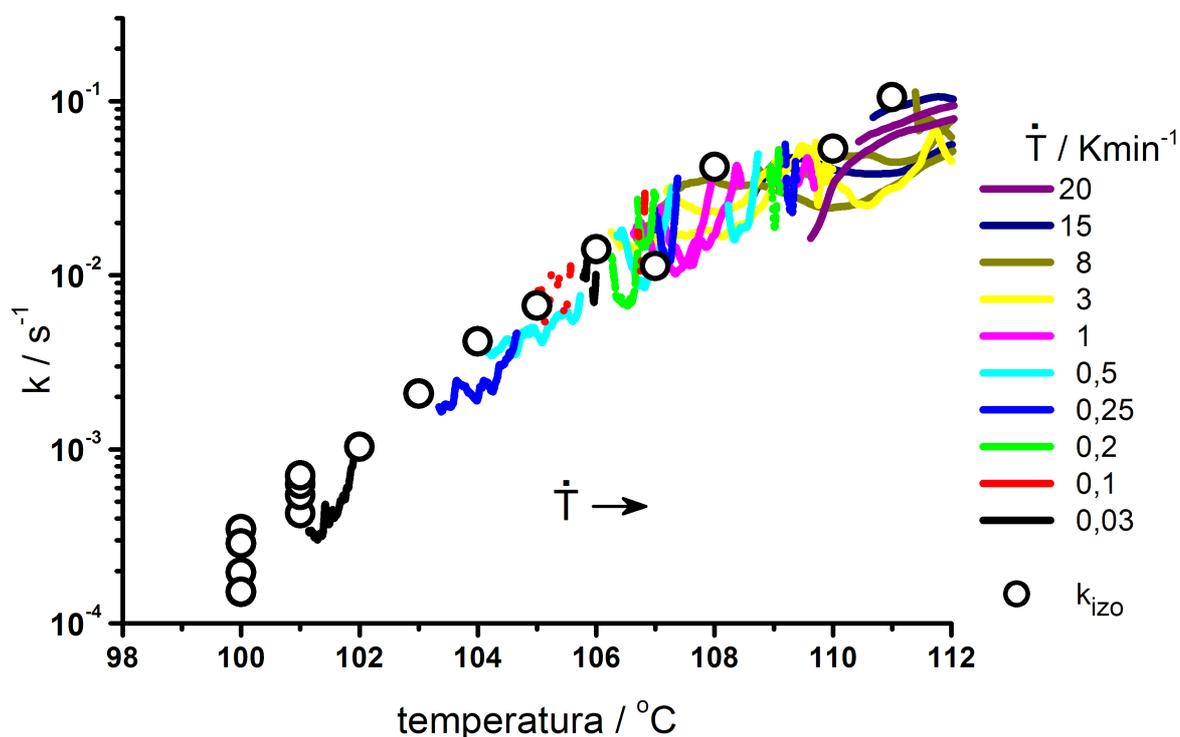
- $\alpha \rightarrow \beta$ podczas ogrzewania, przykładowe zależności; liczby w nawiasie – wyniki dla kilku próbek,
- $\beta \rightarrow \alpha$ podczas chłodzenia,
- $\beta \rightarrow \alpha$ podczas ogrzewania.

W przypadku przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ zależności szybkości $k(T)$ (Rys. 37a) charakteryzują się dużą nieregularnością. Stwierdzono, że zależności $k(T)$ dla różnych szybkości ogrzewania zgadzają się z wartościami szybkości wyznaczonymi w warunkach izotermicznych, k_{IZO} . Wskazuje to na brak wyraźnego wpływu szybkości ogrzewania na szybkość przemiany k , czyli brak efektów czasowych.

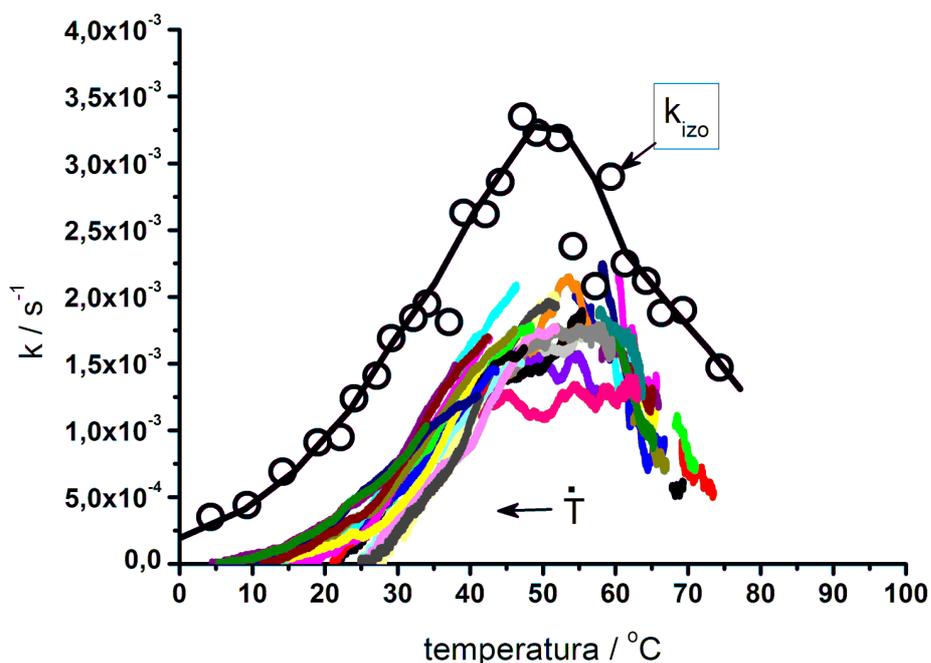
W przypadku przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ podczas chłodzenia (Rys. 37b), zależności szybkości przemiany $k(T)$ układają się w kształt zbliżony do zależności stałej szybkości przemiany wyznaczonej w warunkach izotermicznych $k_{IZO}(T)$, jednak charakteryzują się wyraźnie niższymi wartościami. Widoczna jest również silna nieregularność zależności $k(T)$, szczególnie w wyższych temperaturach (małe szybkości chłodzenia). Nie widać wpływu szybkości chłodzenia na szybkość przemiany k . Z kolei, w przypadku przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ podczas ogrzewania (Rys. 37c), widać zgodność zależności $k(T)$ z zależnością $k_{IZO}(T)$. Dla małych szybkości ogrzewania (zakres temperatur 10 – 40 °C) wartości szybkości k odzwierciedlają zależność $k_{IZO}(T)$. Natomiast przy większych szybkościach ogrzewania, wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania zależności szybkości $k(T)$ przesuwają się w kierunku wyższych temperatur oraz rosną wartości maksymalne szybkości przemiany (Rys. 37c).

Wynika to z istnienia efektów czasowych powodujących opóźnienie aktualnej szybkości k w stosunku do wartości szybkości k_{IZO} . Z porównania zależności $k(T)$ otrzymanych dla chłodzenia i ogrzewania wynika (Rys. 37b i c), że większą zgodność z zależnością $k_{IZO}(T)$, przejawiają zależności $k(T)$ wyznaczone w warunkach ogrzewania niż w warunkach chłodzenia. Spowodowane jest to najprawdopodobniej różnicą w stanie wyjściowym próbek, wynikającą z innej historii termicznej. Zbliżone warunki termiczne poprzedzające przemianę $\beta \rightarrow \alpha$ panowały w przypadku eksperymentów prowadzonych w warunkach izotermicznych oraz podczas ogrzewania – próbki chłodzono z dużą szybkością do niskich temperatur, stąd czas przebywania próbek w wysokich temperaturach był relatywnie krótki. W przypadku eksperymentów prowadzonych w warunkach chłodzenia, próbki chłodzono z małymi szybkościami – czas przebywania w wysokich temperaturach był relatywnie długi. Można oczekiwać, że różnice w szybkości przemiany wynikają z różnicy w czasie wygrzewania w wysokiej temperaturze struktury wyjściowej β .

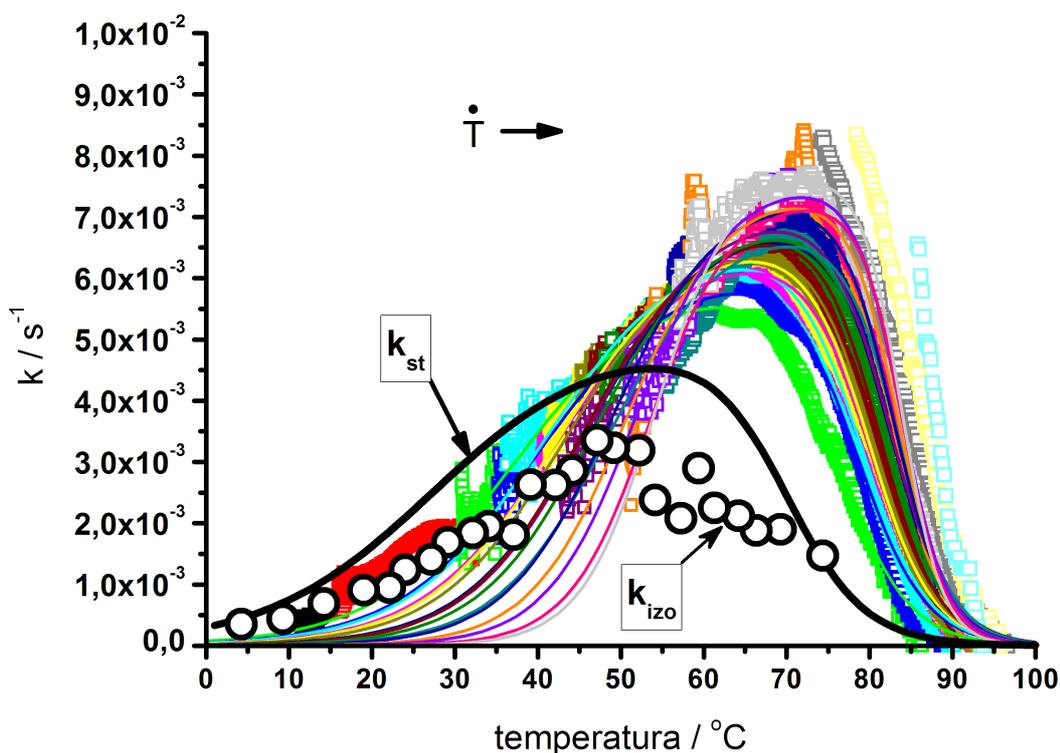
a)



b)



c)

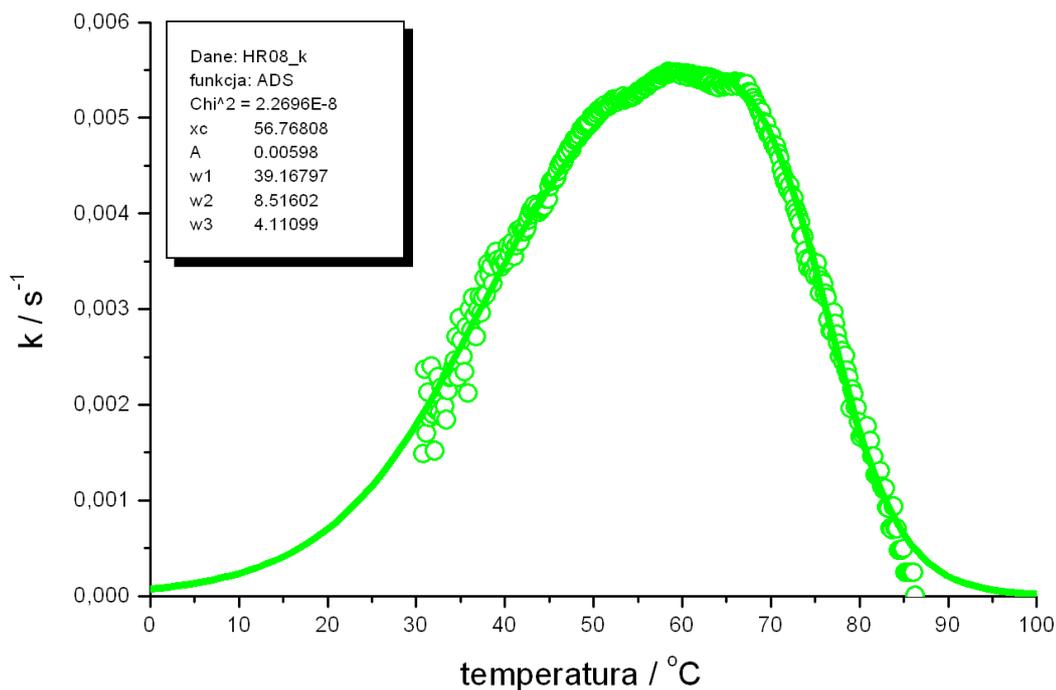


Rys. 37 Zależności szybkości przemiany $k(T)$ dla różnych szybkości zmiany temperatury dla przemian siarki, wyznaczone w oparciu o równania (76) i (77) przy $n=3$: a) $\alpha \rightarrow \beta$ podczas ogrzewania, b) $\beta \rightarrow \alpha$ podczas chłodzenia, c) $\beta \rightarrow \alpha$ podczas ogrzewania. Dla porównania pokazano wartości stałej szybkości k_{izo} , wyznaczone przy użyciu równania Avramiego (73), oraz zależność szybkości stacjonarnej $k_{st}(T)$, wyznaczoną poprzez ekstrapolację do zerowej szybkości ogrzewania parametrów funkcji aproksymujących zależności $k(T)$ dla różnych szybkości ogrzewania (patrz Rys. 38 i Rys. 39).

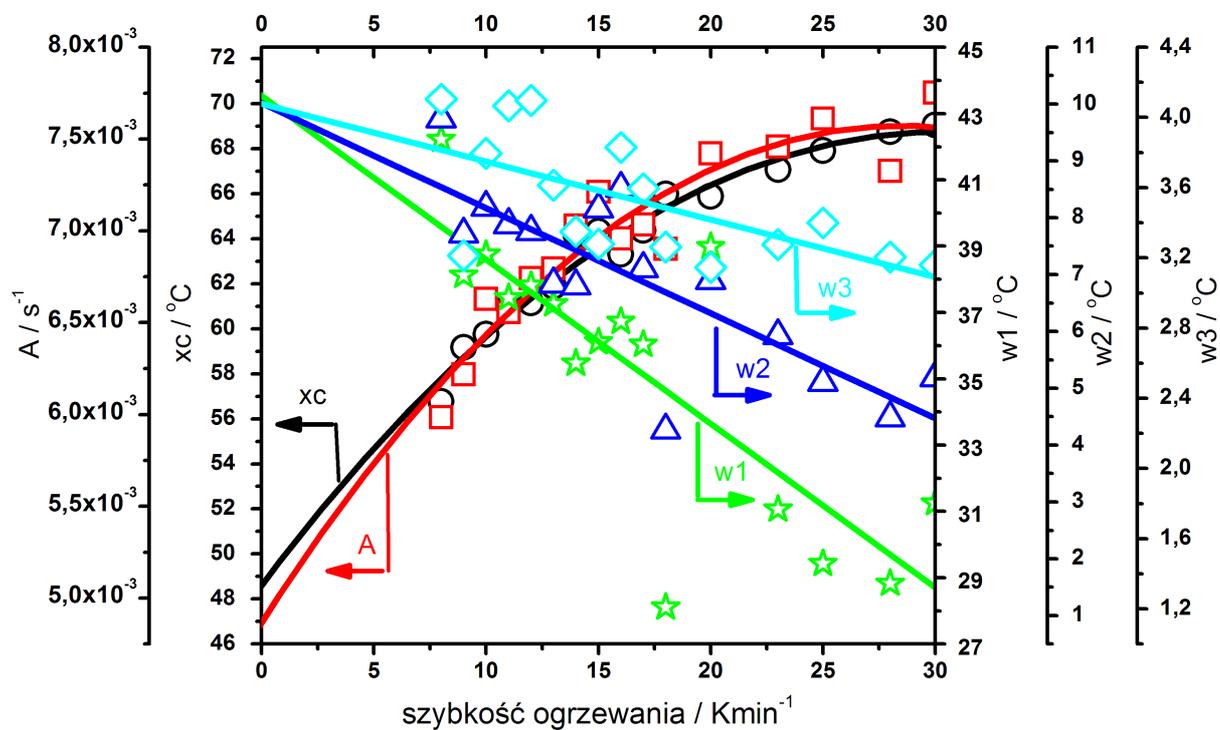
Zależności szybkości przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ dla ogrzewania z szybkościami 8 – 30 Kmin⁻¹ przechodzą przez maksimum (Rys. 37c). Wykorzystano je do wyznaczenia zależności szybkości stacjonarnej $k_{st}(T)$. Aproksymację zależności $k(T)$ przeprowadzono przy wykorzystaniu funkcji analitycznej ADS (ang. *asymmetric double sigmoidal*):

$$y = A \frac{1}{1 + e^{\frac{x-xc+w1/2}{w2}}} \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{x-xc-w1/2}{w3}}} \right) \quad (83)$$

gdzie A - amplituda, xc - położenie, $w1, w2, w3$ - parametry kształtu. Przykład aproksymacji dla $k(T)$ dla szybkości ogrzewania 8 Kmin⁻¹ przedstawiono na Rys. 38. Zależności parametrów funkcji aproksymującej od szybkości ogrzewania pokazano na Rys. 39. Ekstrapolacja parametrów funkcji aproksymującej do zerowej szybkości ogrzewania winna prowadzić do wyznaczenia zależności szybkości stacjonarnej $k_{st}(T)$ (Rys. 37c). Stwierdzono, że wyznaczona zależność $k_{st}(T)$ odbiega od oczekiwanej zależności. Świadczą o tym zawyżone wartości $k_{st}(T)$ na lewym (niskotemperaturowym) zboczu w stosunku do wartości k przy najmniejszych szybkościach ogrzewania. Z kolei, wartości k przy najmniejszych szybkościach ogrzewania zgadzają się z wartościami $k_{IZO}(T)$. Można zatem oczekiwać, że zależność $k_{st}(T)$ powinna być zbliżona do zależności $k_{IZO}(T)$. Rozbieżność zależności $k_{st}(T)$ i $k_{IZO}(T)$, można tłumaczyć tym, że ekstrapolacja parametrów funkcji aproksymujących oparta jest na zależnościach $k(T)$ dla szybkości ogrzewania zbyt odległych od zerowej szybkości ogrzewania.



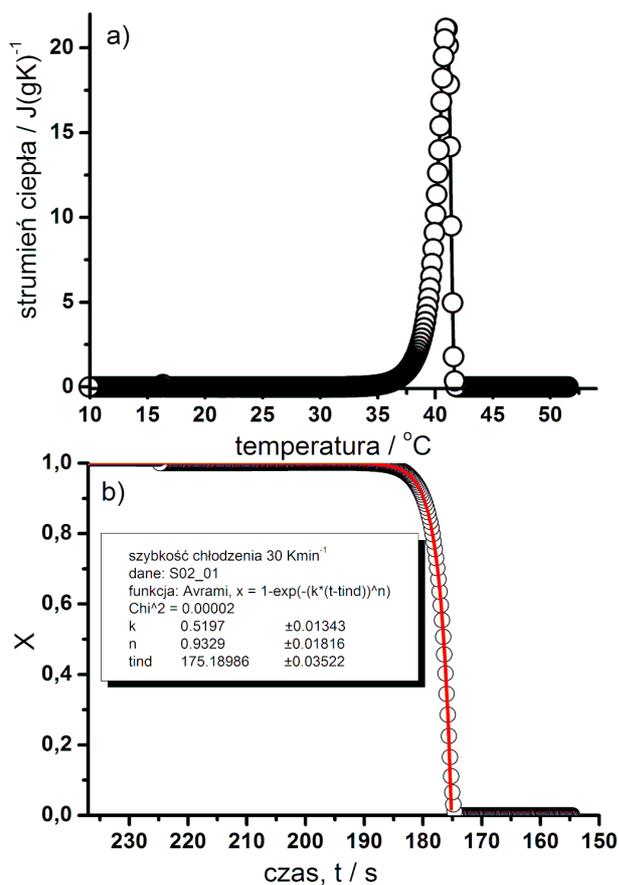
Rys. 38 Przykład aproksymacji funkcją ADS (linia) zależności $k(T)$ otrzymanej dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ zachodzącej przy szybkości ogrzewania 8 Kmin^{-1} (punkty).



Rys. 39 Zależności parametrów funkcji aproksymującej ADS od szybkości ogrzewania dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$.

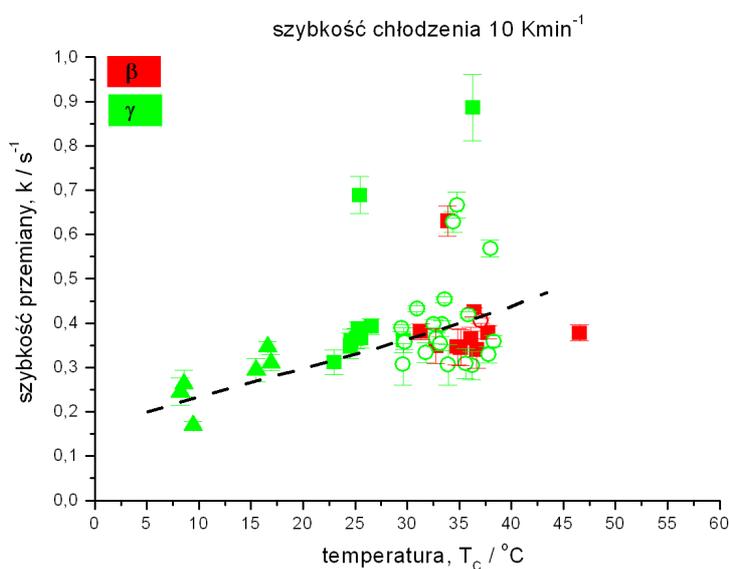
Analizę kinetyki krystalizacji siarki ze stopu przeprowadzono w oparciu o równanie Avramiego (73), zakładające stałość czasową szybkości k i wykładnika n . Przyjęcie równania Avramiego do analizy procesów krystalizacji nieizotermicznej wynikało z potrzeby zastosowania prostej metody analizy dla dużej liczby przebiegów. Ponadto, piki kalorymetryczne krystalizacji są bardzo wąskie (Rys. 30), co utrudnia analizę ewentualnych zmian wartości k w tak wąskim zakresie temperatur.

Procedurę wyznaczania parametrów kinetycznych procesu krystalizacji ilustruje Rys. 40. Wyznaczone w ten sposób parametry kinetyczne: stała szybkości przemiany k oraz wykładnik n dla krystalizacji form β i γ przy różnych szybkościach chłodzenia prezentują Rys. 41 i Rys. 42. Jest widoczne, że wyznaczone wartości szybkości k dla obydwu form krystalicznych β i γ przyjmują podobne wartości, wykazując nieznaczną zależność od temperatury krystalizacji. Widoczny jest wzrost szybkości k wraz ze wzrostem temperatury, co najwyraźniej widać dla wyników uzyskanych przy szybkości chłodzenia 10 Kmin^{-1} (Rys. 41a). Powyższy trend wskazuje, że wyznaczone wartości szybkości k leżą na lewym zboczu krzywej $k(T)$, czyli, że maksimum szybkości krystalizacji należy oczekiwać w wyższej temperaturze. Biorąc pod uwagę dość szeroki przedział temperatur w jakim wyznaczano wartości szybkości k , wydaje się interesujące, że wpływ temperatury na szybkość krystalizacji jest nieznaczący. Niewielki spadek szybkości k wraz ze spadkiem temperatury może oznaczać tylko nieznaczące zmniejszanie się ruchliwości elementów kinetycznych stopionej siarki.

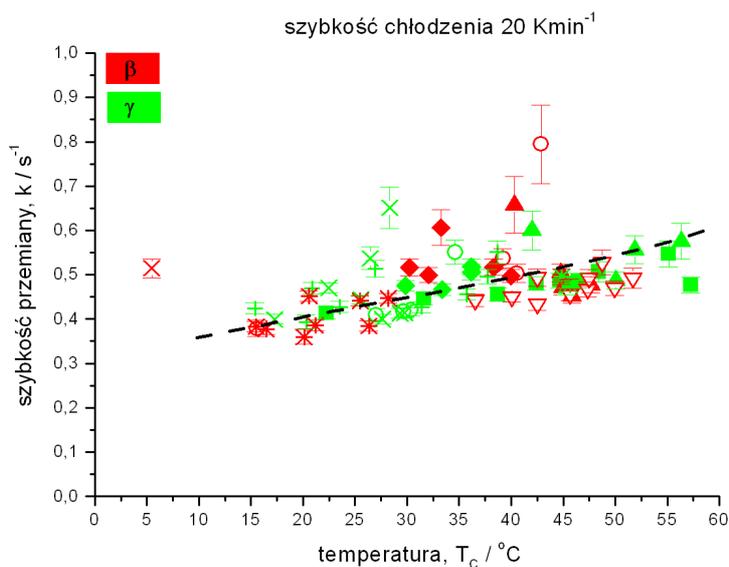


Rys. 40 Procedura wyznaczania parametrów kinetycznych krystalizacji siarki ze stopu: a) pik krystalizacji w funkcji temperatury, b) stopień przemiany X w funkcji czasu, t , liczonego od początku chłodzenia ze 130°C . Wartości czasu na rys. b) odpowiadają wartościom temperatury na rys a). Wynik aproksymacji danych (czarne kółka) równaniem Avramiego (czerwona linia) z parametrami: stała szybkości przemiany k , wykładnik n i czas indukcji t_{ind} - w ramce. Szybkość chłodzenia 30 Kmin^{-1} , krystalizacja formy β .

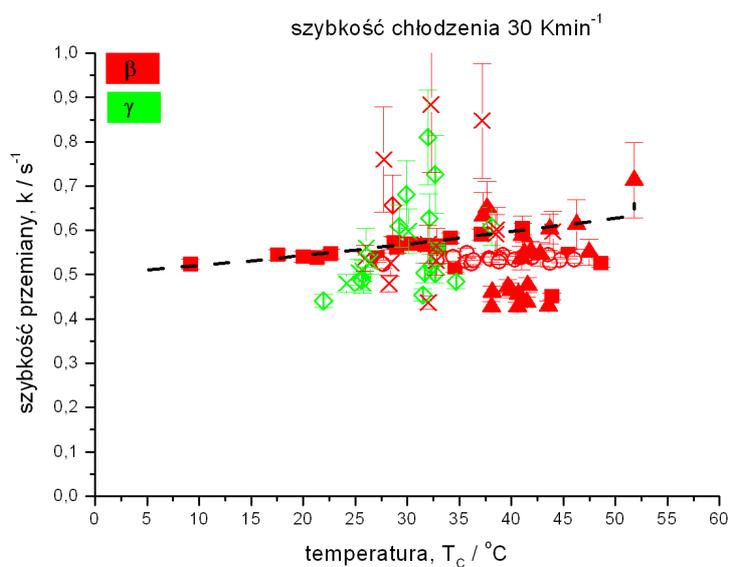
a)



b)



c)

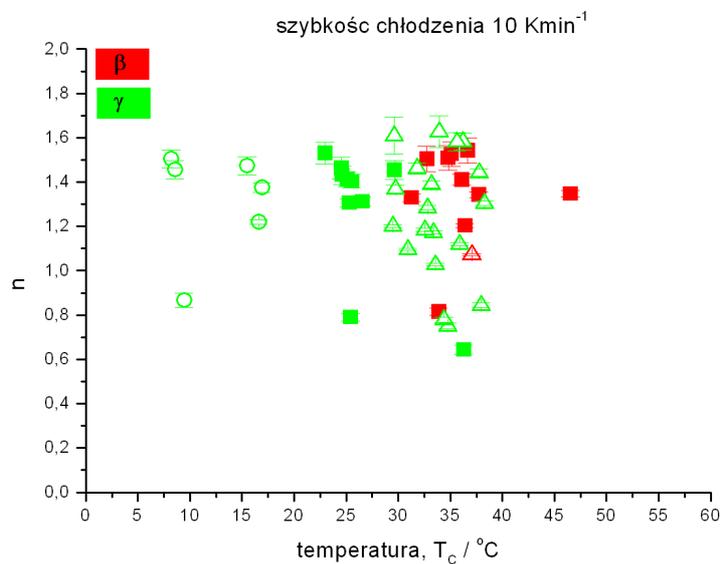


Rys. 41 Zależność stałej szybkości przemiany k od temperatury dla krystalizacji form β (kolor czerwony) i γ (kolor zielony) przy szybkościach chłodzenia: a) 10 Kmin⁻¹, b) 20 Kmin⁻¹, c) 30 Kmin⁻¹. Różne symbole reprezentują wyniki uzyskane dla różnych próbek.

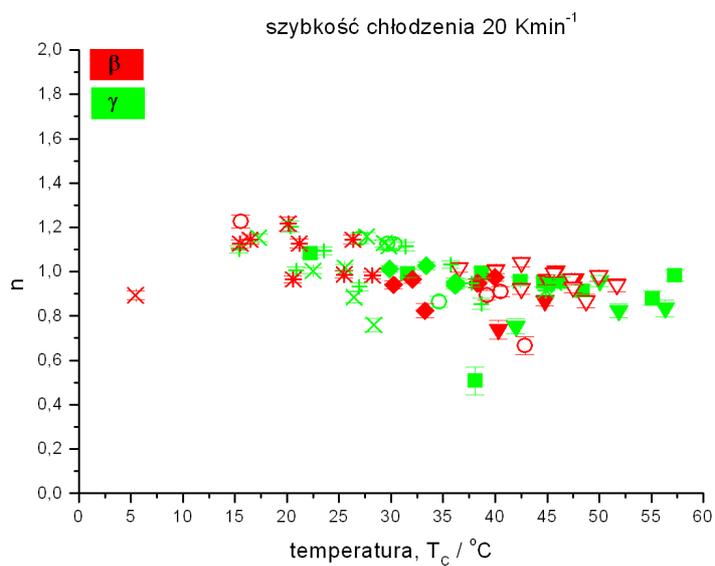
Zależności wykładnika Avramiego n od temperatury dla krystalizacji form β i γ przedstawia Rys. 42. Jest widoczne, że wykładnik n przyjmuje wartości bliskie jedności, co wskazuje na jednowymiarowy wzrost kryształów. Może to oznaczać, że w trakcie zarodkowania dochodzi do utworzenia zarodka na powierzchni próbki, a następnie wzrostu tylko w jednym kierunku.

Powyższa interpretacja znalazła potwierdzenie w uzupełniających obserwacjach mikroskopowych krystalizacji stopionej siarki.

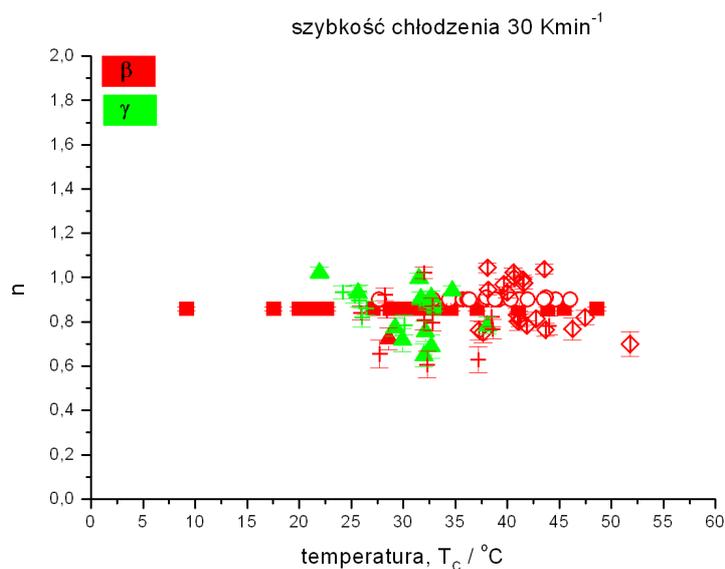
a)



b)



c)



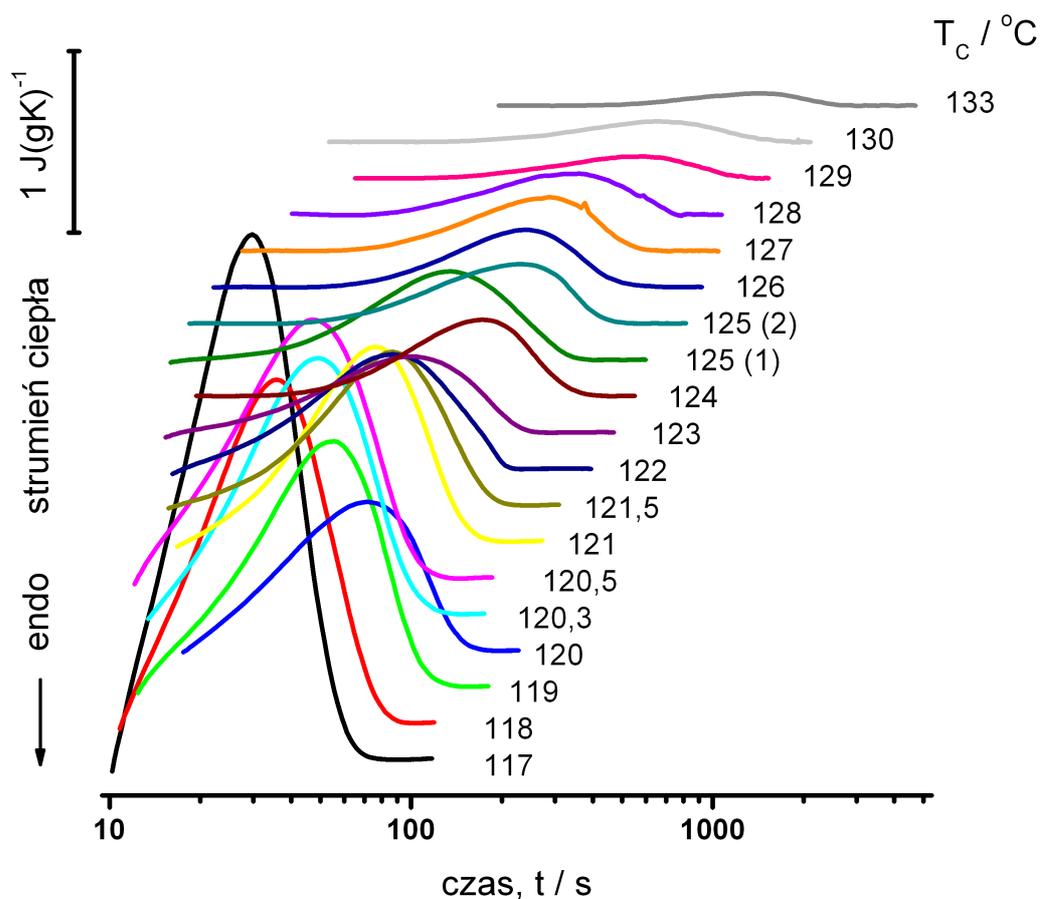
Rys. 42 Zależność wykładnika n od temperatury dla krystalizacji form β (kolor czerwony) i γ (kolor zielony) przy szybkościach chłodzenia: a) 10 Kmin⁻¹, b) 20 Kmin⁻¹, c) 30 Kmin⁻¹. Różne symbole reprezentują wyniki uzyskane dla różnych próbek.

Zdaniem autora, właściwa jest poniższa interpretacja. Powierzchnia efektu cieplnego odpowiada wartości ciepła krystalizacji lecz kształt zarejestrowanych pików cieplnych nie odzwierciedla przebiegu krystalizacji próbki lecz dynamikę instrumentu. Wskutek bardzo szybkiej krystalizacji następuje gwałtowne wydzielenie ciepła, które powoduje gwałtowne wybicie układu pomiarowego z równowagi cieplnej. Po zakończeniu przemiany następuje powrót strumienia ciepła do stanu równowagi cieplnej zgodnie z charakterystyką czasową instrumentu. W związku z powyższym, wyniki analizy kinetycznej krystalizacji należy traktować jako zgrubne przybliżenie. Rzeczywiste wartości stałej szybkości k dla krystalizacji faz β i γ mogą być znacznie większe niż prezentowane na Rys. 41. Weryfikacja wartości szybkości k wymagałaby przeprowadzenia pomiarów w temperaturach, w których można oczekiwać znacznie mniejszych szybkości przemiany. Pierwsza możliwość to zakres temperatur, w którym można spodziewać się małej ruchliwości elementów kinetycznych. Wymagałoby to dokonania pomiarów w znacznie niższych temperaturach, przypuszczalnie poniżej 0°C. Realizacja takich pomiarów skłaniałaby do zastosowania znacznie większych szybkości chłodzenia. Spodziewać można przy tym trudności związanych ze statystycznym charakterem procesu zarodkowania, mogącym uniemożliwić przechłodzenie stopu do odpowiednio niskich temperatur. Druga możliwość, to przeprowadzenie pomiarów w warunkach mniejszej siły napędowej przemiany. Oznacza to pomiary w temperaturach

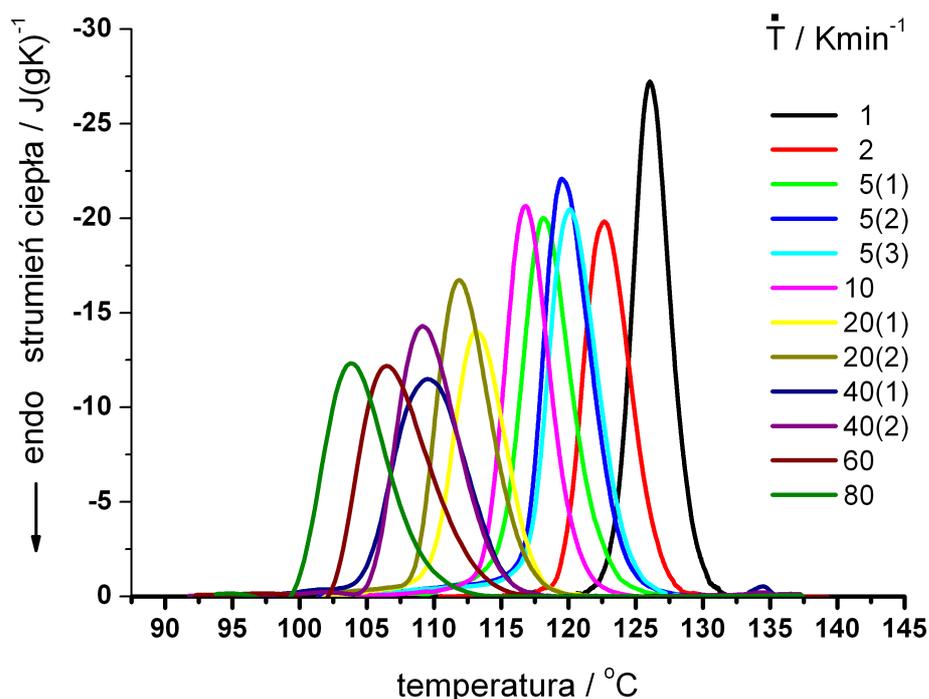
bliższych równowagowej temperatury przemiany. Wywołanie krystalizacji w takich warunkach wymagałoby wprowadzenia do przechłodzonego stopu zarodków wybranej formy krystalicznej. Metodę taką zastosował Thackray [26] w badaniach szybkości wzrostu kryształów różnych form siarki przy zastosowaniu mikroskopii optycznej.

III.4.2. Polipropylen izotaktyczny

Przebiegi krystalizacji polipropylenu, zarejestrowane przy użyciu DSC, przedstawiają dla warunków izotermicznych Rys. 43, a dla warunków nieizotermicznych Rys. 44. Widoczny jest na nich pojedynczy egzotermiczny pik krystalizacji.

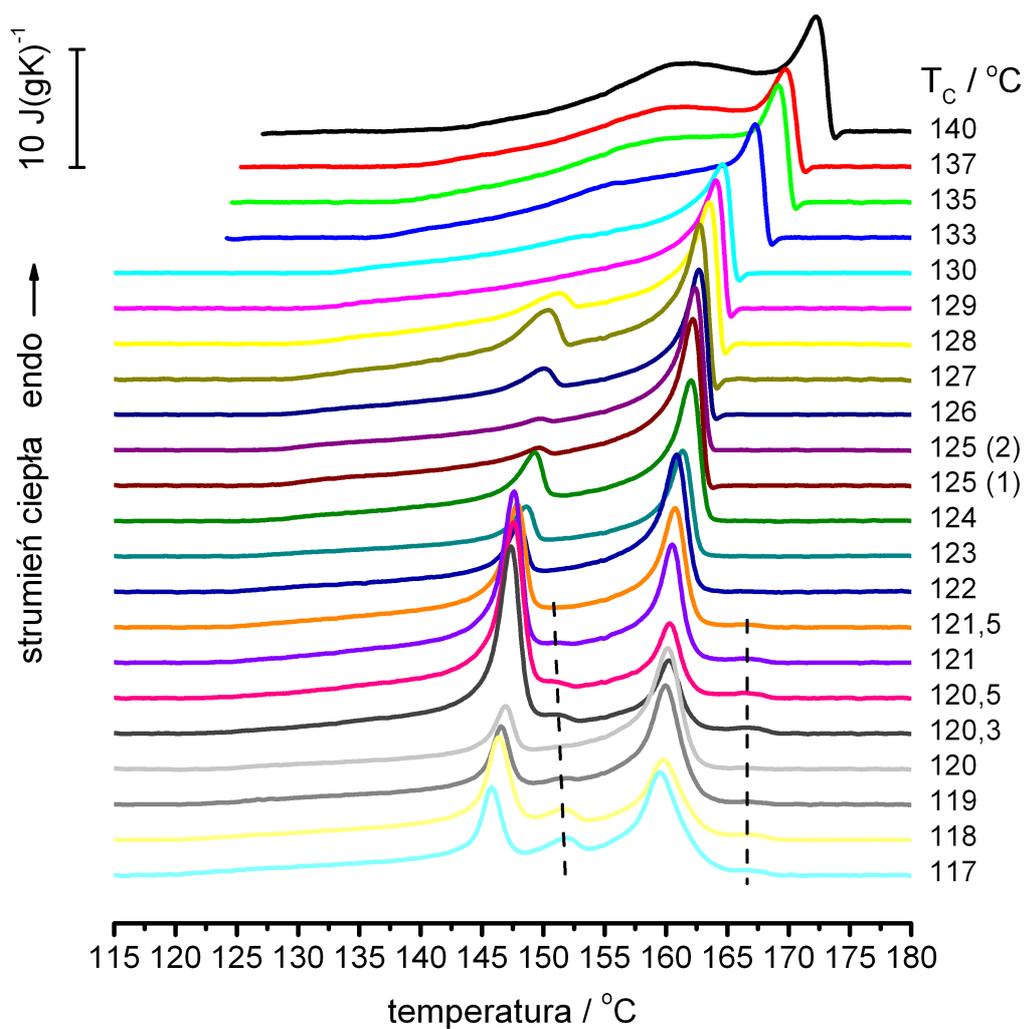


Rys. 43 Przebieg krystalizacji izotermicznej i-PP w temperaturach T_C , zarejestrowane przy użyciu DSC. Liczby w nawiasach odnoszą się do przebiegów na kilku próbkach.

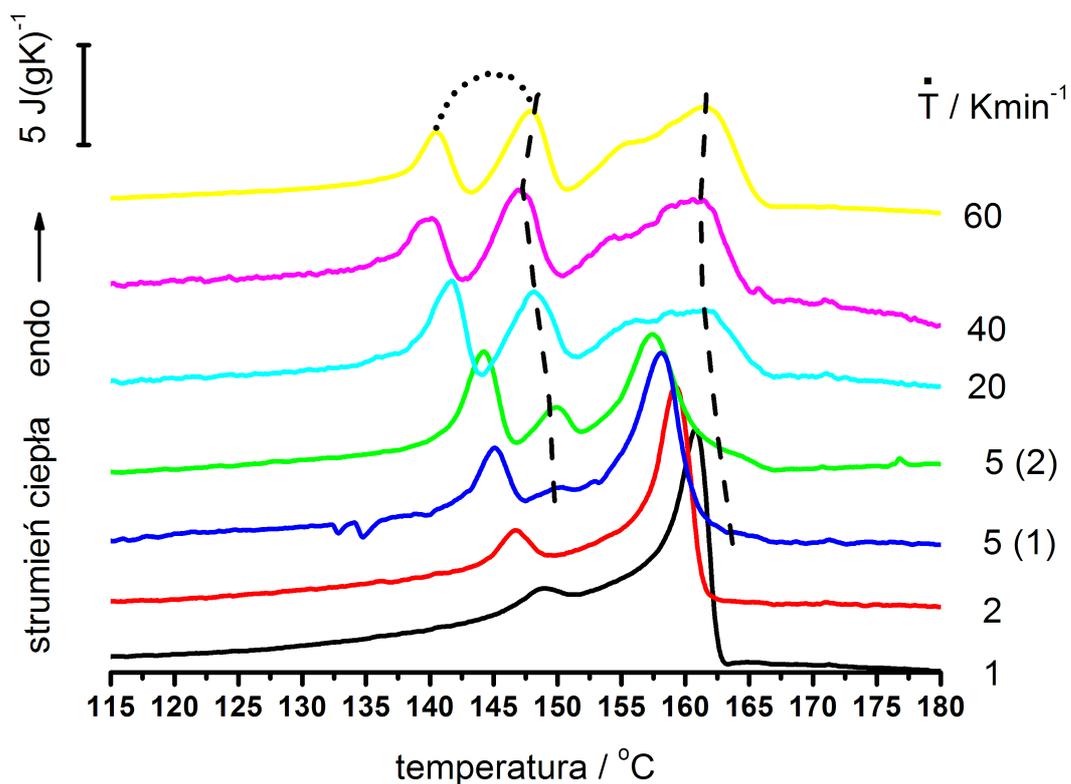


Rys. 44 Przebiegi krystalizacji nieizotermicznej i-PP przy różnych szybkościach chłodzenia, zarejestrowane przy użyciu DSC. Liczby w nawiasach odnoszą się do przebiegów na kilku próbkach.

Mimo pojedynczego pików krystalizacji, przebiegi ogrzewania zarejestrowane dla próbek po krystalizacji wykazywały generalnie złożony, wielo-pikowy, charakter topnienia (Rys. 45 i Rys. 46). W przypadku przebiegów ogrzewania po krystalizacji izotermicznej (Rys. 45), dla całego zakresu temperatur T_C , widoczny jest wąski pik topnienia z maksimum przy 160–170°C. Charakterystyczne jest również, że dla temperatur T_C poniżej 129 °C widać dodatkowy wąski pik topnienia w zakresie 146 – 150 °C, a dla T_C poniżej 121 °C dodatkowe efekty cieplne przy 152 °C oraz 166 °C, zaznaczone liniami przerywanymi na Rys. 45. Ponadto, dla temperatur T_C większych niż 129 °C oprócz pików przy 160 °C występuje dodatkowy szeroki pik z maksimum ok. 157 °C. Na przebiegach ogrzewania po krystalizacji nieizotermicznej obserwowano podobne efekty cieplne jak na przebiegach ogrzewania po krystalizacji izotermicznej (por. Rys. 46 i Rys. 45). Przy małych szybkościach chłodzenia, 1 i 2 Kmin⁻¹, krystalizacja zachodziła w przedziale temperatur ok. 120-130 °C (Rys. 44) a na przebiegach ogrzewania (Rys. 46) widać dwa pików topnienia przy 146 i 160 °C, podobnie jak dla warunków izotermicznych. W przypadku większych szybkości chłodzenia, krystalizacja zachodziła poniżej 120 °C, a na przebiegach ogrzewania widać dodatkowe efekty cieplne przy 150 i 162 °C (linie przerywane na Rys. 46).

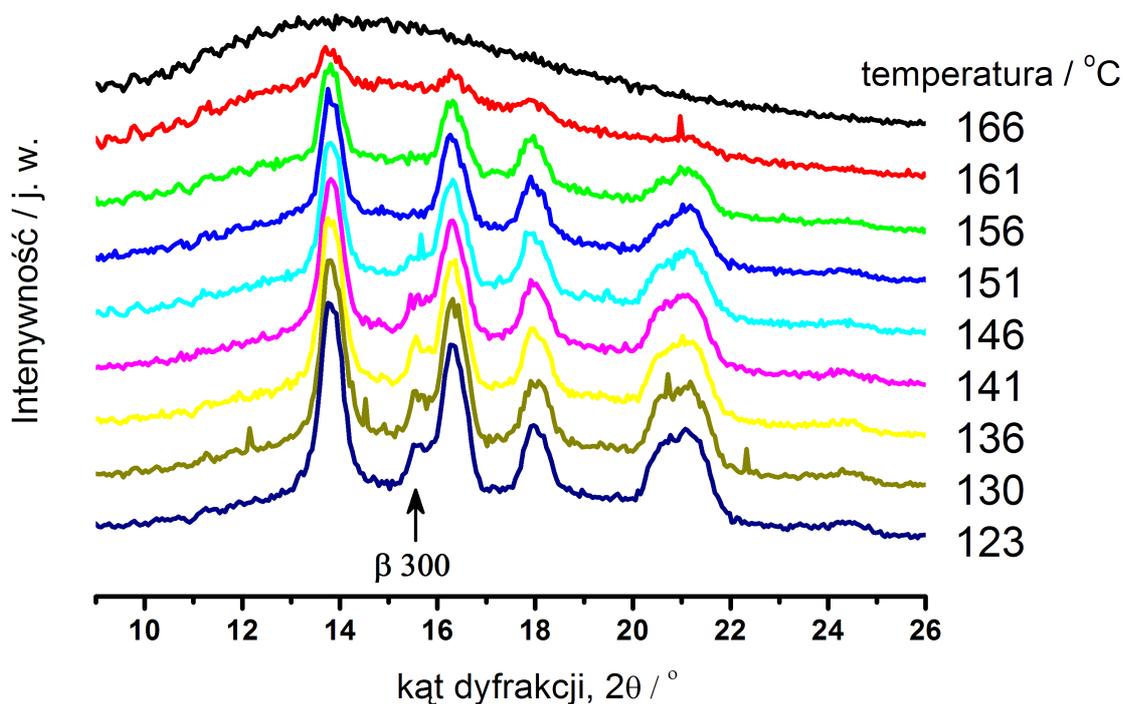


Rys. 45 Przebiegi ogrzewania dla próbek i-PP po krystalizacji izotermicznej w temperaturach T_c , zarejestrowane przy użyciu DSC. Szybkość ogrzewania 15 Kmin^{-1} . Liczby w nawiasach odnoszą się do przebiegów na kilku próbkach. Liniami przerywanymi zaznaczono położenie efektów cieplnych związanych z rekrytalizacją dodatkowych faz oraz ich topnieniem (więcej wyjaśnień w tekście).



Rys. 46 Przebiegi ogrzewania dla próbek i-PP po krystalizacji nieizotermicznej przy podanych szybkościach chłodzenia, zarejestrowane przy użyciu DSC. Szybkość ogrzewania 20 Kmin⁻¹. Liczby w nawiasach odnoszą się do przebiegów na kilku próbkach. Liniami przerywanymi zaznaczono efekty cieplne związane z rekrytalizacją dodatkowych faz oraz ich topnieniem. Linia kropkowaną zaznaczono przypuszczalny przybliżony kształt endotermicznego pikę topnienia fazy β powstałej ze stopu; różnica pomiędzy linią kropkowaną a zmierzonym strumieniem ciepła odpowiada egzotermicznemu efektowi cieplnemu towarzyszącemu rekrytalizacji (więcej wyjaśnień w tekście).

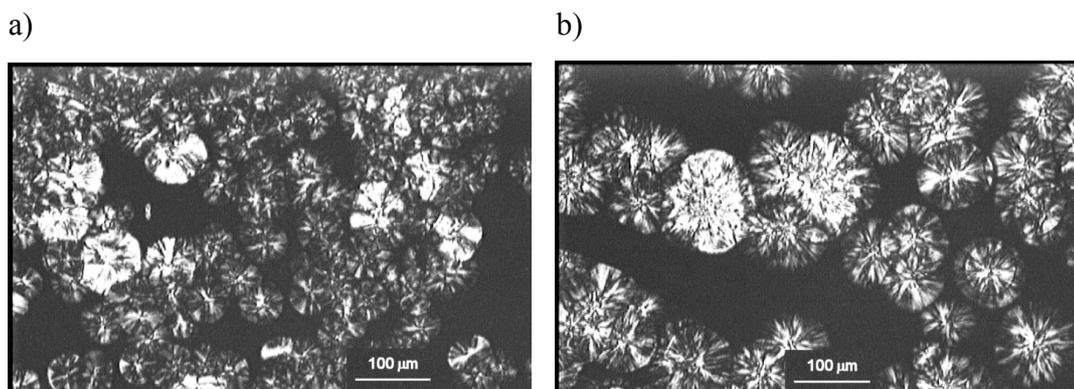
Badania WAXS wykazały, że pojedynczy pik krystalizacji w temperaturach $T_C < 130$ °C towarzyszy powstawaniu dwóch faz β i α , a dwa wąskie piki topnienia widoczne na krzywych ogrzewania DSC przy ok. 146 i 160 °C (Rys. 45 i Rys. 46), odpowiadają topnieniu kolejno kryształów fazy β i α . Przykładowy przebieg ogrzewania próbki po krystalizacji w $T_C = 123$ °C, zawierającej mieszanke faz α i β , pokazuje Rys. 47. Zanikanie refleksów pochodzących od fazy α widać przy 161 °C, natomiast zanikanie charakterystycznego refleksu od fazy β występuje przy 146 °C.

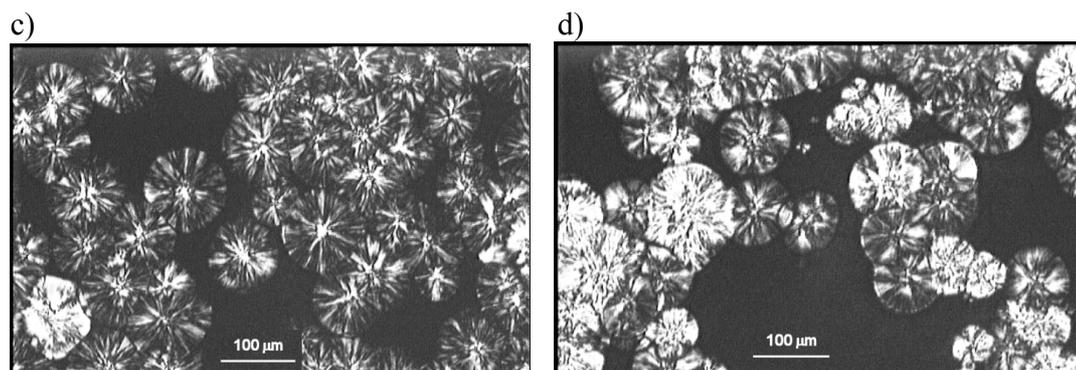


Rys. 47 Profile WAXS dla próbki PP zarejestrowane w trakcie ogrzewania z szybkością 10 Kmin⁻¹ po krystalizacji w T_c=123 °C; zaznaczono położenie charakterystycznego refleksu dla formy β.

Równoczesne pojawianie się faz α i β oraz przebieg ich topnienia obserwowano również przy użyciu mikroskopii optycznej. Rys. 48 pokazuje zdjęcia mikrostruktur pojawiających się w trakcie krystalizacji. Na zdjęciach tych można wyróżnić dwa typy sferolitów: bardziej dwójłomne (jaśniejsze) sferolity fazy β oraz ciemniejsze sferolity fazy α. Widoczny jest wzrost liczby sferolitów fazy β wraz z obniżaniem temperatury krystalizacji. Na

Rys. 49 pokazano zdjęcia zarejestrowane podczas przebiegu ogrzewania próbki krystalizowanej w T_c=125°C. Zdjęcia pokazują znikanie sferolitów fazy β przy ok. 149°C, a sferolitów fazy α przy ok. 153°C.





Rys. 48 Zdjęcia mikroskopowe zarejestrowane przy skrzyżowanych polaryzatorach podczas krystalizacji PP w temperaturach T_C a) 123°C, b) 125°C, c) 130°C, oraz d) podczas chłodzenia z szybkością 5 Kmin⁻¹ w 120°C.



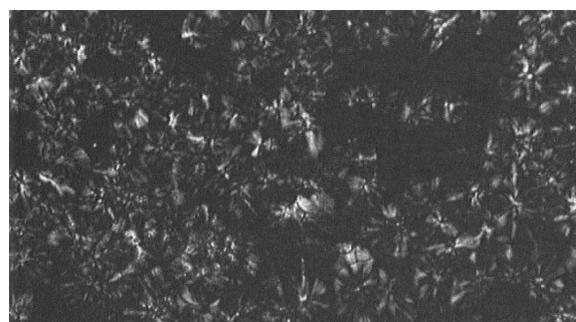
125°C



141°C



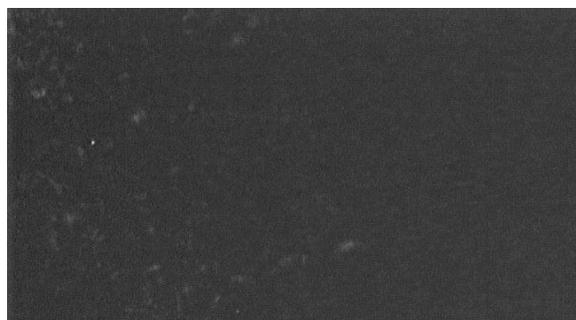
142°C



149°C



152°C

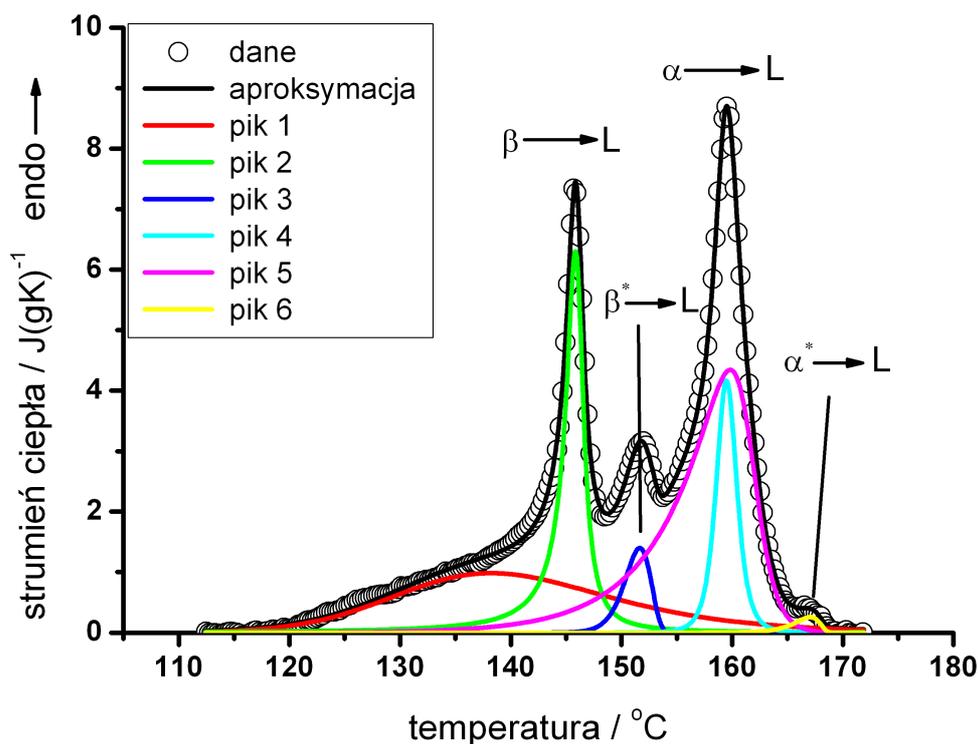


153°C

Rys. 49 Zdjęcia mikroskopowe zarejestrowane przy skrzyżowanych polaryzatorach, podczas ogrzewania z szybkością 10 Kmin⁻¹ próbki PP po krystalizacji w temperaturze $T_C=125^\circ\text{C}$; podano aktualną temperaturę.

Przebieg topnienia dla próbek krystalizowanych izotermicznie w 117-121,5°C (Rys. 45), oraz krystalizowanych nieizotermicznie przy szybkościach chłodzenia większych niż 2Kmin⁻¹ (Rys. 46) zachodzi w sposób bardziej złożony. W oparciu o pracę Lotza [46], można sądzić, że dodatkowe efekty cieplne zaznaczone liniami przerywanymi na Rys. 45 i Rys. 46 są związane z procesami rekrytalizacji oraz topnienia dodatkowej fazy α . Przyczyną rekrytalizacji fazy α , która zachodzi podczas topnienia fazy β , jest relatywnie duża szybkość wzrostu fazy α w tych warunkach. Ponieważ rekrytalizacja fazy α zachodzi podczas topnienia fazy β , dochodzi do nałożenia się egzotermicznego efektu rekrytalizacji na endotermiczny efekt topnienia. W efekcie widoczny jest efekt cieplny przypominający dodatkowy pik endotermiczny, z maksimum przy ok. 152°C (Rys. 45) i 150°C (Rys. 46). Topnienie dodatkowej zrekrystalizowanej fazy α widoczne jest jako endotermiczny pik przy 166°C (Rys. 45) i 162°C (Rys. 46). Należy jednak zwrócić uwagę na wielkość pików topnienia zrekrystalizowanej fazy α . W przypadku próbek krystalizowanych nieizotermicznie powierzchnia pików topnienia zrekrystalizowanej fazy α jest na tyle duża aby odpowiadać powierzchni egzotermicznego pików rekrytalizacji, powstałego w sposób przedstawiony dla szybkości chłodzenia 60 Kmin⁻¹ na Rys. 46, gdzie linią kropkowaną zaznaczono kształt przypuszczalnego endotermicznego pików topnienia fazy β , powstałej podczas krystalizacji ze stopu. Różnica pomiędzy linią kropkowaną a faktycznie zmierzonym strumieniem ciepła odpowiada efektowi egzotermicznemu rekrytalizacji fazy α i jest zbliżona do pików topnienia z maksimum widocznym przy 162°C (Rys. 46). W przypadku próbek krystalizowanych izotermicznie, powierzchnia pików topnienia zrekrystalizowanej fazy α , z maksimum przy 166°C (Rys. 45), wydaje się zbyt mała aby możliwy był podobny scenariusz przemian. Zdaniem autora, podczas topnienia kryształów fazy β , należy spodziewać się zarówno rekrytalizacji fazy α , jak sugeruje Lotz [46], ale także rekrytalizacji fazy β , której topnienie można przypisać pikowi przy ok. 153°C. Potwierdzenie powyższych przypuszczeń wymaga jednak dalszych badań.

Przyjmując powyższą interpretację, przebiegi DSC ogrzewania po krystalizacji izotermicznej (Rys. 45) wykorzystano do wyznaczenia składu fazowego. W przypadku $T_C > 128^\circ\text{C}$, powierzchnia całego pików topnienia odpowiada topnieniu wyłącznie kryształów fazy α . Dla $T_C \leq 128^\circ\text{C}$ analiza wymagała rozdzielania charakterystycznych pików. Ze względu na silnie asymetryczny kształt efektów cieplnych, konieczne było zastosowanie złożonych funkcji asymetrycznych. Na Rys. 50 przedstawiono przykład rozdzielania pików zarejestrowanych podczas ogrzewania po krystalizacji w $T_C = 117^\circ\text{C}$.



Rys. 50 Przykład rozdzielania pików dla przebiegu ogrzewania DSC, po krystalizacji i-PP w $T_C = 117^\circ\text{C}$. Pik 1, pik 5 - funkcja asymetryczna logistyczna (ang. *Asymmetric Logistic*), pik 2, pik 3, pik 4, pik 6 - *Pearson IV*.

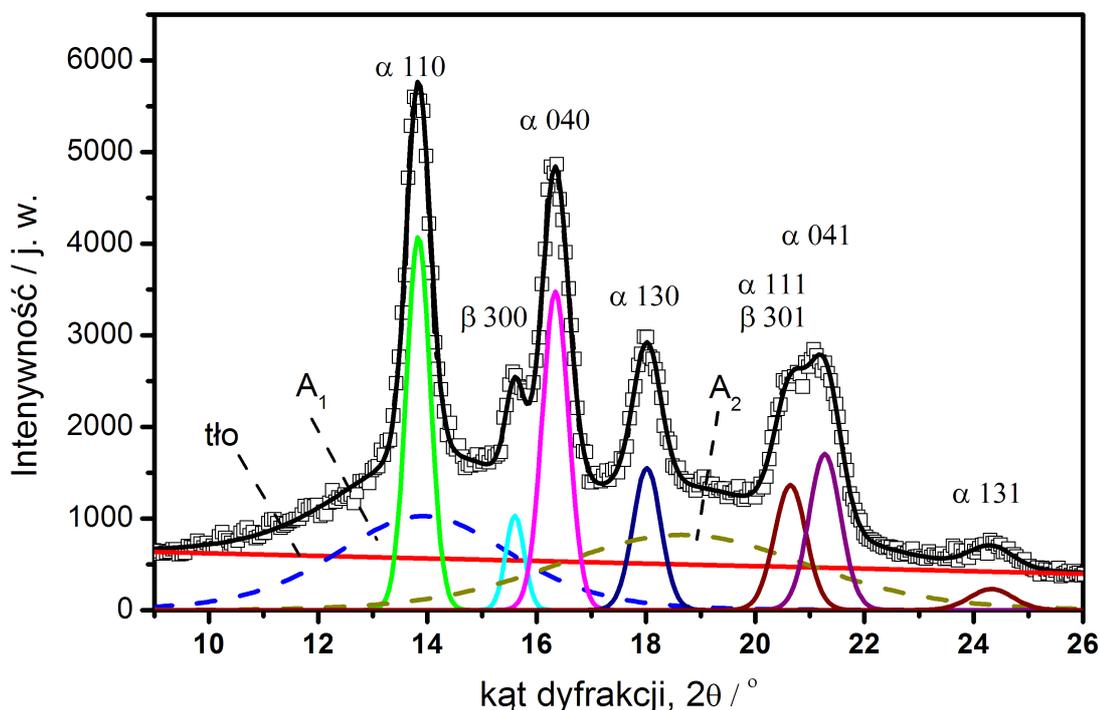
Piki oznaczone jako pik 2 oraz pik 4 (Rys. 50) przypisano topnieniu kryształów odpowiednio faz β i α , powstałych w trakcie krystalizacji pierwotnej ze stopu w temperaturze T_C . Zgodnie z rozumowaniem przedstawionym wcześniej, piki oznaczone jako pik 3 oraz pik 6, towarzyszą topnieniu faz oznaczonych jako β^* oraz α^* , powstałych w wyniku rekrytalizacji w zakresie topnienia fazy β . Należy oczekiwać, że rekrytalizacji faz β^* i α^* powinien towarzyszyć efekt egzotermiczny zaniżający powierzchnię endotermicznego pików towarzyszącego topnieniu fazy β (pik 2) o wartość równą sumie powierzchni pików topnienia faz β^* i α^* . Powyższe założenie uwzględniono przy wyznaczaniu ciepła topnienia fazy β w oparciu o pik 2. Szerokie piki oznaczone jako pik 1 oraz pik 5 przypisano topnieniu niedoskonałych, wtórnych kryształów fazy α , uwzględniając ich powierzchnię przy wyznaczaniu ciepła topnienia fazy α . Skład fazowy po krystalizacji izotermicznej określono w oparciu o wartości teoretyczne entalpii topnienia $\Delta H_{\alpha L}^0 = 208,8 \text{ Jg}^{-1}$ i $\Delta H_{\beta L}^0 = 194,9 \text{ Jg}^{-1}$ [55].

W przypadku badań WAXS, skład fazowy wyznaczano w sposób przedstawiony na Rys. 51. Intensywność indywidualnych refleksów (α_{111}) i (β_{301}), występujących przy $2\theta = 20,6^\circ$,

określano uwzględniając stosunek powierzchni refleksu ($\alpha 111$) do sąsiadującego refleksu ($\alpha 041$), występującego przy $2\theta = 21,3^\circ$. Stosunek ten wyniósł 0,57 i wyznaczono go z profilu zarejestrowanego dla próbki zawierającej tylko fazę α . Różnicę powierzchni refleksu przy $2\theta = 20,6^\circ$ i 0,57 powierzchni refleksu przy $2\theta = 21,3^\circ$, przypisywano intensywności refleksu ($\beta 301$). Powierzchnie refleksów od faz α i β , $I_{\alpha hkl}$ i $I_{\beta hkl}$, odnoszono do intensywności całkowitej, I , pomijawszy intensywność tła, wyznaczając udziały faz, X_α i X_β :

$$\begin{aligned}
 X_\alpha &= \frac{I_\alpha}{I} = \frac{I_{\alpha 110} + I_{\alpha 040} + I_{\alpha 130} + I_{\alpha 111} + I_{\alpha 041} + I_{\alpha 131}}{I} \\
 X_\beta &= \frac{I_\beta}{I} = \frac{I_{\beta 300} + I_{\beta 301}}{I} \\
 I &= I_\alpha + I_\beta + I_{A_1} + I_{A_2}
 \end{aligned}
 \tag{84}$$

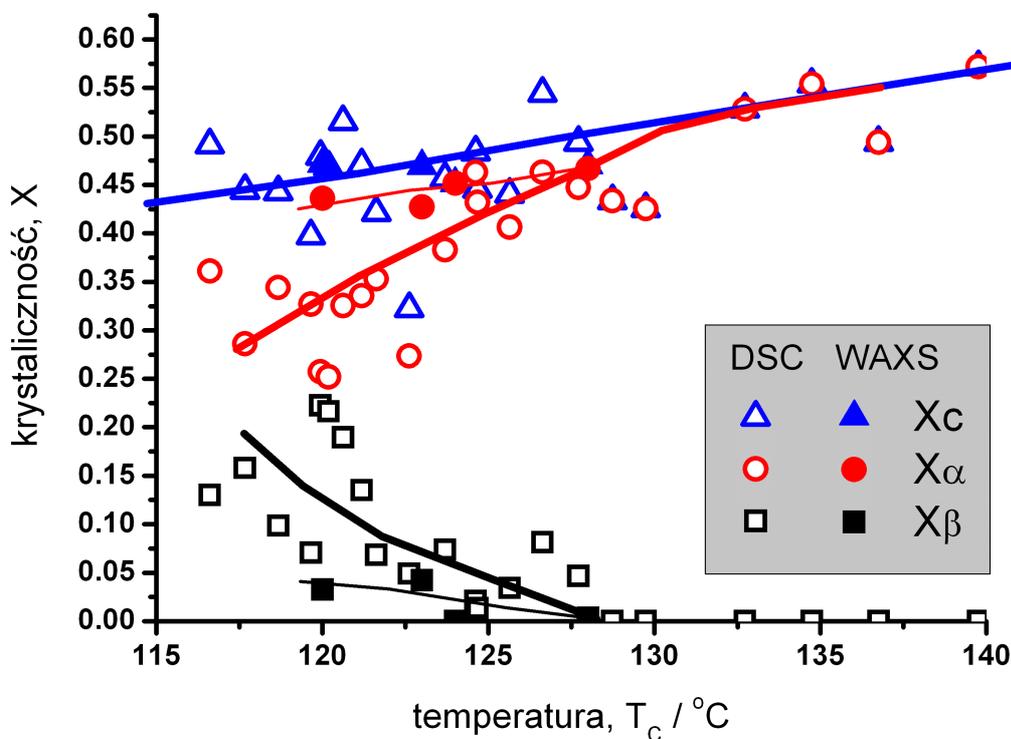
Z uwagi na asymetryczny kształt halo od fazy amorficznej, przyjęto dwie składowe symetryczne, A_1 i A_2 . Mogą one pochodzić od obszarów swobodnej (ang. *soft amorphous*) i usztywnionej (ang. *rigid amorphous*) fazy amorficznej.



Rys. 51 Przykład rozdzielania refleksów od faz α i β oraz dwóch halo od fazy amorficznej A_1 i A_2 aproksymowanych funkcją *Pearsona IV*.

Zależności składu fazowego od temperatury krystalizacji T_C , wyznaczone metodami DSC i WAXS, prezentuje Rys. 52. Widoczne jest, że wraz z obniżaniem temperatury krystalizacji

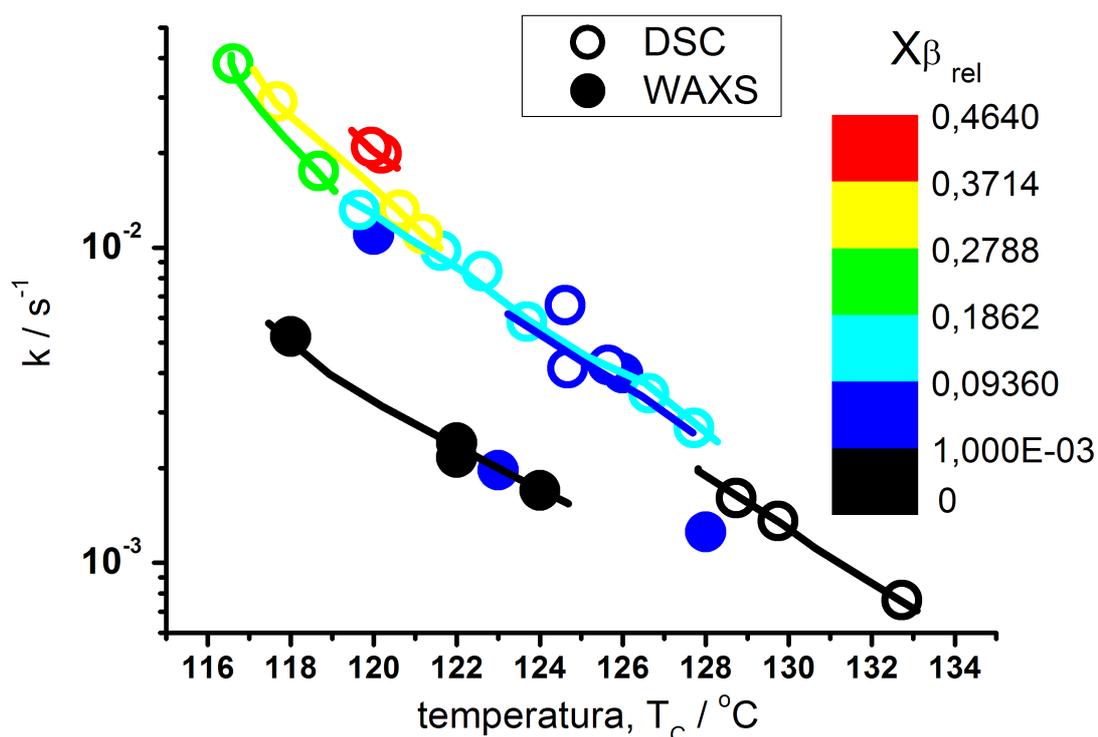
spada końcowy stopień krystaliczności X_C oraz końcowy stopień krystaliczności fazy α , czemu, dla temperatur poniżej 128°C , towarzyszy wzrost końcowej zawartości fazy β ; największa końcowa zawartość fazy β wyniosła $X_\beta = 0,22$ przy $T_C = 120^\circ\text{C}$. Charakterystyczny jest duży rozrzut wartości udziału fazy β , który stwierdzono również w badaniach krystalizacji przy wykorzystaniu metody WAXS. W tym przypadku jednak, wartości końcowego udziału fazy β były znacznie mniejsze (największa wartość udziału fazy β wyniosła $X_\beta = 0,04$ przy $T_C = 123^\circ\text{C}$), a w znacznej liczbie pomiarów stwierdzono brak fazy β (Rys. 52).



Rys. 52 Wartości końcowe udziału faz X_α i X_β oraz całkowitego stopnia krystaliczności X_C dla próbek i-PP po krystalizacji izotermicznej w temperaturach T_C ; wyniki uzyskane przy użyciu DSC i WAXS.

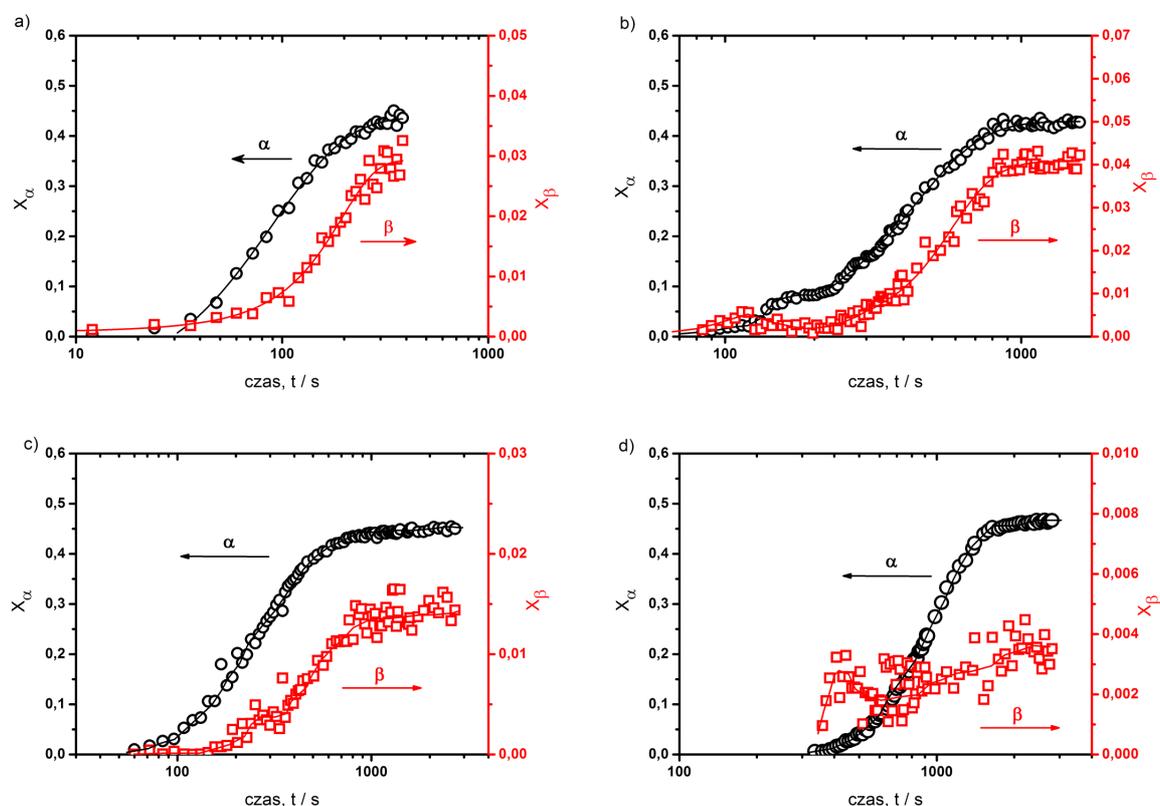
Obniżenie temperatury T_C powoduje nie tylko wzrost zawartości fazy β ale także wzrost szybkości krystalizacji. Ponadto, porównując przebiegi krystalizacji w zbliżonych temperaturach dla próbek o różnym końcowym składzie fazowym oraz przebiegi w różnych temperaturach dla próbek o podobnym końcowym składzie fazowym, stwierdzono, że szybkość krystalizacji zależy nie tylko od temperatury ale także od udziału powstających faz α i β . Np. dla temperatury krystalizacji $T_C = 125^\circ\text{C}$, w której przebieg krystalizacji

zarejestrowano dla dwóch próbek (przebiegi 125 (1) i 125 (2) na Rys. 43), widać większą szybkość krystalizacji dla próbki, charakteryzującej się większym końcowym udziałem fazy β . Z uwagi na fakt, że krystalizacji towarzyszy pojedynczy pik cieplny, nie jest możliwe określenie indywidualnych zależności czasowych krystaliczności dla faz α i β . Wyznaczono zatem zależność czasową całkowitego stopnia krystaliczności. Wartości stałej szybkości k dla krystalizacji całkowitej wyznaczono w oparciu o równanie Avramiego (73). Zależność stałej szybkości k od temperatury i względnego końcowego udziału fazy β , $X_{\beta rel} = X_{\beta}/X_C$, ilustruje Rys. 53. Punkty oznaczone tym samym kolorem odpowiadają podobnym wartościom względnego końcowego udziału fazy β , zgodnie ze skalą kolorów. Widoczne jest, że wartości szybkości krystalizacji k dla próbek o podobnej względnej zawartości fazy β , charakteryzują się inną zależnością od temperatury. Dla próbek o większej względnej zawartości fazy β widać wyższe wartości szybkości krystalizacji k .



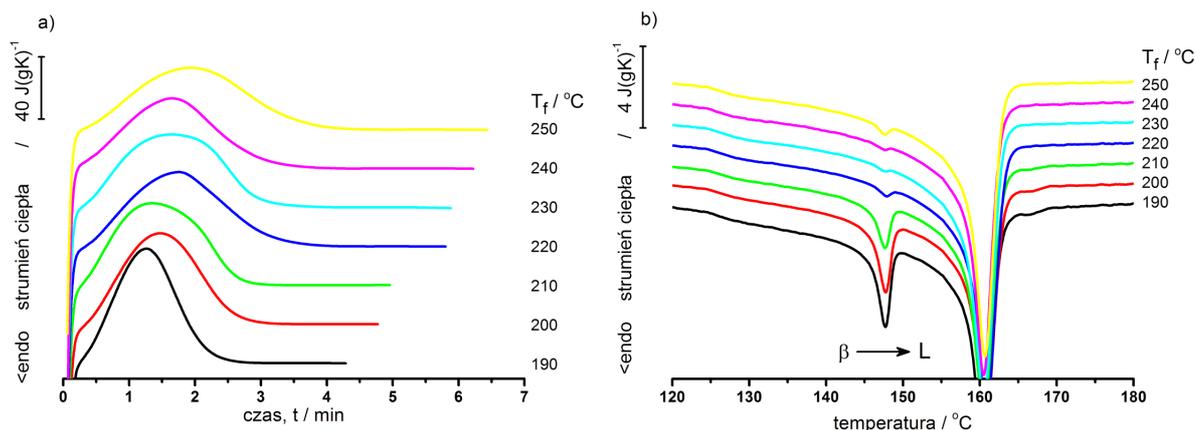
Rys. 53 Zależność stałej szybkości krystalizacji k , wyznaczonej z równania Avramiego (73), dla krystalizacji izotermicznej i-PP, z wyróżnieniem względnego końcowego udziału fazy β , $X_{\beta rel}$. Kółka otwarte - pomiary DSC, kółka pełne – pomiary WAXS.

Powyższe wyniki wskazują na złożony przebieg przemian fazowych w trakcie krystalizacji faz α i β . Z obserwacji mikroskopowych przebiegu krystalizacji izotermicznej wynika, że szybkość wzrostu sferolitów fazy β jest większa niż szybkość wzrostu sferolitów fazy α , co zgodne jest z obserwacjami prezentowanymi w pracy [84]. Pomiar WAXS przeprowadzone w trakcie krystalizacji pokazały, że krystalizacja w warunkach pojawiania się obydwu faz ma przebieg złożony. Zależności czasowe stopnia krystaliczności indywidualnych faz α i β przedstawione na Rys. 54 wskazują, że w początkowych stadiach krystalizacji faza β pojawia się jako pierwsza. Ponadto, można zauważyć, że kształt zależności stopnia krystaliczności X_α i X_β przy $T_c = 123^\circ\text{C}$ (Rys. 54c) dla krótkich czasów, odbiega od regularnego, typowego kształtu sigmoidalnego. Widoczne jest, że w początkowym stadium krystalizacji następuje relatywnie szybki przyrost fazy β , po którym następuje zatrzymanie, a nawet spadek zawartości fazy β , któremu towarzyszy relatywnie szybki przyrost fazy α . Na podstawie powyższej obserwacji, wydaje się, że pojawianie się fazy β w początkowym etapie krystalizacji przyspiesza powstawanie fazy α . Można przypuścić, że tworzenie fazy α następuje w efekcie przemiany polimorficznej $\beta \rightarrow \alpha$, która w początkowym stadium krystalizacji powinna być ułatwiona ze względu na większą swobodę łańcuchów cząsteczek.



Rys. 54 Zależności stopnia krystaliczności faz α i β podczas krystalizacji izotermicznej i-PP w temperaturach: a) 120°C , b) 123°C , c) 126°C , d) 128°C , wyznaczone z pomiarów WAXS.

Analiza kinetyki krystalizacji, w oparciu o pomiary WAXS, dla całkowitego stopnia krystaliczności X_c , wykazała, że wzrost udziału końcowego fazy β zwiększa szybkość krystalizacji. Pozostaje to w zgodności z wynikami uzyskanymi przy użyciu DSC. Należy jednak zaznaczyć, że niektóre wartości stałej szybkości k , wyznaczone metodą WAXS, różniły się od wartości wyznaczonych w zbliżonych temperaturach przy wykorzystaniu metody DSC (Rys. 53). Jedną z przyczyn rozbieżności może być błąd określenia rzeczywistej temperatury krystalizacji. Inna przyczyna może wynikać z faktu, że pomiary WAXS prowadzono w warunkach wysokiej próżni (w celu zmniejszenia rozpraszania promieniowania na powietrzu), co może mieć wpływ na przebieg krystalizacji. Ponadto, wyraźne różnice pomiędzy wartościami udziałów końcowych fazy β , wyznaczonymi metodami DSC i WAXS, skłoniły do przeprowadzenia uzupełniających badań nad wpływem warunków topnienia na skład fazowy oraz na przebieg krystalizacji. Badania wykazały dużą wrażliwość zawartości fazy β oraz kinetyki krystalizacji na warunki topnienia. Badania, wykonane przy wykorzystaniu metody DSC, polegały na przeprowadzeniu procesu krystalizacji w temperaturze 122 °C po wygrzewaniu w różnych temperaturach topnienia T_f z zakresu 190 – 250 °C. O zawartości fazy β sądzono na podstawie przebiegów ogrzewania zarejestrowanych po krystalizacji, tzn. kierując się wielkością piku topnienia fazy β . Temperaturę $T_f = 190$ °C przyjęto jako warunki standardowe topnienia w badaniach krystalizacji i-PP w niniejszej pracy. W trakcie krystalizacji w 122 °C po topnieniu w temperaturze $T_f = 190$ °C powstaje ok. 0,07 fazy β (Rys. 52). Podnoszenie temperatury T_f powyżej 190 °C prowadzi do stopniowego zmniejszania się piku topnienia fazy β (Rys. 55b), czyli spadku końcowej zawartości fazy β . Towarzyszy temu spowolnienie krystalizacji (Rys. 55a), co pozostaje w zgodzie z obserwacjami dotyczącymi stałej szybkości k prezentowanymi na Rys. 53.

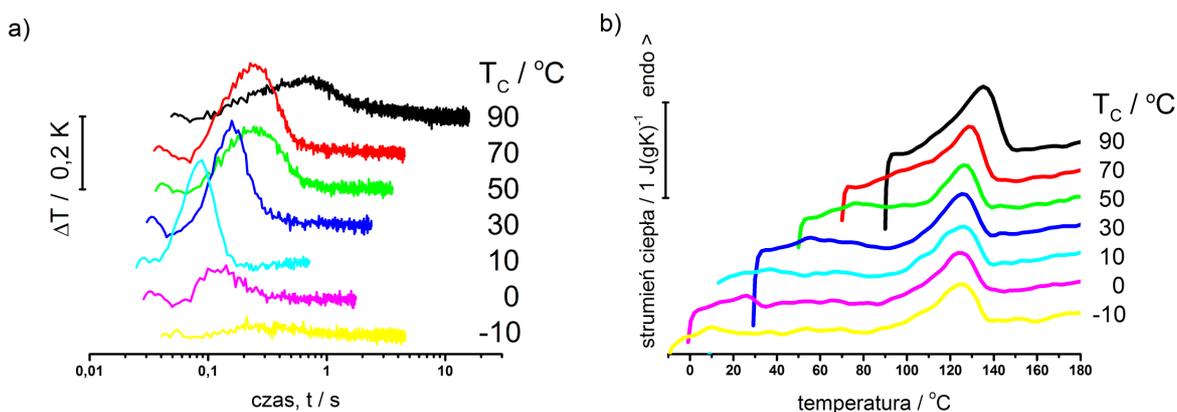


Rys. 55 Przebiegi DSC dla i-PP a) krystalizacji w $T_c=122$ oC oraz b) ogrzewania zarejestrowane po krystalizacji, dla różnych temperatur topnienia T_f ; czas wytrzymywania w temperaturze T_f 10 min , szybkość ogrzewania 20 Kmin $^{-1}$.

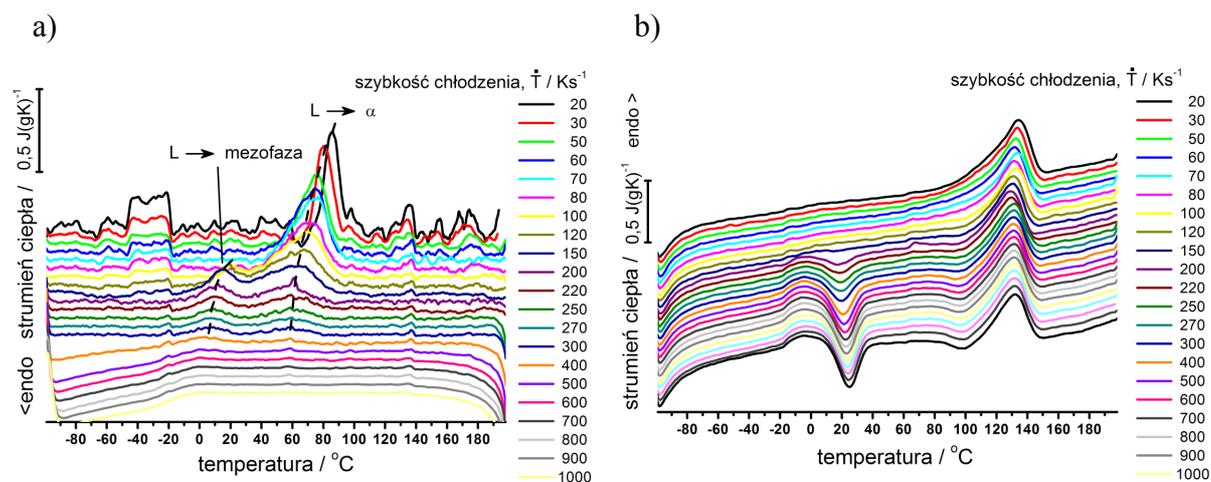
W aspekcie warunków topnienia, wypada się odnieść do wartości temperatur równowagowych topnienia faz β i α , które w oparciu o dane w [55], wynoszą odpowiednio $192,2$ °C i $212,2$ °C. Generalnie oczekuje się, że wygrzewanie w temperaturze T_f niższej niż temperatura równowagowa topnienia może prowadzić do nie całkowitego stopienia kryształów. Nie stopione kryształy bądź ich fragmenty stanowią centra zarodkowania predeterminowanego i przyspieszają proces krystalizacji w oparciu o mechanizm określany samozarodkowaniem. Zwykle po samozarodkowaniu oczekuje się zgodności pomiędzy strukturą zarodków oraz rosnących kryształów. W związku z powyższym oczekuje się, że wygrzewanie w temperaturze T_f poniżej temperatury równowagowej topnienia kryształów fazy β będzie sprzyjać powstawaniu większej ilości fazy β . W sytuacji odwrotnej, tzn. gdy temperatura T_f jest powyżej równowagowej temperatury topnienia kryształów fazy β , powinno nastąpić wyraźne zmniejszenie końcowej krystaliczności fazy β . Jak pokazuje Rys. 55b, wyraźne obniżenie końcowej krystaliczności fazy β następuje dla temperatury $T_f=230$ °C, czyli znacznie wyżej niż wynoszą z literatury wartości temperatury równowagowej topnienia kryształów β , $T_{\beta L}^0=192,2$ °C, ale także kryształów α $T_{\alpha L}^0=212,2$ °C. Możliwe jest również, że wartość $T_{\alpha L}^0$ odpowiada temperaturze $T_f=230$ °C, a zwiększenie zawartości fazy β , dla temperatur topnienia T_f niższych niż 230 °C, następuje w wyniku ułatwionego zarodkowania fazy β na nie stopionych fragmentach kryształów fazy α . Dla temperatur $T_f > 230$ °C pik topnienia fazy β nie wykazuje zmian ze wzrostem temperatury T_f , wskazując na stały niewielki poziom zawartości fazy β . W tym wypadku można

oczekiwać, że krystalizacji fazy β sprzyja obecność zanieczyszczeń (zarodków heterogenicznych). Wyjaśnienie powyższych obserwacji wymaga jednak dalszych badań.

Badania krystalizacji w warunkach dużego przechłodzenia przeprowadzono przy wykorzystaniu ultraszybkiej kalymetrii. Możliwe było zarejestrowanie przebiegu krystalizacji w temperaturach nieosiągalnych metodą klasycznej DSC. Przeprowadzone eksperymenty krystalizacji wykazały, że dla temperatur w zakresie 50 - 100 °C krystalizuje jedna faza, na co wskazuje pojedynczy pik topnienia widoczny na przebiegach ogrzewania po krystalizacji izotermicznej (Rys. 56b) oraz po krystalizacji nieizotermicznej (Rys. 57b). W oparciu o pracę Lotza [46], wydaje się, że w zakresie temperatur 50 - 100 °C krystalizuje faza α , której przebieg ilustruje w warunkach izotermicznych Rys. 56a ($T_C = 50 - 90$ °C) oraz wysokotemperaturowy pik na przebiegach chłodzenia Rys. 57a.



Rys. 56 Przebiegi dla i-PP, zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiego kalorymetru (czujnik TCG-3880): a) krystalizacja izotermiczna, b) ogrzewanie z szybkością 300 Ks⁻¹ po krystalizacji izotermicznej.

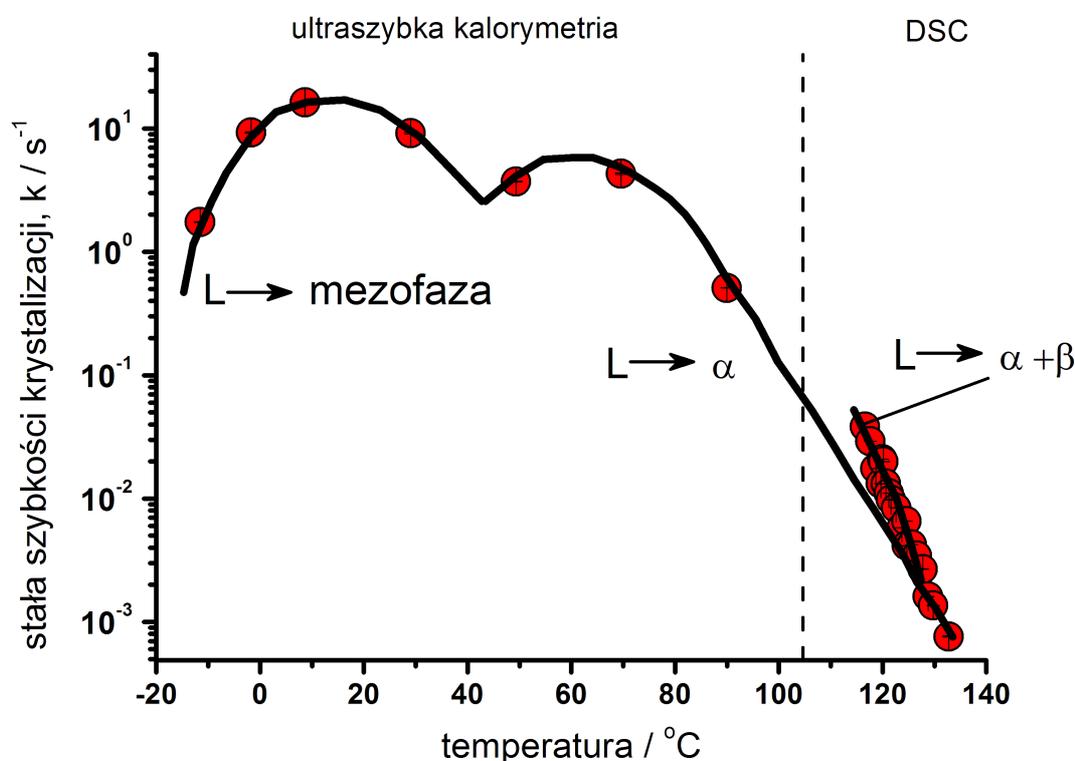


Rys. 57 Przebiegi dla i-PP, zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiego kalorymetru (czujnik TCG-3880): a) krystalizacja nieizotermiczna, b) ogrzewanie z szybkością 800 Ks⁻¹ po krystalizacji nieizotermicznej.

Obniżenie temperatury krystalizacji izotermicznej poniżej 50 °C powoduje zmianę w kinetyce krystalizacji, co widać jako zmianę w kształcie i położeniu pików krystalizacji (Rys. 56a, $T_c = -10 - 30$ °C). Z kolei na krzywych chłodzenia efekt ten widoczny jest jako niskotemperaturowy pik krystalizacji, przejawiający się przy szybkościach chłodzenia $\geq 80 \text{ Ks}^{-1}$ (Rys. 57a). Efekt ten towarzyszy krystalizacji fazy mezomorficznej, charakteryzującej się niskim stopniem uporządkowania. Przebiegi ogrzewania po krystalizacji izotermicznej (Rys. 56b) pokazują, że faza mezomorficzna ulega topnieniu w temperaturze niewiele wyższej niż temperatura jej powstawania. W trakcie dalszego ogrzewania dochodzi do rekrytalizacji fazy α , widocznej jako nieregularny rozmyty efekt cieplny, a następnie do topnienia fazy α , widocznego jako wyraźnym pik ok. 130 °C (Rys. 56b). W przypadku krystalizacji nieizotermicznej przy szybkościach chłodzenia w zakresie 80 – 400 Ks^{-1} dochodzi do powstania struktury mieszanej, składającej się z kryształów fazy α oraz fazy mezomorficznej. Świadczy o tym pojawianie się dwóch egzotermicznych pików krystalizacji (Rys. 57a). Przy szybkościach chłodzenia $\geq 500 \text{ Ks}^{-1}$ nie widać żadnych efektów krystalizacji, co oznacza, że otrzymano próbkę w stanie amorficznym. Powyższy fakt odzwierciedlają przebiegi ogrzewania zarejestrowane po procesach chłodzenia (Rys. 57b), które pokazują praktycznie identyczny przebieg przemian podczas ogrzewania dla szybkości chłodzenia $\geq 500 \text{ Ks}^{-1}$. Przy ok. -20 °C widać efekt wskazujący na temperaturę zeszklenia, po którym występuje pik zimnej krystalizacji ok. 25 °C. Położenie pików zimnej krystalizacji wskazuje na krystalizację fazy mezomorficznej. Podczas dalszego ogrzewania widać efekt związany z rekrytalizacją fazy mezomorficznej do fazy α (ok. 80 – 110 °C) oraz pik topnienia fazy α (ok. 130 °C). Ponadto, pojawianie się pików zimnej krystalizacji, którego obecność stwierdzono dla szybkości chłodzenia $\geq 200 \text{ Ks}^{-1}$, wskazuje na obecność fazy amorficznej zdolnej do krystalizacji. Oznacza to, że przy szybkościach chłodzenia $< 200 \text{ Ks}^{-1}$ krystalizacja przebiegała do wyczerpania fazy amorficznej.

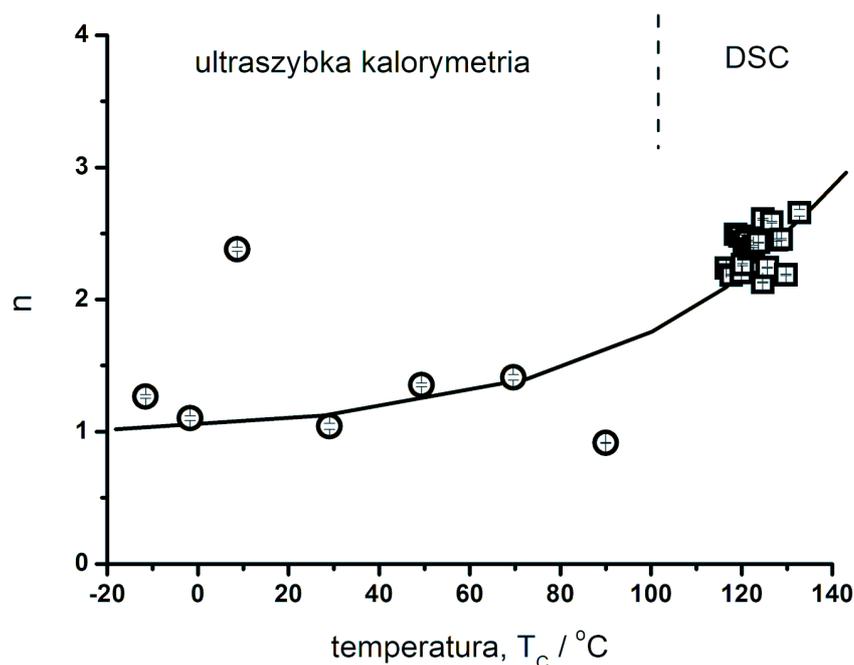
Analizę kinetyki krystalizacji izotermicznej i-PP ze stopu przeprowadzono przy wykorzystaniu stacjonarnego równania Avramiego (73), w oparciu o zależności czasowe względnego stopnia krystaliczności X . Stwierdzono dużą zgodność pomiędzy zależnościami temperaturowymi stałej szybkości krystalizacji k , wyznaczonymi w oparciu o pomiary wykonane przy wykorzystaniu DSC oraz ultraszybkiej kalorymetrii. Na Rys. 58 zaznaczono kształt zależności temperaturowej stałej szybkości k dla krystalizacji fazy α , fazy mezomorficznej oraz krystalizacji mieszanki faz $\alpha + \beta$. Można zauważyć, że maksimum szybkości krystalizacji fazy α występuje przy ok. 70 °C. W przypadku krystalizacji fazy

mezomorficznej wartość maksymalna szybkości krystalizacji jest wyraźnie większa i występuje przy ok. 20 °C, co zgadza się z położeniem pików zimnej krystalizacji obserwowanych na przebiegach ogrzewania (Rys. 57b). Pojawianie się fazy β powoduje przyspieszenie krystalizacji, co ilustruje położenie zależności temperaturowej stałej szybkości k dla krystalizacji mieszanki faz $\alpha + \beta$ w stosunku do zależności temperaturowej k dla czystej fazy α (Rys. 58). Uzyskane zależności temperaturowe stałej szybkości k odpowiadają jakościowo wynikom otrzymanym przez De Santisa i wsp. przy użyciu tego samego materiału i metod badawczych [85]. Należy jednak zaznaczyć, że wartości szybkości k w cytowanej pracy były kilka razy mniejsze, a ponadto, nie obserwowano krystalizacji fazy β .



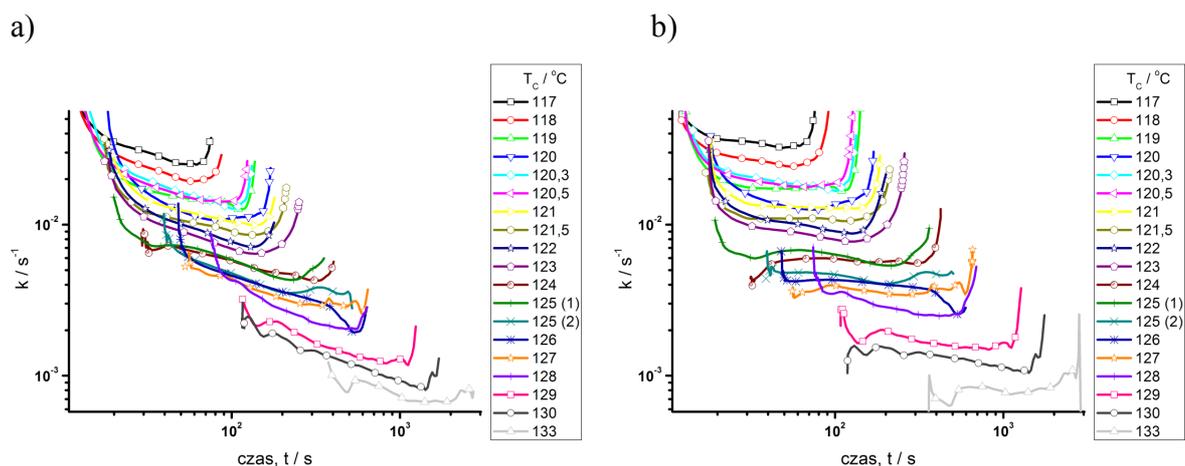
Rys. 58 Zależność temperaturowa stałej szybkości krystalizacji k dla i-PP, wyznaczona przy wykorzystaniu równania Avramiego (73), w oparciu o wyniki uzyskane metodami DSC i ultraszybkiej kalorymetrii dla krystalizacji izotermicznej.

Wyznaczone wartości wykładnika n (Rys. 59) zawierały się pomiędzy 1 - dla niskich temperatur (ultraszybka kalorymetria), a 3 - dla wysokich temperatur (DSC). Wskazują one na zmianę mechanizmu krystalizacji: ze wzrostu trójwymiarowego przy zarodkowaniu predeterminowanym, w wysokich temperaturach, na wzrost jednowymiarowy przy zarodkowaniu predeterminowanym, w niskich temperaturach.



Rys. 59 Zależność wykładnika n od temperatury krystalizacji, wyznaczona z równania Avramiego (73) dla krystalizacji izotermicznej i-PP; wyniki uzyskane metodami DSC i ultraszybką kalorymetrii.

Analizę kinetyki krystalizacji izotermicznej przeprowadzono w oparciu o model Ziabickiego, uwzględniający czasową zależność szybkości k . W stosunku do względnego stopnia krystaliczności, X , wykorzystano wzory (74) i (75). Przyjmując całkowitą wartość wykładnika $n=3$, jako niezależną od czasu, wyznaczono zależności czasowe szybkości k (Rys. 60a). Widoczne jest, że zależności $k(t)$ wykazują charakter niestacjonarny w całym zakresie czasów. Początkowy i końcowy zakres przemiany charakteryzują się silnymi zmianami, a środkowy zakres stopniowym spadkiem szybkości k . Spadek szybkości k w środkowym zakresie przemiany wynika z przyjęcia wartości n większej niż wartość z aproksymacji równaniem Avramiego. Gdyby przyjąć wartości n zgodnie z wynikami aproksymacji, czyli 2,5 (Rys. 59), zależności czasowe szybkości $k(t)$ charakteryzowałyby się stałą szybkością w środkowym zakresie przemiany (Rys. 60b). Stacjonarność przemiany przy niecałkowitej wartości wykładnika $n=2,5$ wskazuje na złożony mechanizm krystalizacji. Może być to związane z faktem równoczesnego pojawiania się faz α i β oraz przemianą $\beta \rightarrow \alpha$.

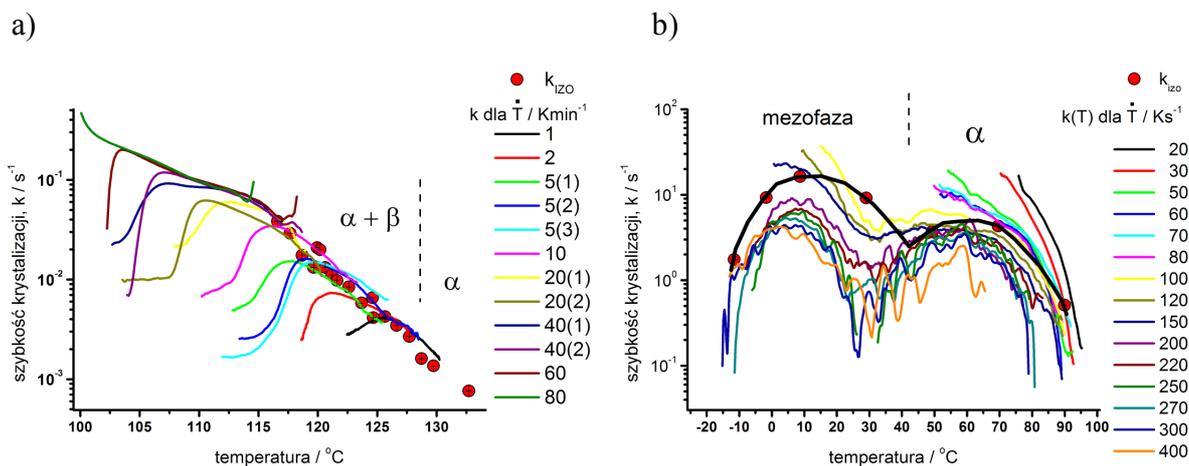


Rys. 60 Zależności czasowe szybkości krystalizacji k dla krystalizacji izotermicznej i-PP w temperaturach T_C , wyznaczone w oparciu o niestacjonarny model Ziabickiego (74) i (75) przy a) $n= 3$, b) $n= 2,5$.

Analizę kinetyki krystalizacji nieizotermicznej przeprowadzono w stosunku do względnego stopnia krystaliczności, X . W analizie uwzględniono również stopień wypełnienia przestrzeni sferolitami, który oceniano na podstawie wielkości pików zimnej krystalizacji na przebiegach ogrzewania po krystalizacji (Rys. 57b). Przy szybkościach chłodzenia $< 200 \text{ Ks}^{-1}$ krystalizacja następowała do wypełnienia przestrzeni sferolitami, czyli wyczerpania fazy amorficznej zdolnej do krystalizacji. Objawiało się to brakiem pików zimnej krystalizacji podczas ogrzewania. Natomiast dla szybkości chłodzenia $\geq 200 \text{ Ks}^{-1}$ podczas ogrzewania obserwowano pik zimnej krystalizacji. Powierzchnię pików zimnej krystalizacji wykorzystano do wyznaczenia stopnia wyczerpania fazy amorficznej. Analizę przeprowadzono przy wykorzystaniu niestacjonarnego modelu Ziabickiego, wzory (76) i (77). Przy wyznaczaniu zależności na nieliniową krystaliczność P przyjęto wartości wykładnika $n= 3$ dla małych szybkości chłodzenia (DSC) i $n= 1$ dla dużych szybkości chłodzenia (ultraszybka kalorymetria). Zależności szybkości krystalizacji $k(T)$, wyznaczone przy różnych szybkościach chłodzenia, przedstawia Rys. 61. Dla małych szybkości chłodzenia, widać identyczny przebieg prawych wysokotemperaturowych zbczy zależności $k(T)$. Odpowiadają one zależności temperaturowej stałej szybkości krystalizacji, wyznaczonej z równania Avramiego (73), $k_{IZO}(T)$ (Rys. 61a). Z kolei, w przypadku dużych szybkości chłodzenia (Rys. 61b), wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia, widoczne jest przesuwanie się zależności $k(T)$ w kierunku niższych temperatur. Wynika to z wpływu efektów czasowych (relaksacyjnych) na kinetykę, uwiadczniającego się opóźnieniem aktualnej szybkości k w stosunku do k_{IZO} . Widoczne jest, że dla krystalizacji fazy α opóźnienie szybkości k w stosunku do $k_{IZO}(T)$ jest

mniejsze niż dla krystalizacji fazy mezomorficznej. Wyraża się to poprzez mniejsze różnice pomiędzy wartościami k i k_{IZO} . Ponadto, widoczne jest, że dla szybkości chłodzenia mniejszych niż 200 K s^{-1} , zależności $k(T)$ wykazują zawyżone wartości w stosunku do zależności $k_{IZO}(T)$ (Rys. 61b). Wynika to z przyjęcia, dla szybkości chłodzenia $< 200 \text{ K s}^{-1}$, pełnego wyczerpania fazy amorficznej. Można przypuszczać, że dla szybkości chłodzenia $20 \leq \dot{T} < 200 \text{ K s}^{-1}$, należy uwzględnić pewien udział międzysferolitycznej fazy amorficznej niezdolnej do zimnej krystalizacji (Rys. 57b).

Zależności $k(T)$ dla małych szybkości chłodzenia przejawiają spadek szybkości k na lewym niskotemperaturowym zboczu (Rys. 61a). Widać też, że wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia, lewe zbocza zależności $k(T)$ przesuwają się w stronę niższych temperatur. Spadek szybkości k , na niskotemperaturowym zboczu dla małych szybkości chłodzenia, wynika, najprawdopodobniej, z wyczerpywania się fazy amorficznej i/lub zachodzenia krystalizacji wtórnej np. wewnątrz sferolitów. Z kolei, przy dużych szybkościach chłodzenia, lewe niskotemperaturowe zbocza zależności $k(T)$, mają identyczny przebieg, niezależnie od szybkości chłodzenia, oraz zbliżony do zależności $k_{IZO}(T)$ (Rys. 61b). Dotyczy to krystalizacji zarówno fazy α jak i mezomorficznej. Prezentowany charakter lewych zboczy zależności $k(T)$ nie wykazuje wpływu efektów czasowych. Wynika to z faktu, że niskotemperaturowa część temperaturowej zależności szybkości $k_{IZO}(T)$ jest kontrolowana przez energię aktywacji dyfuzji E_D , decydującą o ruchliwości elementów kinetycznych.



Rys. 61 Zależności temperaturowe szybkości krystalizacji $k(T)$ dla różnych szybkości chłodzenia dla i-PP wyznaczone w oparciu o niestacjonarny model Ziabickiego (76) i (77): a) DSC, b) ultraszybka kalorymetria. Dla porównania pokazano wartości stałej szybkości k_{IZO} wyznaczone w oparciu o równanie Avramiego (73) dla krystalizacji izotermicznej.

III.4.3. Polifluorek winylidenu

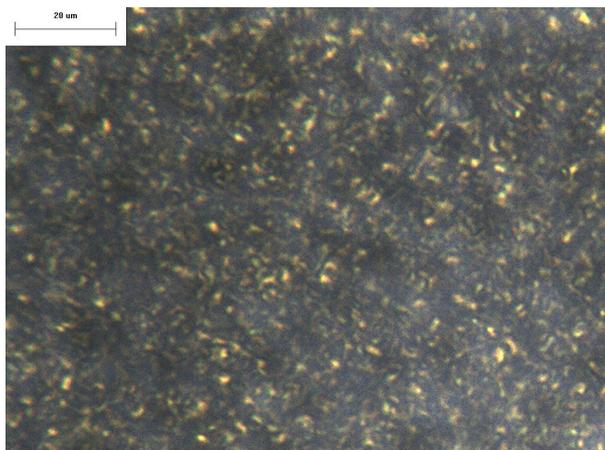
Duże znaczenie techniczne oraz brak danych, zarówno termodynamicznych jak i kinetycznych, skłonił autora do zwrócenia szczególnej uwagi na polarną formę β -PVDF. Z przeglądu literatury wynika, że forma β jest charakterystyczna dla niskich temperatur. Jednym ze sposobów jej otrzymania jest krystalizacja z roztworu. W rozdziale III.4.3.1. opisano sposób otrzymania formy β z roztworu dimetyloformamidu (DMF), wyniki analizy strukturalnej metodami FT-IR i WAXS oraz wyniki analizy termicznej metodą DSC, której głównym celem było wyznaczenie entalpii topnienia formy β , $\Delta H_{\beta L}^0$.

W rozdziale III.4.3.2. przedstawiono wyniki badań krystalizacji uzyskane przy wykorzystaniu min. ultraszybkiej kalorymetrii, która umożliwiła prowadzenie procesów krystalizacji w niskich temperaturach, w których, zgodnie z literaturą, można oczekiwać pojawiania się formy β .

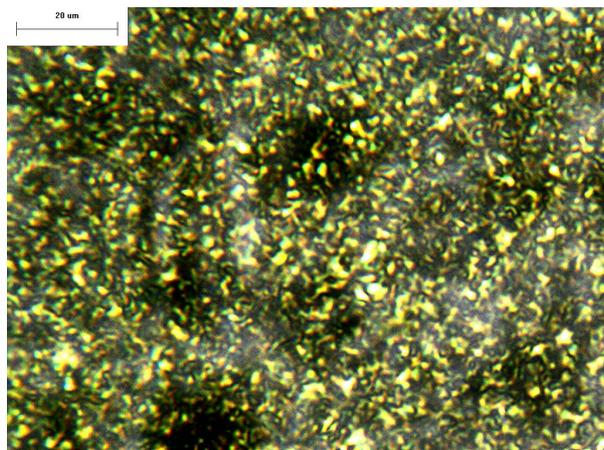
III.4.3.1. Wyznaczenie wartości entalpii topnienia fazy β -PVDF

Przygotowanie próbek zawierających formę β oparto na wskazówkach podanych w pracy [86]. Ze względu na dużą toksyczność rozpuszczalnika - dimetyloformamidu (DMF), wszystkie prace prowadzono w dygestorium. Na wstępie przygotowano roztwór PVDF/DMF w stosunku 20/80 % wagowych, który poddano homogenizacji w 70°C przez 4 godziny przy wykorzystaniu stolika grzewczego z mieszadłem magnetycznym. Formy odlewnicze, w których rozprowadzono przygotowany roztwór, wykonano przy wykorzystaniu szkiełka podstawkowego oraz czterech przyklejonych do niego szkiełek nakrywkowych, służących jako ścianki formy. Następnie, szkiełko z roztworem umieszczano na płytce grzewczej o ustalonej kontrolowanej temperaturze. Wygrzewanie prowadzono w temperaturach z zakresu 27-155°C przez kilkanaście godzin co miało zapewnić całkowite odparowanie rozpuszczalnika. Temperaturę krystalizacji, T_C , określono z pomiaru dokonanego przy wykorzystaniu płaskiej termopary umieszczonej pomiędzy powierzchnią szkiełka i płytki grzewczej. Otrzymano 12 próbek w kształcie folii o grubości ok. 80 μm . Przykładowe mikrostruktury próbek przedstawiają zdjęcia zarejestrowane przy użyciu mikroskopu optycznego (Rys. 62). Próbki charakteryzowały się generalnie niewielkimi sferolitami oraz rozwiniętą powierzchnią widoczną jako półprzezroczyste nieregularne obszary. Stwierdzono spadek wielkości sferolitów wraz ze spadkiem temperatury krystalizacji T_C . Ponadto,

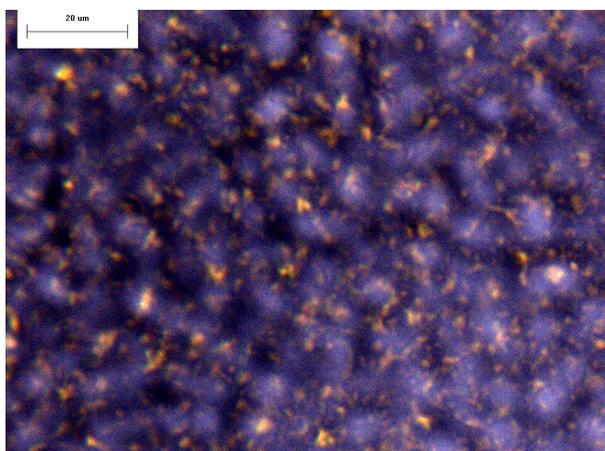
mikrostruktury otrzymane w najniższych temperaturach odznaczały się także dużą porowatością (Rys. 62, 27°C).



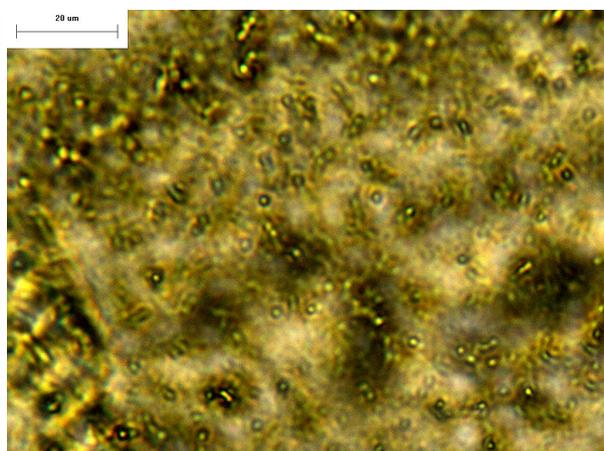
155°C



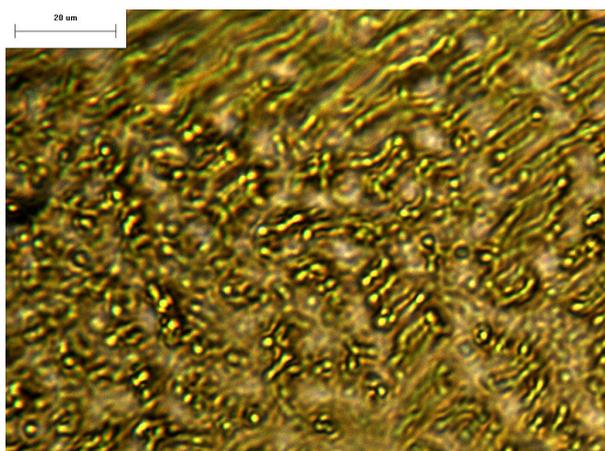
130°C



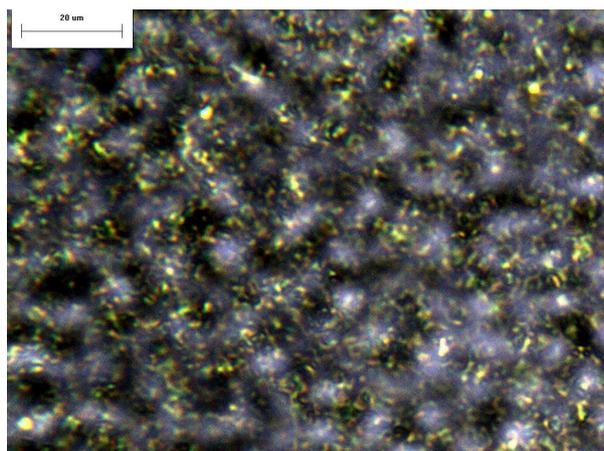
119°C



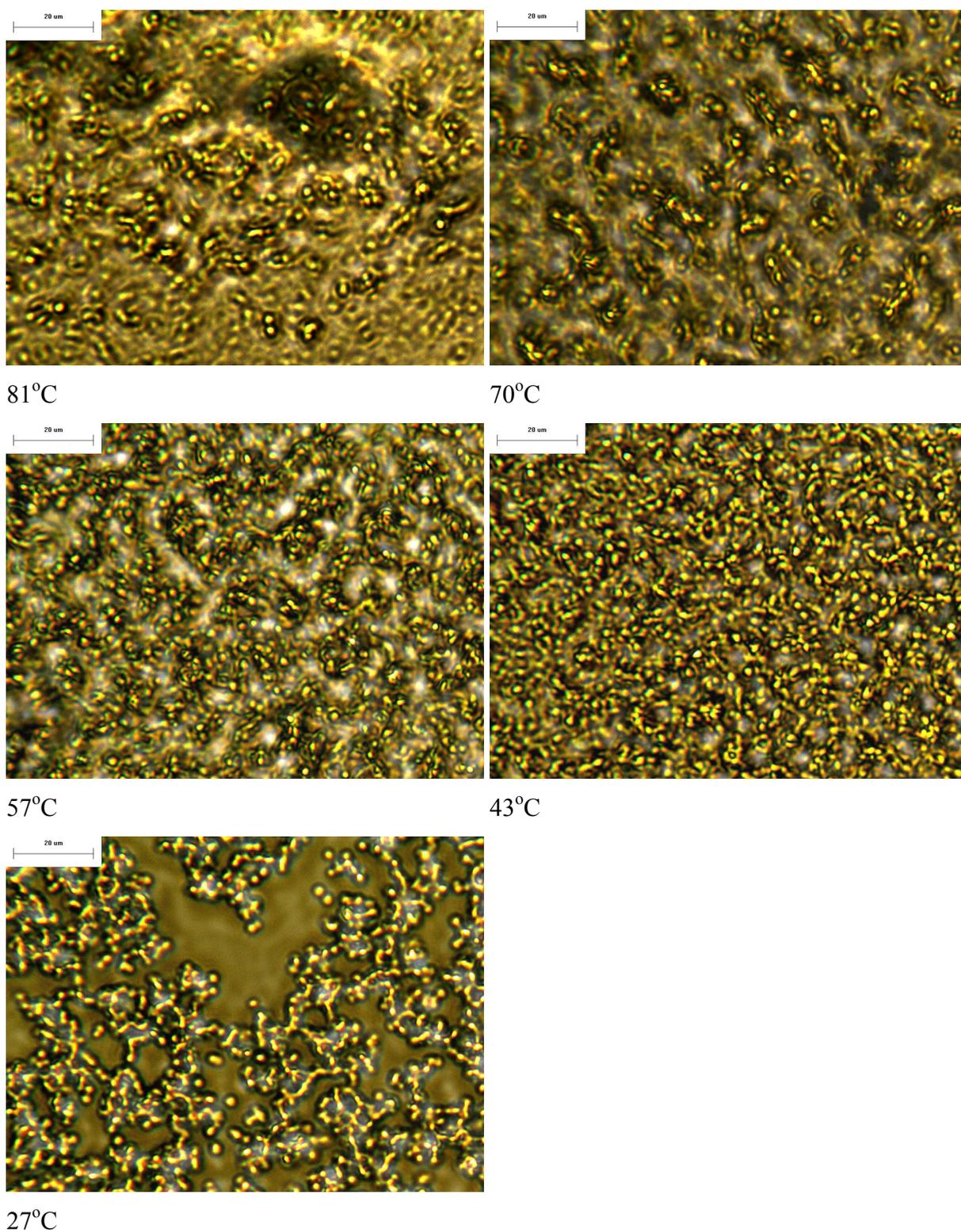
108°C



99°C



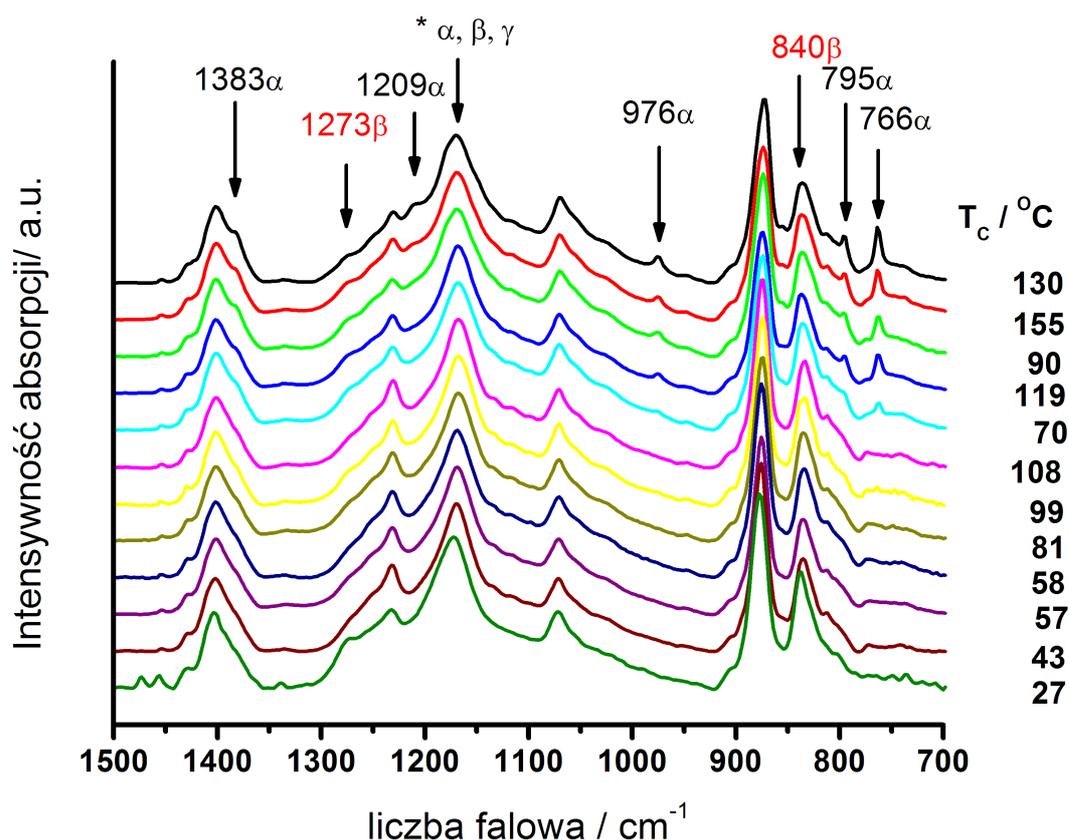
90°C



Rys. 62 Zdjęcia mikroskopowe mikrostruktury próbek PVDF krystalizowanych z roztworu DMF w temperaturach T_C , wykonane w świetle spolaryzowanym; podziałka wynosi 20 μm .

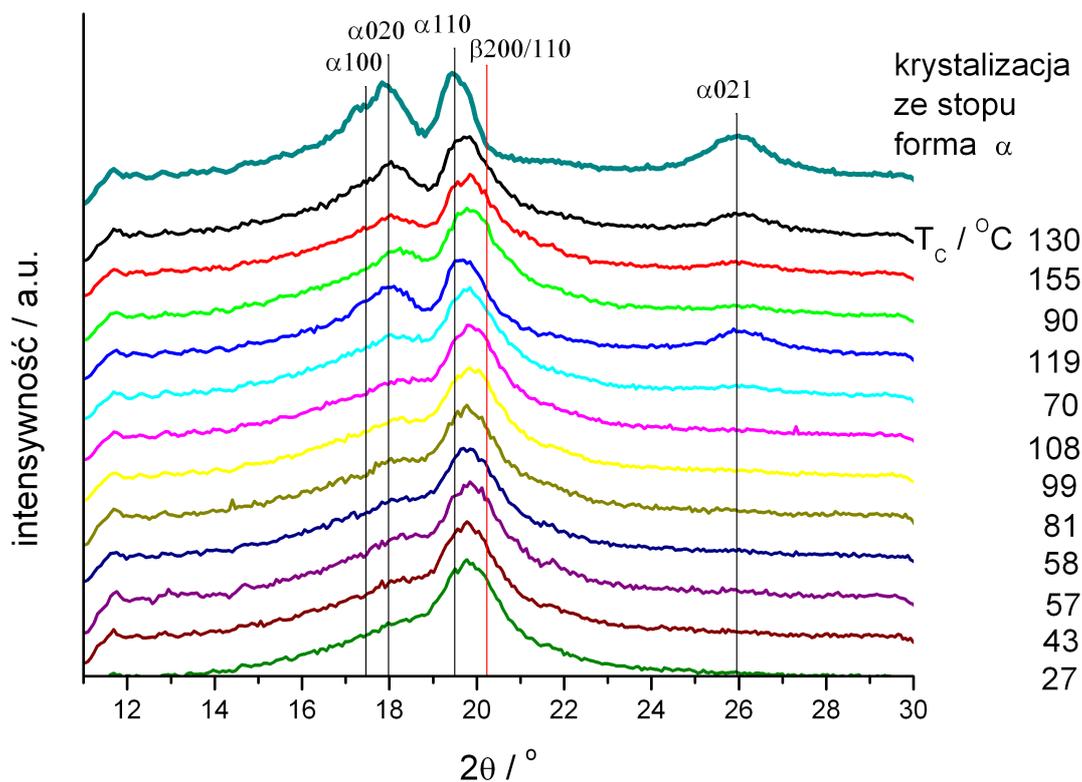
Wytworzone próbki poddano badaniom strukturalnym. Wykonano rejestrację widma podczerwieni metodą FT-IR. Interpretację jakościową o zawartości form oparto o dane z

pracy [87]. Widma, przedstawione na Rys. 63, wykazały obecność formy β we wszystkich otrzymanych próbkach. Wyraża się to poprzez obecność charakterystycznych pasm 840 i 1273 cm^{-1} . Widać również, wraz z obniżaniem temperatury T_C , tendencję do spadku zawartości fazy α (pasma 766, 795, 976, 1209 i 1383 cm^{-1}) oraz tendencję do wzrostu zawartości fazy β .



Rys. 63 Widma FT-IR dla próbek PVDF krystalizowanych z roztworu DMF w temperaturach T_C . Normalizacja intensywności w oparciu o intensywność pasma 1168 cm^{-1} charakterystycznego dla wszystkich form i oznaczonego jako (* α , β , γ). Widma uporządkowano zgodnie ze wzrostem intensywności pasm charakterystycznych dla fazy α oraz spadkiem intensywności pasm charakterystycznych dla fazy β .

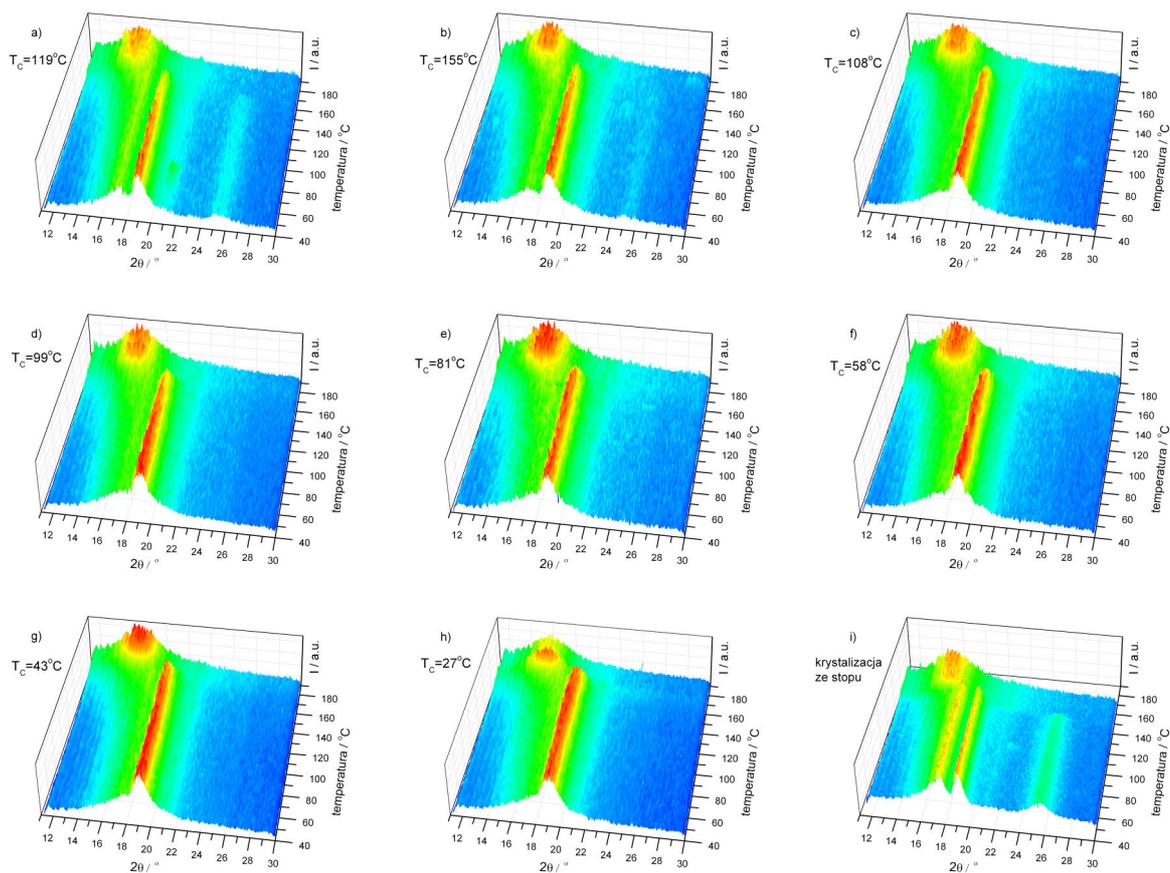
Analizę ilościową próbek PVDF krystalizowanych z roztworu przeprowadzono w oparciu o badania rentgenowskie. Profile WAXS zarejestrowane w temperaturze 25°C przedstawia Rys. 64. Zaznaczono położenia refleksów charakterystycznych dla form α i β , obliczonych dla odległości międzyplaszczynowych formy α $d_{100}(\alpha)=0.494$ nm, $d_{020}(\alpha)=0.480$ nm, $d_{110}(\alpha)=0.443$ nm i $d_{021}(\alpha)=0.334$ nm oraz formy β $d_{200/110}(\beta)=0.427$ nm [67], występujących przy kątach 2θ , odpowiednio, 17,46°, 17,97°, 19,49° i 25,95° dla formy α oraz 20,23° dla formy β .



Rys. 64 Profile WAXS dla próbek PVDF krystalizowanych z roztworu DMF w temperaturach T_C ; profile zarejestrowane w 25°C . Dodatkowo, pokazano profil WAXS dla próbki zawierającej wyłącznie fazę krystaliczną α , po krystalizacji ze stopu przy szybkości chłodzenia 10Kmin^{-1} . Zaznaczono położenia charakterystycznych refleksów dla form α i β w oparciu o dane w [67]. Czas rejestracji profilu 60s. Profile WAXS uporządkowano w sposób zgodny z porządkiem widm FT-IR na Rys. 63.

Profile WAXS prezentowane na Rys. 64 pokazują podobne tendencje jak widma FT-IR (Rys. 63). Próbki krystalizowane we wszystkich temperaturach wykazują się obecnością formy β . Obniżenie temperatury krystalizacji, T_C , powoduje spadek zawartości formy α , co manifestują najwyraźniej zmiany intensywności piku ($\alpha 021$) przy $2\theta=25,95^\circ$. Towarzyszy temu wzrost intensywności piku ($\beta 200/110$). Dla porównania na Rys. 64 pokazano także profil WAXS zarejestrowany dla próbki po krystalizacji ze stopu, gdzie widać wyłącznie refleksy formy α .

Rejestracji profili WAXS dla próbek po krystalizacji z roztworu dla różnych T_C dokonano również w trakcie ogrzewania z szybkością 30Kmin^{-1} oraz w trakcie chłodzenia próbki ze stopu z szybkością 10Kmin^{-1} . Prezentują to odpowiednio Rys. 65a)-h) oraz Rys. 65i).



Rys. 65 Profile WAXS zarejestrowane podczas a)-h) ogrzewania z szybkością 30 Kmin^{-1} próbek po krystalizacji z roztworu w temperaturach T_C oraz i) podczas krystalizacji ze stopu formy α przy szybkości chłodzenia 10 Kmin^{-1} . Czas rejestracji profilu 6s.

Analizę składu fazowego prowadzono w oparciu o wartości intensywności uwzględniającej korekcję Lorentza: $I(q) \cdot q^2$ od q , gdzie I – intensywność a q – wektor rozpraszania $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$, gdzie 2θ – kąt dyfrakcji, λ – długość fali. Obecność formy α manifestuje się poprzez występowanie 4 pików, a obecności formy β towarzyszy 1 pik. Należy również uwzględnić halo pochodzące od rozproszenia promieniowania w fazie amorficznej. Analiza składu fazowego wymaga więc uwzględnienia sześciu pików. Zastosowanie funkcji Gaussa do rozdzielania pików oraz funkcji kwadratowej do uwzględnienia tła rozpraszania prowadzi do konieczności znalezienia 20 parametrów przy analizie pojedynczego profilu WAXS dla próbki zawierającej mieszkankę faz krystalicznych α i β oraz fazę amorficzną:

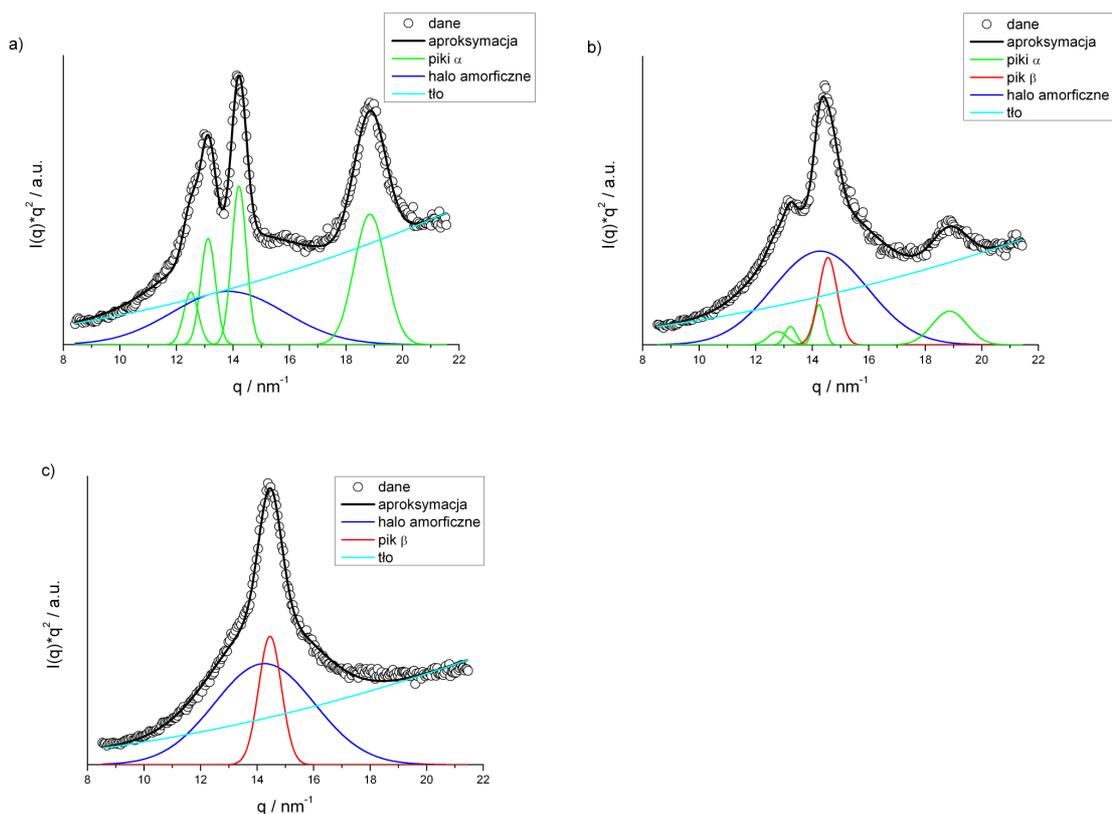
$$I(q) \cdot q^2 = \sum_{i=1}^6 I_i \cdot q^2 + (a \cdot q + b \cdot q^2) \quad (85)$$

$$I_i(q) \cdot q^2 = \text{Gauss}(I_i; q_{ci}; w_i)$$

gdzie a i b – parametry funkcji kwadratowej opisującej tło rozpraszania, I_i – powierzchnia, q_{ci} – położenie, w_i – szerokość połówkowa i -tego refleksu. Duża liczba stopni swobody podczas aproksymacji znacznie utrudnia otrzymanie wiarygodnych wyników i jest przyczyną dużych

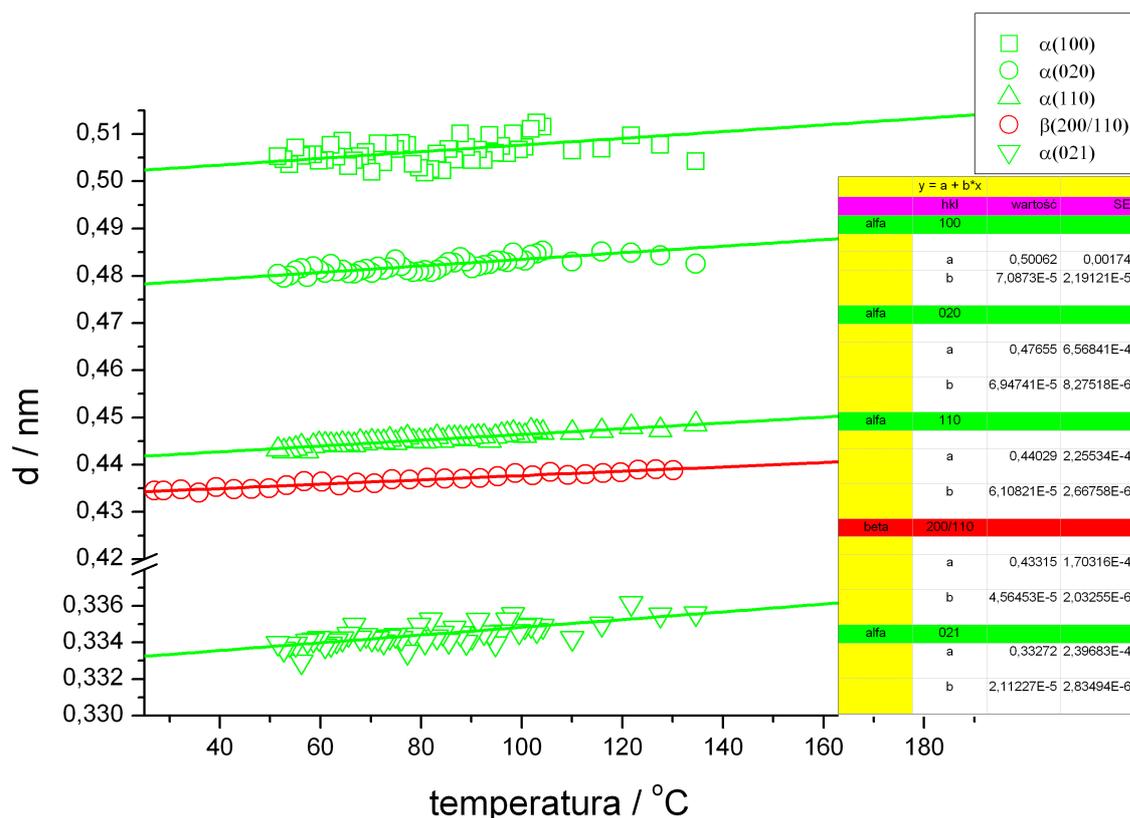
rozrzutów wartości. Aby zmniejszyć liczbę stopni swobody, przy analizie próbek charakteryzujących się mieszanym składem fazowym ($\alpha+\beta$) (np. Rys. 66b), posłużono się parametrami położenia i kształtu (q_c , w) refleksów uzyskanymi z rozdzielania profili zarejestrowanych dla próbek zawierających wyłącznie jedną formę krystaliczną α lub β . Wykorzystano do tego profile zarejestrowane dla próbki krystalizowanej ze stopu – forma α (Rys. 66a) oraz próbki krystalizowanej z roztworu w 27°C – forma β (Rys. 66c).

Należy zauważyć, że powyższe „wzorce” obowiązują, jeśli porównuje się profile zarejestrowane w tej samej temperaturze; w tym przypadku profile zarejestrowano w temperaturze pokojowej. Jeśli analiza składu fazowego prowadzona jest w oparciu o profile rejestrowane w warunkach zmieniającej się temperatury, należy uwzględnić dodatkowo zmiany w położeniu refleksów, q_c . Wynika to z zależności odległości międzypłaszczyznowej $d = 2\pi/q_c$, związanej liniowo z temperaturą poprzez współczynnik rozszerzalności cieplnej.



Rys. 66 Przykłady dekonwolucji profili WAXS zarejestrowanych w 25°C dla próbek a) po krystalizacji ze stopu – forma α , oraz krystalizowanych z roztworu w T_c : b) 155°C – mieszanka form α i β , c) 27°C – forma β .

Zależności temperaturowe odległości międzypłaszczyznowych $d(T)$ dla formy α i β określono z profili zarejestrowanych, odpowiednio, podczas chłodzenia próbki ze stopu (Rys. 65i) oraz podczas ogrzewania próbki zakrystalizowanej z roztworu w $T_c=27^\circ\text{C}$ (Rys. 65h). Powyższe zależności $d(T)$ przedstawia Rys. 67.



Rys. 67 Zależności odległości międzyplaszczynowej od temperatury, $d(T)$, dla refleksów formy α i β wyznaczone z profili WAXS zarejestrowanych dla próbki krystalizującej ze stopu podczas chłodzenia przy 10 Kmin^{-1} (forma α) oraz dla próbki po krystalizacji z roztworu w $T_c=27^\circ\text{C}$ (forma β) podczas ogrzewania przy 30 Kmin^{-1} .

Dodatkowo, przyjęto równość szerokości połówek dla trzech pierwszych refleksów formy α , $w_{(\alpha 100)}=w_{(\alpha 020)}=w_{(\alpha 110)}$ oraz wyznaczono zależności pomiędzy powierzchniami refleksów formy α - $I_{(\alpha 021)}=5,06 \cdot I_{(\alpha 100)}$; $I_{(\alpha 110)}=2,95 \cdot I_{(\alpha 100)}$; $I_{(\alpha 020)}=1,93 \cdot I_{(\alpha 100)}$. W ten sposób liczbę szukanych parametrów (stopni swobody) zmniejszono z 20 do 10: 3 parametry dla formy α ($I_{(\alpha 100)}$; $w_{(\alpha 100)}$; $w_{(\alpha 021)}$), 2 parametry dla formy β (I_β ; w_β), 3 parametry dla halo amorficznego (I_{am} ; q_{cam} ; w_{am}) oraz 2 parametry dla tła rozpraszania (a ; b).

Powyższe związki wykorzystano przy wyznaczaniu składu fazowego próbek po krystalizacji z roztworu. Określenie ułamków fazowych, X_α i X_β , polegało na obliczeniu stosunku powierzchni refleksów pochodzących od danej formy krystalicznej, I_{hkl} , do powierzchni wszystkich pików, I :

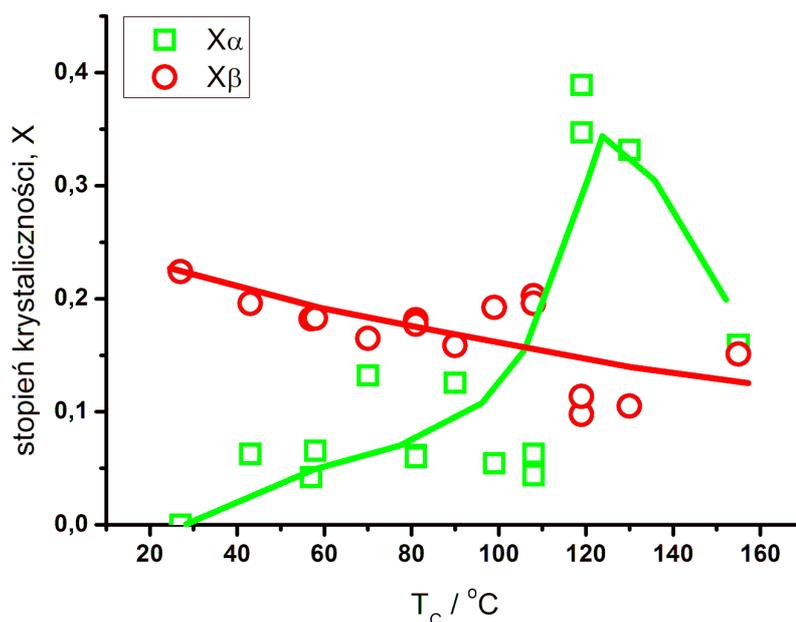
$$X_\alpha = \frac{I_\alpha}{I} = \frac{I_{\alpha 100} + I_{\alpha 020} + I_{\alpha 110} + I_{\alpha 021}}{I}; \quad X_\beta = \frac{I_\beta}{I} \quad (86)$$

$$I = I_{\alpha 100} + I_{\alpha 020} + I_{\alpha 110} + I_{\alpha 021} + I_\beta + I_{am}$$

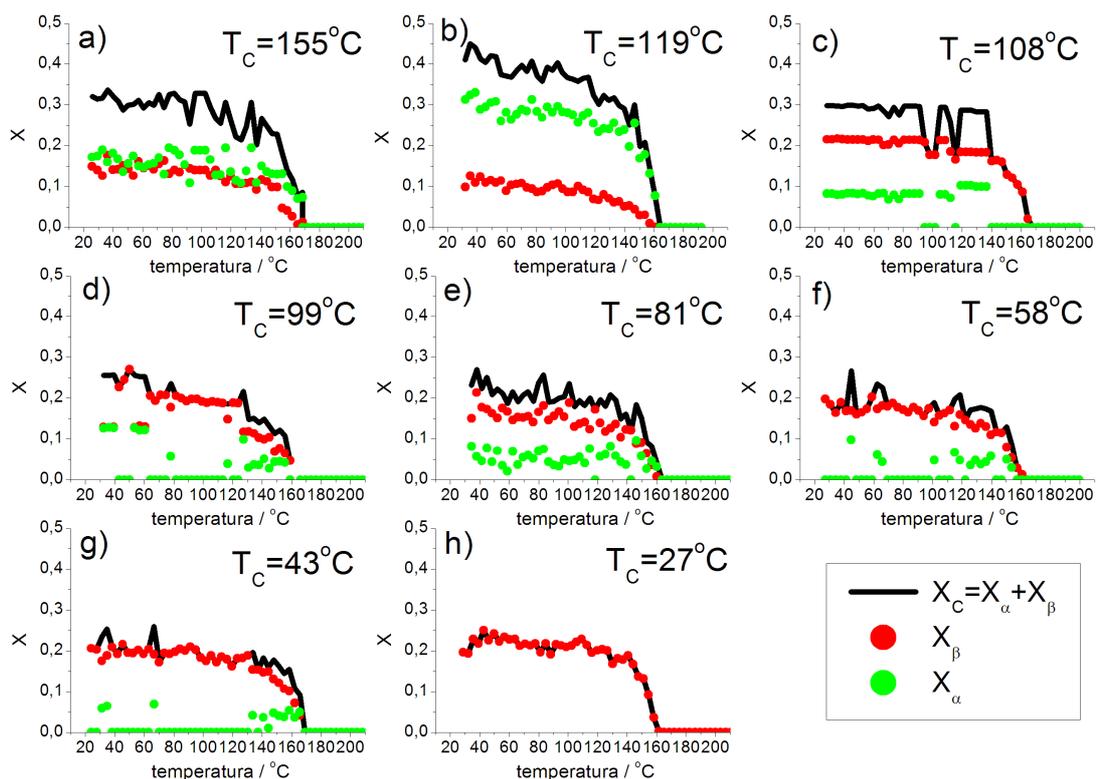
Zależności składu fazowego od temperatury krystalizacji z roztworu, T_c , oraz od temperatury w trakcie ogrzewania, pokazano odpowiednio na Rys. 68 i Rys. 69. Jest widoczne, że wraz

obniżaniem temperatury krystalizacji T_C spada zawartość fazy α a rośnie zawartość fazy β (Rys. 68). Z kolei, zależności temperaturowe składu fazowego podczas ogrzewania (Rys. 69) nie wskazują na zachodzenie procesów rekrytalizacji bądź przemian polimorficznych, a ogrzewanie próbek z szybkością 30 Kmin^{-1} prowadzi wyłącznie do stopienia wyjściowych struktur krystalicznych. Proces topnienia we wszystkich próbkach, niezależnie od składu fazowego, zachodzi w podobnym zakresie temperatur, ok. 160°C .

Ponadto, widoczny jest relatywnie duży rozrzut wyników dla próbek krystalizowanych w $T_C = 108, 99, 58$ i 43°C (Rys. 69c,d,f,g). Wynikało to z szeregu trudności związanych z wyznaczaniem składu fazowego. Jedną z przyczyn związana jest z rozdzieleniem nakładających się najsilniejszych refleksów form α i β – ($\alpha 110$) i ($\beta 200/110$) przy kątach 2θ $19,49^\circ$ i $20,23^\circ$, a także z wychwyceniem słabego i rozmytego refleksu ($\alpha 021$) przy $25,95^\circ$. Dodatkowo, trudności z rozdzieleniem nakładających się refleksów nasilają się w przypadku niedoskonałych kryształów, z uwagi na szeroki rozkład intensywności refleksów.



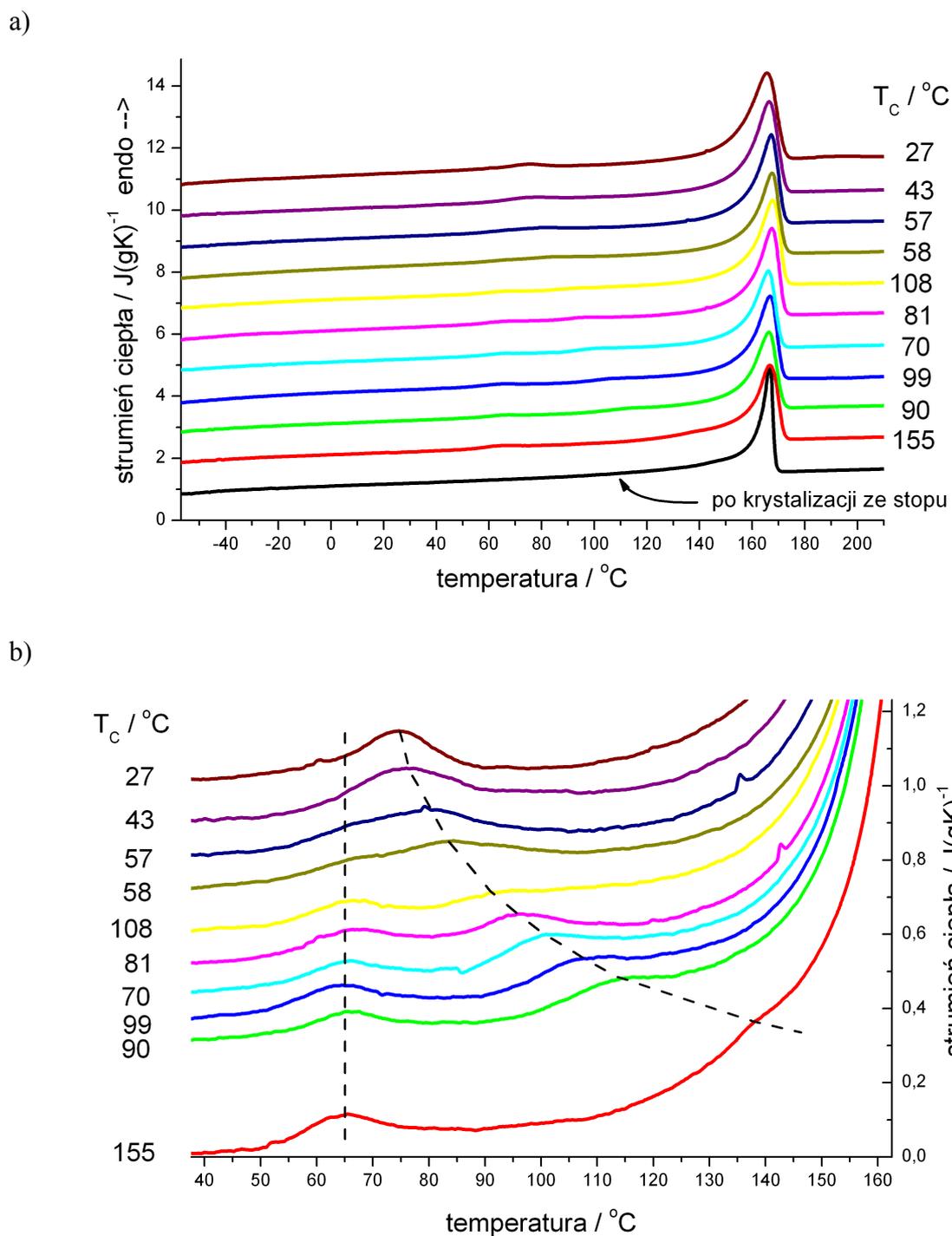
Rys. 68 Zależność składu fazowego od temperatury krystalizacji z roztworu T_C , wyznaczona z profili WAXS zarejestrowanych w 25°C .



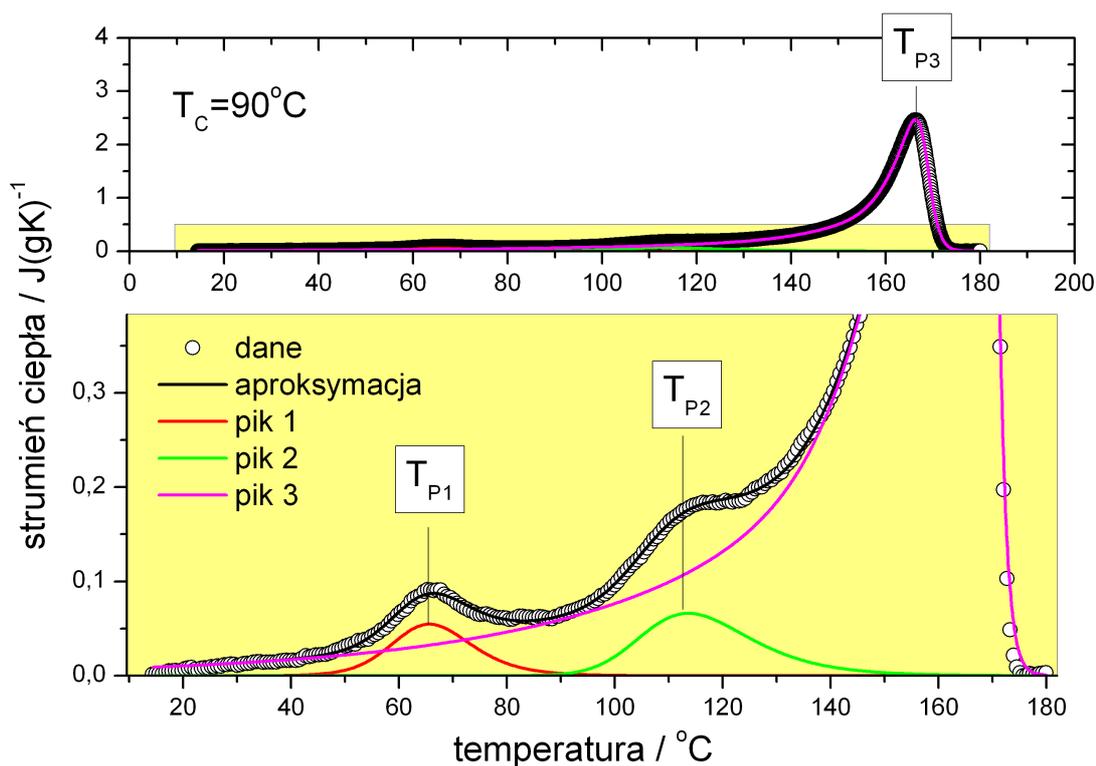
Rys. 69 Zależności składu fazowego, X_β i X_α oraz całkowitego stopnia krystaliczności, X_C , od temperatury w trakcie ogrzewania z szybkością 30 Kmin^{-1} , wyznaczone z pomiarów WAXS dla próbek PVDF po krystalizacji z roztworu DMF w temperaturach T_C .

Krzywe DSC zarejestrowane podczas ogrzewania badanych próbek pokazuje Rys. 70. Dla wszystkich próbek widoczny jest pojedynczy pik topnienia z maksimum około 165°C . Dodatkowo, można zauważyć dwa słabe endotermiczne efekty cieplne poprzedzające główny pik topnienia. Pierwszy z nich występuje w temperaturze ok. 65°C , zaś pozycja drugiego efektu cieplnego jest różna dla poszczególnych próbek (Rys. 70b).

Wyznaczono położenia oraz powierzchnie indywidualnych efektów cieplnych widocznych na krzywych DSC (Rys. 70). Wymagało to rozdzielenia pików, czego dokonano przy wykorzystaniu funkcji asymetrycznej logistycznej (ang. *asymmetric logistic*). Przykład aproksymacji pików przedstawia Rys. 71, a wyznaczone parametry: temperaturę maksimum i powierzchnię pików Rys. 72.

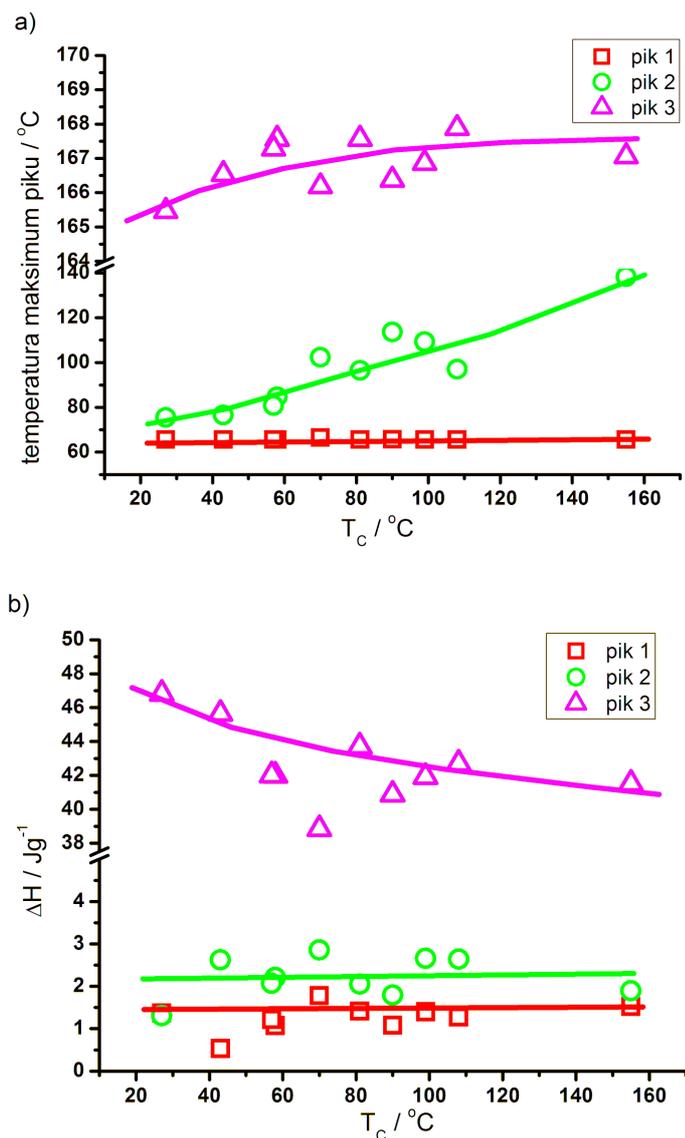


Rys. 70 Krzywe DSC dla próbek PVDF po krystalizacji z roztworu w temperaturach T_c oraz po krystalizacji ze stopu, zarejestrowane podczas ogrzewania z szybkością 30 Kmin^{-1} : a) pełny zakres b) efekty cieplne poprzedzające główny pik topnienia wskazane liniami przerywanymi.



Rys. 71 Przykład rozdzielenia efektów cieplnych zarejestrowanych na krzywych DSC ogrzewania. Zaznaczono temperatury maksimum wyznaczonych pików.

Zgodnie z pracą na temat wpływu warunków wygrzewania (starzenia) na przemiany strukturalne w PVDF [88], można sądzić, że obydwa piki towarzyszą topnieniu niedoskonałych faz powstałych w wyniku wtórnej krystalizacji w warunkach wygrzewania w temperaturze krystalizacji z roztworu T_C (pik 2) a następnie podczas przechowywania próbek w temperaturze pokojowej (pik 1). Jest widoczne, że powierzchnie obydwu pików są niewielkie ($1\text{--}3 \text{ Jg}^{-1}$) w porównaniu do powierzchni głównego pików topnienia (pik 3) (Rys. 72b). Widać także, że ciepło topnienia głównego pików wyraźnie wzrasta wraz ze spadkiem temperatury krystalizacji z roztworu T_C .

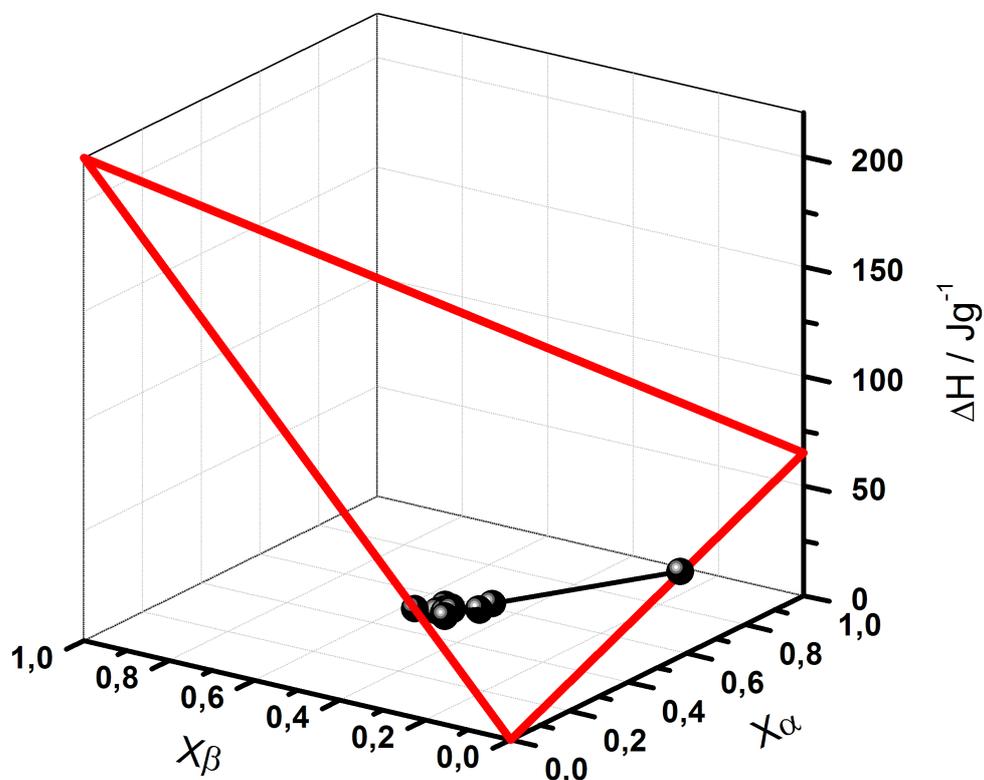


Rys. 72 Parametry pików wyznaczonych z krzywych DSC ogrzewania dla próbek po krystalizacji z roztworu w temperaturach T_c : a) temperatura maksimum, b) powierzchnia pików.

Porównując wartości ciepła topnienia z wynikami składu fazowego uzyskanymi metodą WAXS (Rys. 68) widać, że wzrostowi ciepła topnienia towarzyszy wzrost zawartości fazy β przy spadku zawartości fazy α . Rys. 73 prezentuje zależność wartości ciepła topnienia ΔH od składu fazowego. Przy aproksymacji zależności przyjęto addytywność wartości ciepła topnienia poszczególnych faz, $\Delta H_{\alpha L}$ i $\Delta H_{\beta L}$, wynikającymi z ich udziału X_α i X_β oraz wartości teoretycznych entalpii topnienia $\Delta H_{\alpha L}^0$ i $\Delta H_{\beta L}^0$:

$$\Delta H(X_\alpha, X_\beta) = \overbrace{\Delta H_{\alpha L}^0 \cdot X_\alpha}^{\Delta H_{\alpha L}} + \overbrace{\Delta H_{\beta L}^0 \cdot X_\beta}^{\Delta H_{\beta L}} \quad (87)$$

Z prezentowanej zależności na Rys. 73 wynika, że entalpia topnienia fazy β jest wyraźnie większa od entalpii topnienia fazy α . Wyznaczone wartości, odpowiadające wierzchołkom płaszczyzny o współrzędnych ($X_{\alpha}=0, X_{\beta}=1, \Delta H_{\beta L}^0$) oraz ($X_{\alpha}=1, X_{\beta}=0, \Delta H_{\alpha L}^0$) wyniosły $\Delta H_{\beta L}^0=220 \text{ Jg}^{-1}$ oraz $\Delta H_{\alpha L}^0=65 \text{ Jg}^{-1}$.



Rys. 73 Zależność ciepła topnienia ΔH od ułamków fazowych X_{α} i X_{β} wyznaczona dla próbek krystalizowanych z roztworu w różnych T_c oraz dla próbki po krystalizacji ze stopu przy szybkości chłodzenia 10 Kmin^{-1} ($X_{\alpha}=0,46; X_{\beta}=0$).

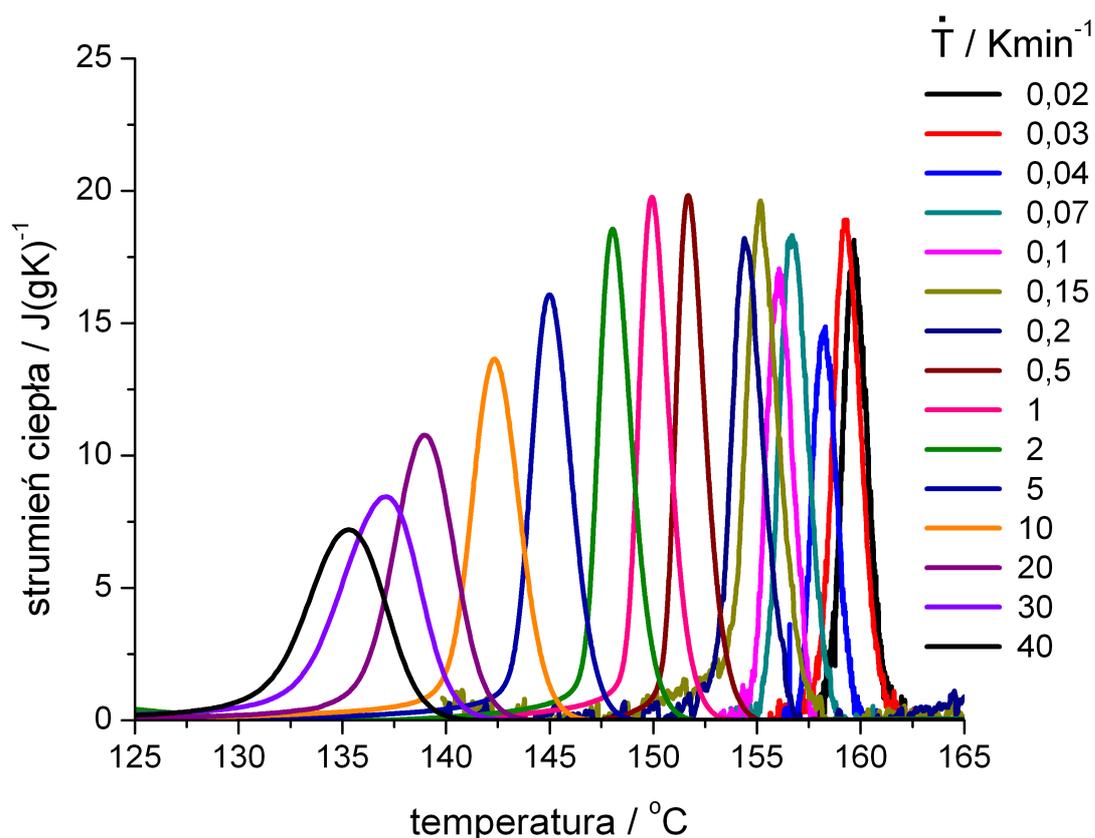
Stwierdzono, że wyznaczona wartość $\Delta H_{\alpha L}^0=65 \text{ Jg}^{-1}$ jest wyraźnie niższa niż wartość ogólnie przyjęta w literaturze $104,6 \text{ Jg}^{-1}$ [55]. Może to wynikać z błędu systematycznego związanego z warunkami i sposobem prowadzenia pomiarów kalorymetrycznych oraz WAXS. Należy zauważyć, że pomiary DSC prowadzono przy jednej, względnie dużej szybkości ogrzewania (30 Kmin^{-1}), która miała zapewnić stabilność ogrzewanych struktur. Z drugiej strony, duża szybkość ogrzewania zmuszała do krótkich czasów rejestracji profili WAXS, co skutkowało zwiększonym zaszumieniem sygnału, powodującym trudności w precyzyjnej analizie składu fazowego. Niemniej jednak, powyższa obserwacja nie pozwala nie zauważyć istotnego faktu polegającego na relacji pomiędzy wyznaczonymi wartościami dla entalpii topnienia. Wskazuje ona na ponad trzykrotnie większą wartość $\Delta H_{\beta L}^0$ w odniesieniu do $\Delta H_{\alpha L}^0$. Przyjmując poprawność wyznaczonej relacji oraz wartość entalpii topnienia dla formy α z literatury $104,6 \text{ Jg}^{-1}$, wartość entalpii topnienia formy β wyniesie

ponad 300 Jg^{-1} . Dużą wartość $\Delta H_{\beta L}^0$ można uzasadnić silnymi polarnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi konfiguracji *TTT* formy β . Wartość ta jest porównywalna z jedną z największych znanych wartości entalpii topnienia kryształów polimerów tj. dla polietylenu, wynoszącą $295,8 \text{ Jg}^{-1}$ [55].

III.4.3.2. Krystalizacja ze stopu

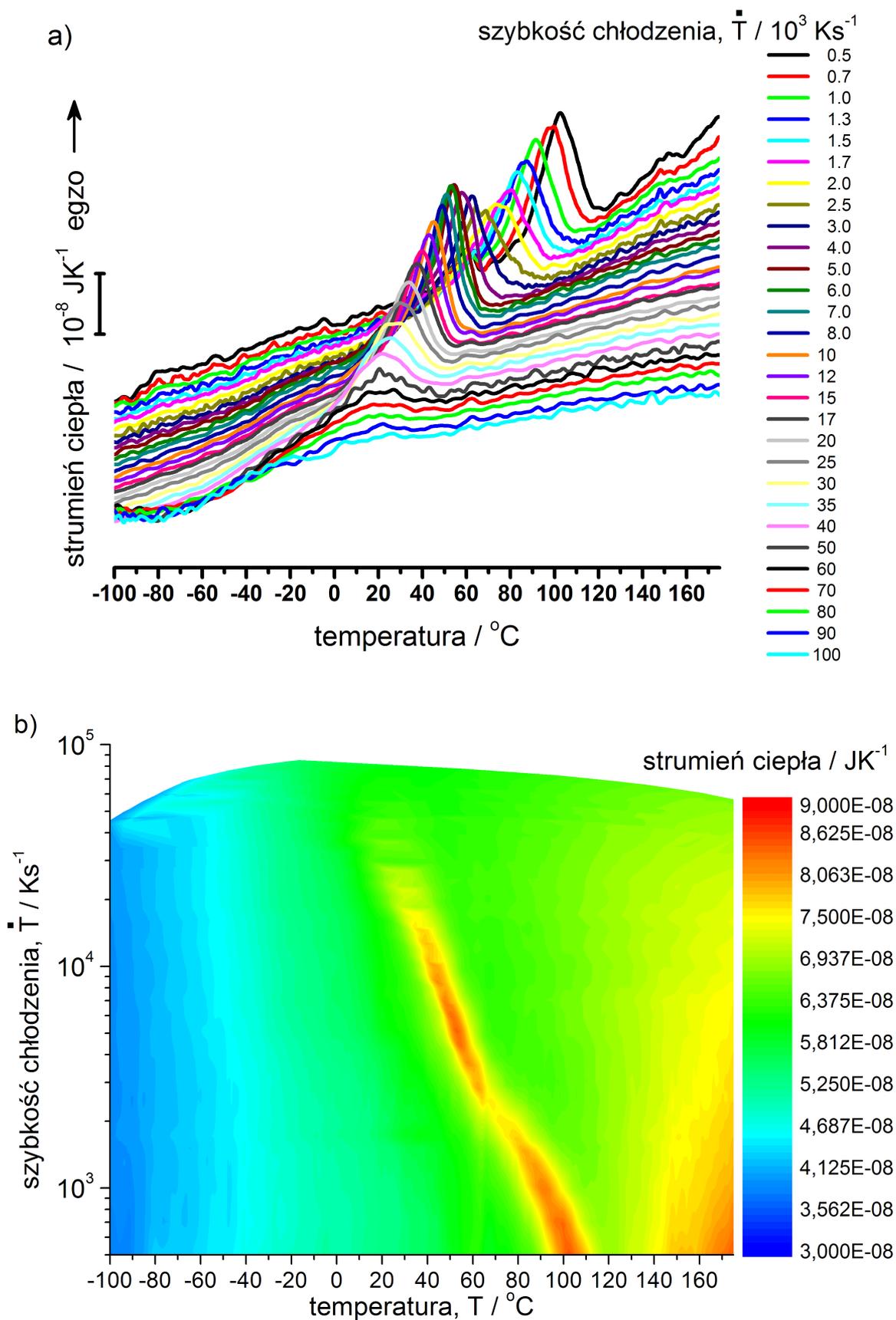
Podstawowym celem badań opisanych w tym rozdziale było określenie warunków i kinetyki krystalizacji PVDF, ze szczególnym uwzględnieniem fazy β . W badaniach wykorzystano metody kalorymetryczne, wśród których najistotniejszą rolę odegrała tzw. metoda ultraszybkiej kalorymetrii (*ultra-fast thin-chip calorimetry*). Dzięki zastosowaniu powyższej metody możliwe było zastosowanie bardzo dużych szybkości chłodzenia $20\text{-}90.000 \text{ Ks}^{-1}$ ($1200\text{-}5.400.000 \text{ Kmin}^{-1}$), podczas gdy w przypadku konwencjonalnej kalorymetrii DSC zakres szybkości chłodzenia obejmował $0,000167\text{-}0,667 \text{ Ks}^{-1}$ ($0,01\text{-}40 \text{ Kmin}^{-1}$).

Jak już wspomniano w części literaturowej oraz pokazano w poprzednim rozdziale III.4.3.1, podczas chłodzenia stopu z konwencjonalnymi szybkościami PVDF krystalizuje jako faza α . Piki krystalizacji fazy α zarejestrowane przy standardowych szybkościach chłodzenia $0,02\text{-}40 \text{ Kmin}^{-1}$ (DSC) pokazuje Rys. 74.



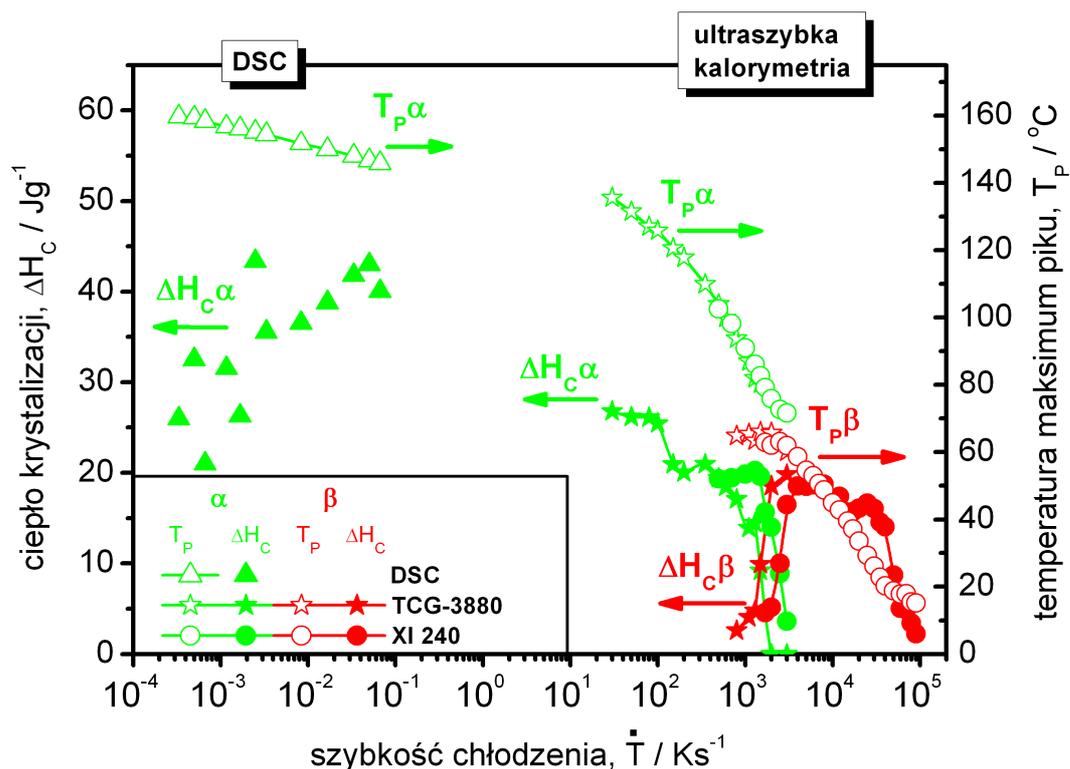
Rys. 74 Piki krystalizacji fazy α -PVDF zarejestrowane podczas chłodzenia z różnymi szybkościami w $Kmin^{-1}$ przy wykorzystaniu DSC.

Przebiegi krystalizacji przy bardzo dużych szybkościach, zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiej kalymetrii pokazano na Rys. 75. W zależności od zastosowanej szybkości chłodzenia można zaobserwować dwa piki krystalizacji (Rys. 75a), których położenie i intensywność odzwierciedla mapa konturowa na Rys. 75b. Widoczne jest, że dla szybkości chłodzenia mniejszych niż $2 \cdot 10^3 Ks^{-1}$ występuje pojedynczy pik krystalizacji. Przy szybkości ok. $3 \cdot 10^3 Ks^{-1}$ wysokotemperaturowy pik z maksimum ok. $70^{\circ}C$ znika i pojawia się inny niskotemperaturowy pik krystalizacji. Przy szybkości chłodzenia ok. $6 \cdot 10^3 Ks^{-1}$ niskotemperaturowy pik krystalizacji charakteryzuje się największą intensywnością z maksimum przy ok. $50^{\circ}C$. Dalsze zwiększenie szybkości chłodzenia prowadzi do zmniejszania się niskotemperaturowego piku krystalizacji, który zanika przy szybkości chłodzenia ok. $10^5 Ks^{-1}$ prowadząc do otrzymania próbki w stanie amorficznym (Rys. 75).



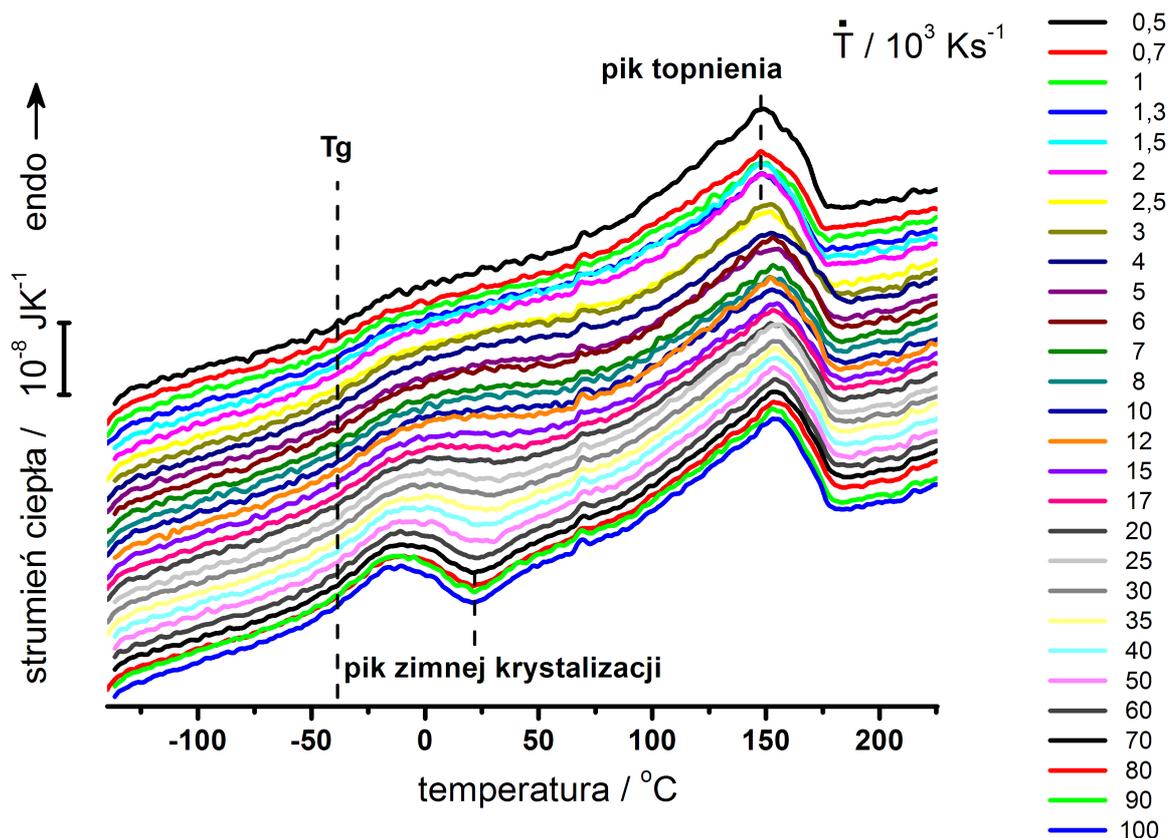
Rys. 75 Przebiegi chłodzenia PVDF zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii: a) krzywe chłodzenia, b) mapa konturowa; czujnik XI 240.

Badanie struktury stanów końcowych otrzymanych przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii jest na obecnym etapie niezwykle trudne do przeprowadzenia. Główne trudności związane są z bardzo małymi rozmiarami próbek (Rys. 11) oraz z zapewnieniem odpowiednich warunków zachowujących otrzymane, zwykle bardzo niestabilne, struktury końcowe. W związku z powyższym, wnioski o rodzaju krystalizujących faz oparto o doniesienia z literatury, w szczególności o pojawianiu się fazy β w warunkach dużego przechłodzenia [60, 61, 62]. W oparciu o powyższe doniesienia, wydaje się, że wysokotemperaturowy pik związany jest z krystalizacją fazy α , a niskotemperaturowy z krystalizacją fazy β (Rys. 75). Charakterystyczne parametry pików krystalizacji: temperaturę maksimum, T_p oraz ciepło krystalizacji, ΔH_C dla faz α i β w funkcji szybkości chłodzenia przedstawiono na Rys. 76. Widoczne jest, że faza α krystalizuje w bardzo szerokim zakresie szybkości chłodzenia, wynoszącym ponad siedem rzędów wielkości, $10^{-4} - 2 \cdot 10^3 \text{ Ks}^{-1}$. Odpowiada to temperaturom z zakresu $70 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$. Krystalizacja fazy β zachodzi w zakresie szybkości od $2 \cdot 10^3 - 10^5 \text{ Ks}^{-1}$, co odpowiada zakresowi temperatur $10 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$. Maksymalne wartości ciepła krystalizacji fazy α wyniosły ok. 40 Jg^{-1} co odpowiada krystaliczności $X_\alpha = 0,4$ (przyjmując $\Delta H_{\alpha L}^0 = 104,6 \text{ Jg}^{-1}$ [55]). W przypadku fazy β maksymalne wartości ciepła krystalizacji wyniosły ok. 20 Jg^{-1} . Przyjmując wartość entalpii topnienia wyznaczoną w Rozdziale III.4.3.1, $\Delta H_{\beta L}^0 \approx 300 \text{ Jg}^{-1}$, maksymalna krystaliczność fazy β wyniosła $X_\beta \approx 0,07$.



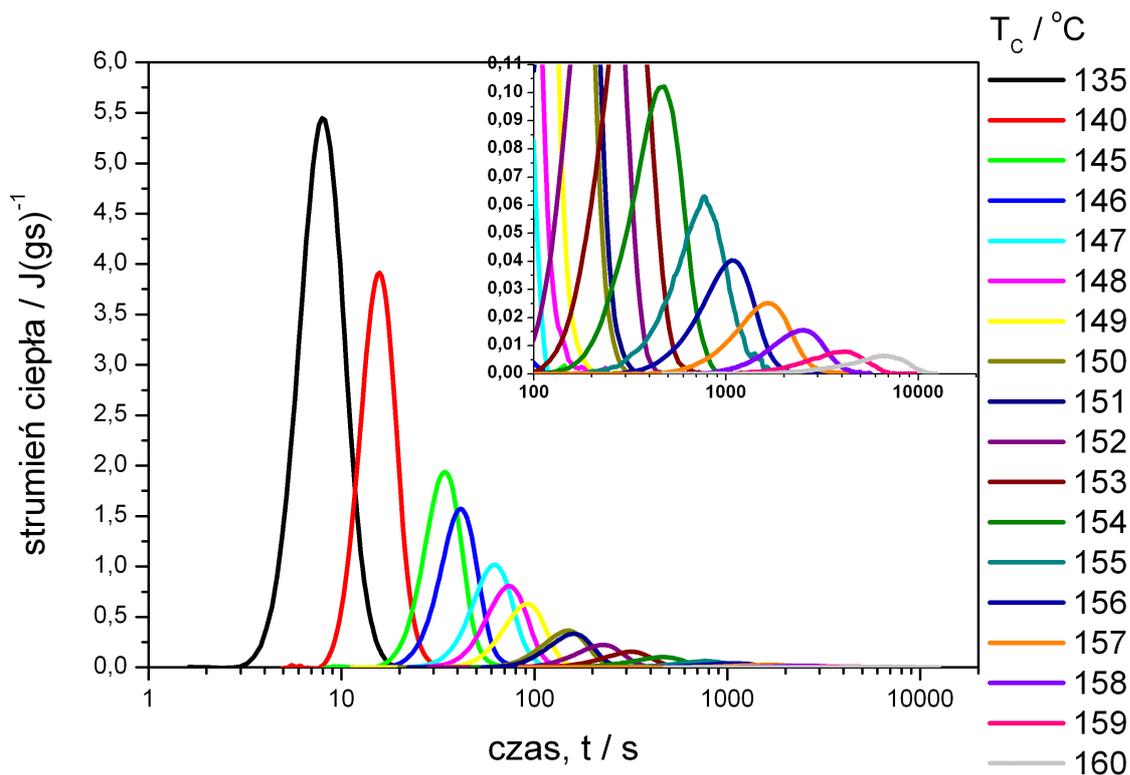
Rys. 76 Ciepło krystalizacji, ΔH_C , oraz temperatura maksimum pików krystalizacji, T_P , w funkcji szybkości chłodzenia, wyznaczone z krzywych chłodzenia PVDF dla krystalizacji faz α i β . Masy próbek dla ultraszybkiej kalorymetrii oszacowano uwzględniając wartość teoretyczną C_p w stanie stopionym podaną przez ATHAS DATABANK [68]: 20ng dla czujnika XI 240 oraz 460 ng dla czujnika TCG-3880 [89]. Dla porównania pokazano wyniki dla krystalizacji nieizotermicznej formy α uzyskane przy użyciu klasycznego DSC.

Przebiegi ogrzewania dla próbki po chłodzeniu z różnymi szybkościami pokazano na Rys. 77. Widoczne są charakterystyczne efekty cieplne: 1) temperatura zeszklenia, T_g w ok. -35°C , 2) egzotermiczny pik tzw. zimnej krystalizacji przy ok. 25°C oraz 3) pik topnienia przy ok. 150°C . Można zauważyć, że niezależnie od stanu końcowego próbki po chłodzeniu, pik topnienia zarejestrowany podczas ogrzewania nie wykazuje istotnych różnic w wielkości bądź położeniu. W przypadku próbki po chłodzeniu z szybkościami większymi niż ok. $12 \cdot 10^3 \text{ Ks}^{-1}$ podczas ogrzewania widać pik zimnej krystalizacji, następującej w obszarach przechłodzonej fazy amorficznej. Z uwagi na zakres temperatur, można sądzić, że w wyniku zimnej krystalizacji pojawia się faza β .



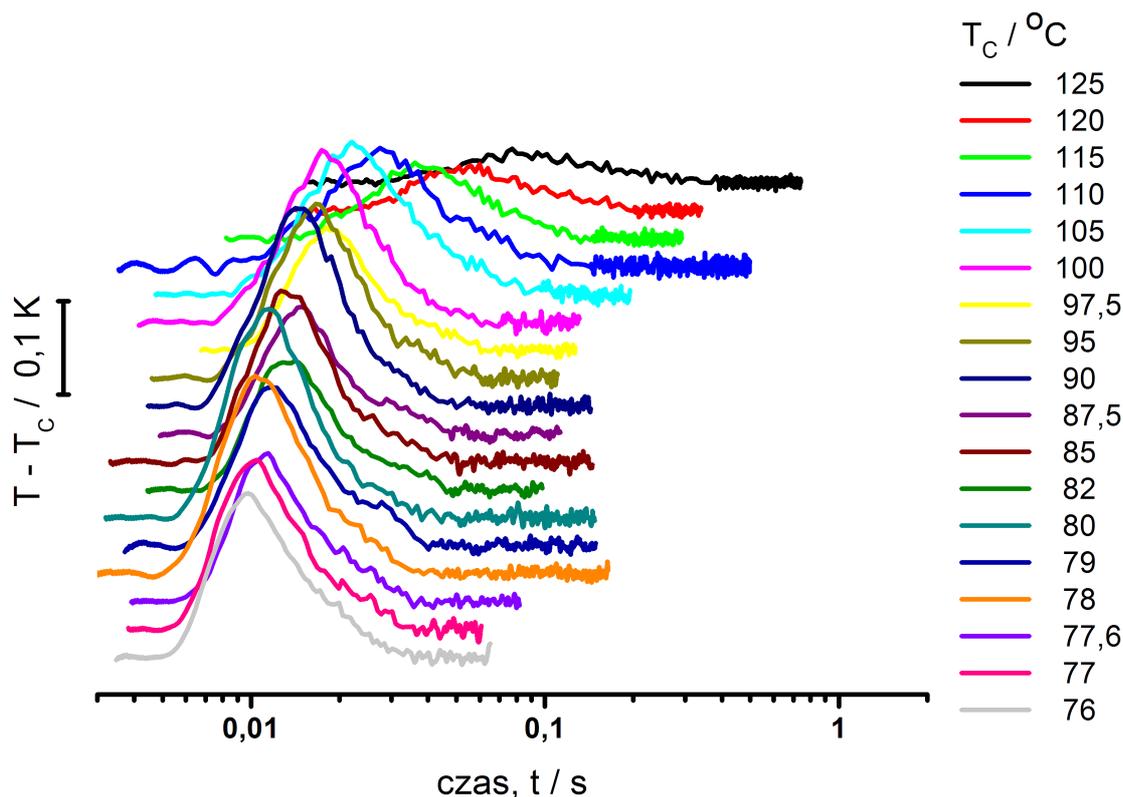
Rys. 77 Przebiegi ogrzewania PVDF po krystalizacji nieizotermicznej z różnymi szybkościami chłodzenia, zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii (czujnik XI 240); szybkość ogrzewania $4 \cdot 10^3 \text{ Ks}^{-1}$.

Eksperymenty krystalizacji PVDF ze stopu przeprowadzono również w warunkach izotermicznych. Piki krystalizacji formy α zarejestrowane przy użyciu DSC pokazuje Rys. 78. Chłodzenie do temperatury krystalizacji T_C realizowano z szybkością 100 Kmin^{-1} . Najniższa osiągalna temperatura krystalizacji, tj. podczas chłodzenia do której można było uniknąć rozpoczęcia procesu krystalizacji, wyniosła $T_C = 135^{\circ}\text{C}$.



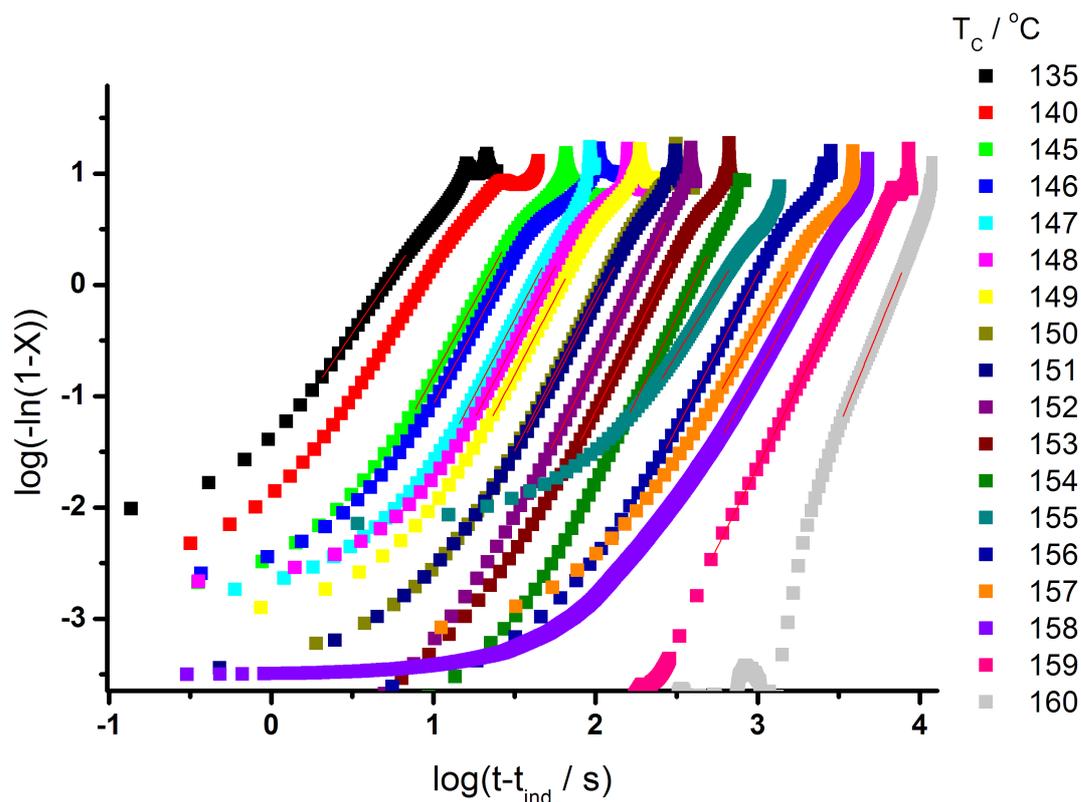
Rys. 78 Przebiegi krystalizacji izotermicznej PVDF ze stopu zarejestrowane przy użyciu DSC. Szybkość chłodzenia do temperatury krystalizacji 100 Kmin⁻¹.

W przypadku eksperymentów krystalizacji izotermicznej przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii stosowano szybkość chłodzenia 10⁴ Ks⁻¹, a najniższa osiągalna temperatura krystalizacji wyniosła $T_c = 76^\circ\text{C}$ (Rys. 79). Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane z procesów nieizotermicznych, oznacza to, że w badanym zakresie temperatur T_c otrzymywano wyłącznie fazę α .



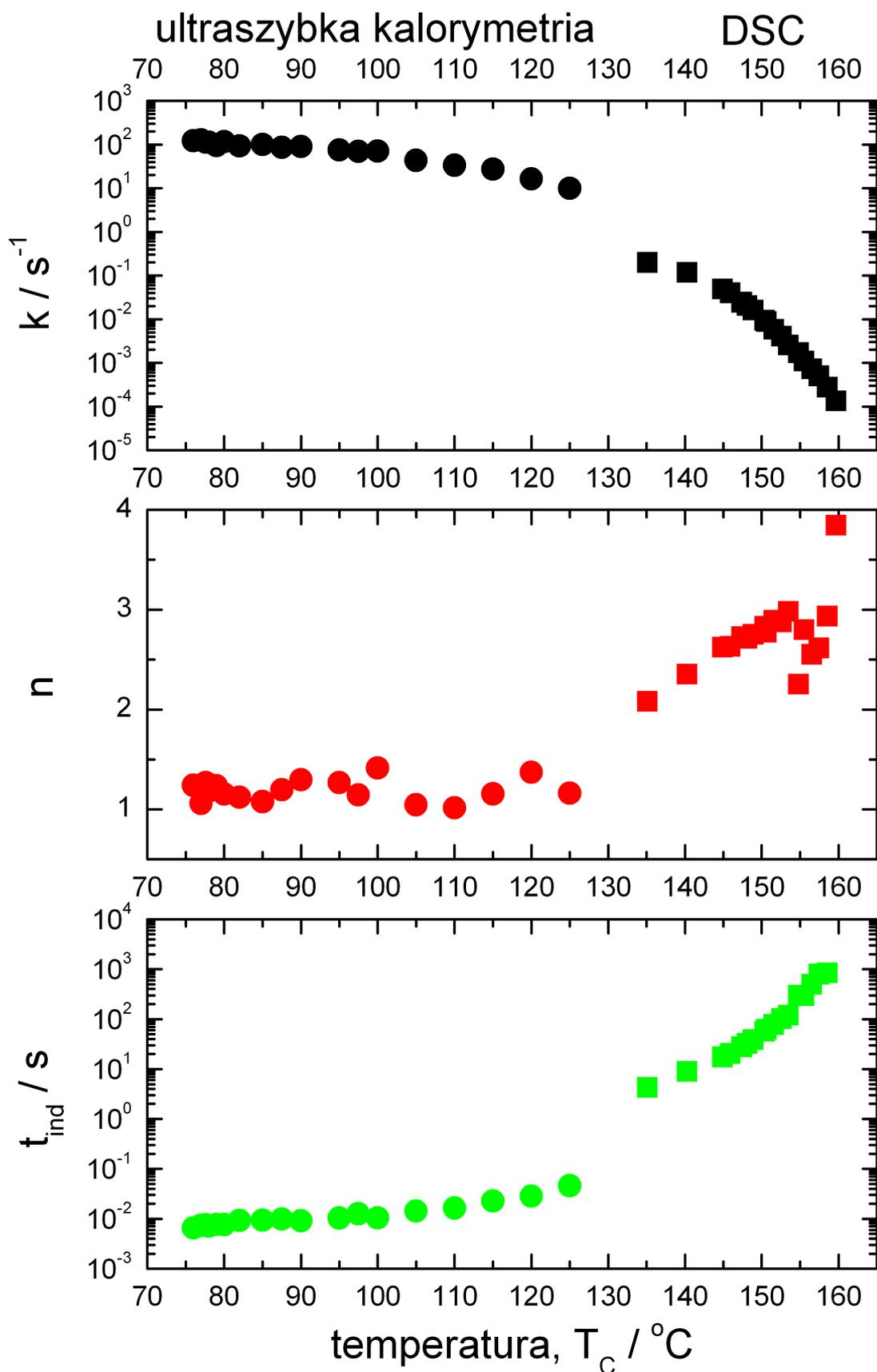
Rys. 79 Przebiegi krystalizacji izotermicznej α -PVDF ze stopu zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii (czujnik XI 240). Szybkość chłodzenia do temperatury krystalizacji, T_C , 10^4 Ks^{-1} . Efekt egzotermiczny krystalizacji widoczny jako wzrost aktualnej temperatury w stosunku do temperatury krystalizacji, $T - T_C$.

Analizę kinetyki krystalizacji izotermicznej przeprowadzono w oparciu o zależności czasowe względnego stopnia krystaliczności $X(t)$, wyznaczone przez scałkowanie pików krystalizacji, pokazanych na Rys. 78 i Rys. 79. Aproksymację zależności $X(t)$ przeprowadzono przy wykorzystaniu równania Avramiego (73), otrzymując zależności $\log(-\ln(1-X))$ od $\log(t-t_{ind})$ (Rys. 80). Liniowy charakter zależności widoczny jest w fazie środkowej procesu, co zgadza się z założeniami stałości czasowej parametrów kinetycznych. Jednakże, fazy początkowa i końcowa krystalizacji charakteryzują się silną nieliniowością, co wskazuje na zależność szybkości k i/lub wykładnika n od czasu, czego model nie uwzględnia.



Rys. 80 Zależności $\log(-\ln(1-X))$ od $\log(t-t_{ind})$ dla krystalizacji izotermicznej fazy α -PVDF w temperaturach T_C , wyznaczone w oparciu o równanie Avramiego (73). Pomiary DSC.

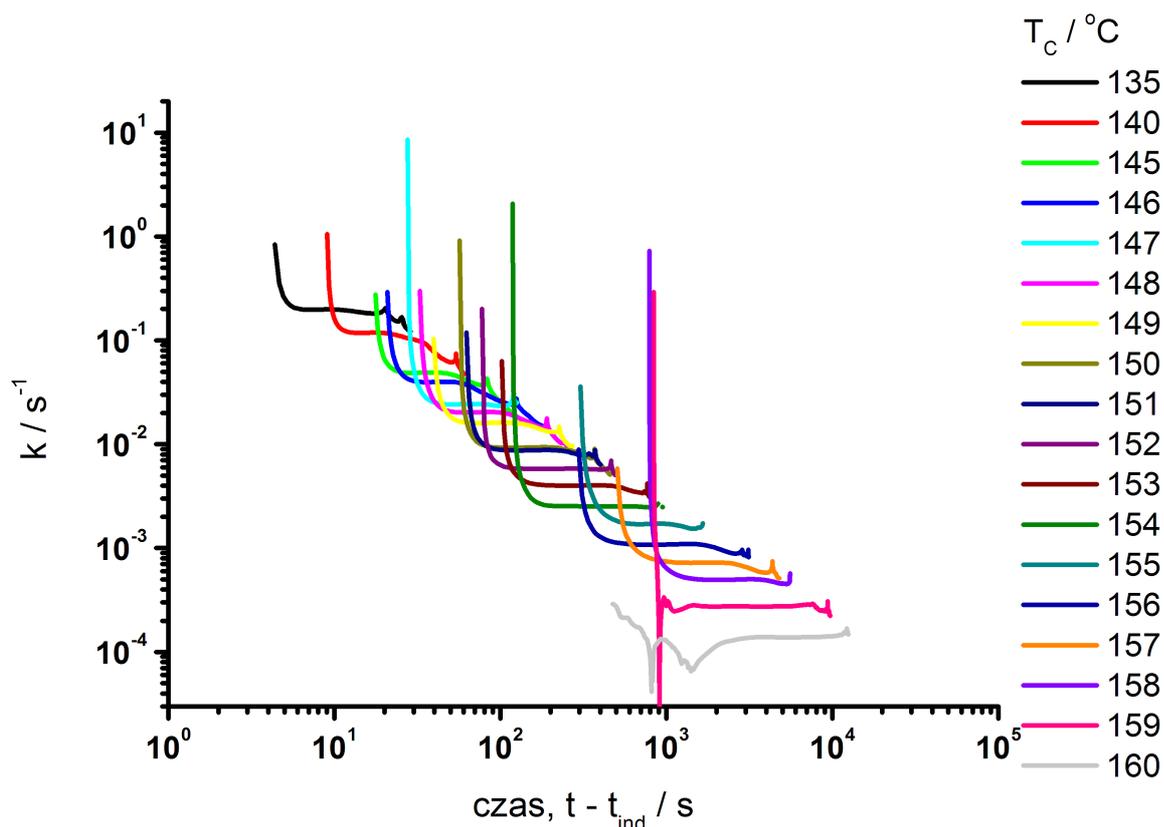
Z liniowych zakresów zależności $\log(-\ln(1-X))$ od $\log(t-t_{ind})$ dla krystalizacji izotermicznej PVDF, wyznaczonych z pomiarów DSC (Rys. 80) oraz ultraszybką kalorymetrią, wyznaczono wartości stałej szybkości krystalizacji k , wykładnika n oraz czasu indukcji t_{ind} . Wyznaczone wartości przedstawia Rys. 81, pokazując wzrost stałej szybkości krystalizacji fazy α wraz z obniżaniem temperatury T_C . Dodatkowo, wraz ze spadkiem T_C widać spadek wartości wykładnika n , wskazujący na zmianę mechanizmu zarodkowania i wzrostu. Dla wysokich temperatur wartości wykładnika $n \approx 4$ wskazują na trójwymiarowy wzrost z zarodkowaniem sporadycznym; w niskich temperaturach $n \approx 1$, co może oznaczać wzrost jednowymiarowy z zarodkowaniem predeterminowanym.



Rys. 81 Parametry kinetyczne krystalizacji izotermicznej fazy α -PVDF, wyznaczone w oparciu o równanie Avramiego z pików krystalizacji otrzymanych metodami DSC i ultraszybkiej kalorymetrii.

Z porównania przedstawionego na Rys. 81 widać wyraźne rozbieżności zależności stałej szybkości $k(T)$ oraz czasu $t_{ind}(T)$, uzyskanych metodą klasycznej DSC oraz ultraszybkiej kalorymetrii. Widoczne jest, że stała szybkości krystalizacji k wyznaczona metodą ultraszybkiej kalorymetrii jest prawie dwa rzędy wielkości większa niż wartości k wyznaczone metodą klasycznej DSC; odwrotną relację widać dla wartości czasu indukcji t_{ind} (por. $T_C=125^\circ\text{C}$ i 135°C , Rys. 81). Na obecnym etapie trudno definitywnie wytłumaczyć obserwowane rozbieżności. Jedną z przyczyn może być związana z tzw. efektem masy próbki. W przypadku bardzo małych, nanogramowych, próbek wykorzystywanych w ultraszybkiej kalorymetrii istotne znaczenie mogą odgrywać efekty powierzchniowe, które skutkują zwiększeniem gęstości zarodkowania na powierzchni próbki. W efekcie tego, wymiarowość wzrostu kryształów ulega ograniczeniu, o czym świadczą niskie wartości wykładnika $n \approx 1$. Znaczący może być również wpływ historii termicznej na szybkość krystalizacji. W przypadku DSC stosowano typowe długie czasy topnienia przed krystalizacją (10 min. w 220°C) podczas gdy w ultraszybkiej kalorymetrii, ze względów technicznych, czasy topnienia sięgały ułamków sekundy, co próbowano kompensować wyższymi temperaturami topnienia (0,00001 s w 240°C).

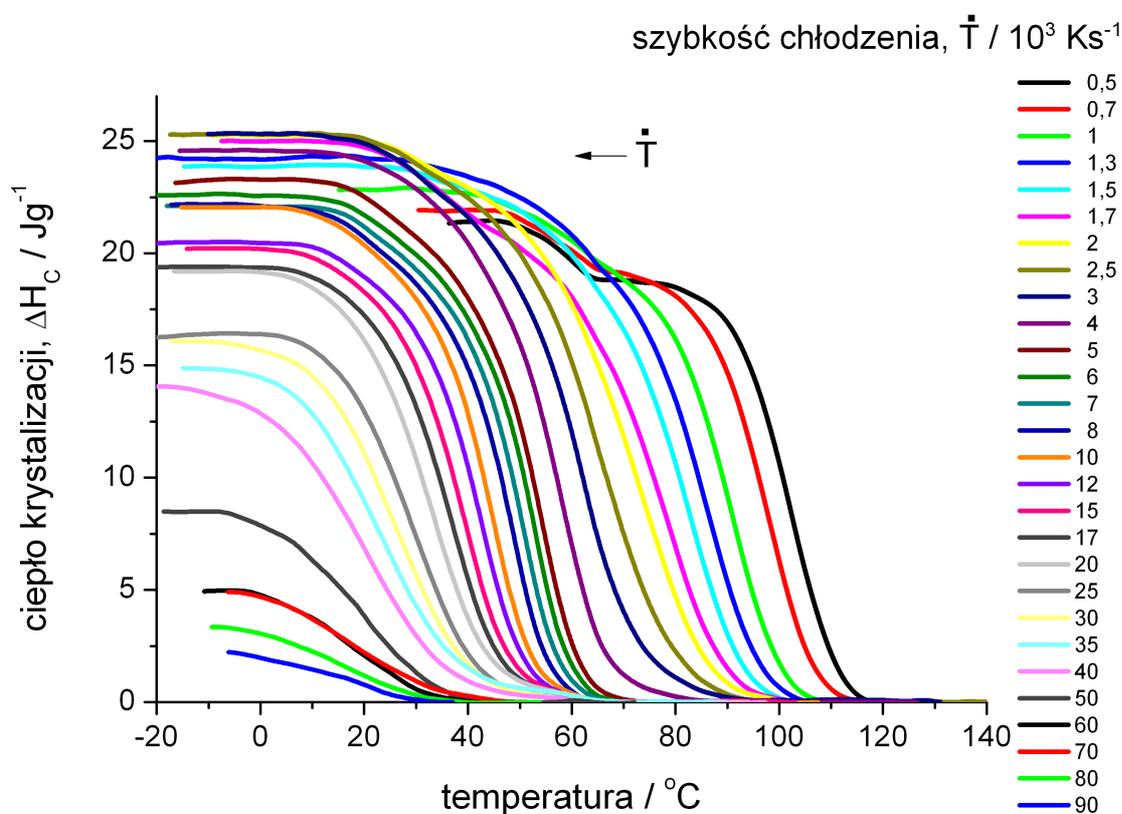
Korzystając ze wzorów (74) i (75) wyznaczono czasowe zależności szybkości $k(t)$ krystalizacji izotermicznej, co dla wyników uzyskanych przy wykorzystaniu DSC prezentuje Rys. 82. Widoczne jest, że szybkość k , wbrew założeniom związanym z równaniem Avramiego (73), nie ma stałej wartości w trakcie całego procesu. Stacjonarność szybkości krystalizacji osiągnana jest w zakresie dalekich czasów, poprzedzanych przez początkowy okres, w którym szybkość k ma charakter niestabilny. Na uwagę zasługuje również końcowy etap krystalizacji, charakteryzujący się spadkiem szybkości k . Może to być związane z wyczerpywaniem się swobodnej fazy amorficznej i ze zmianą mechanizmu krystalizacji na krystalizację wtórną, zachodzącą w usztywnionej fazie amorficznej, np. wewnątrz sferolitów, czego nie przewiduje model Avramiego. Powyższy charakter uwydatnia się wraz z obniżaniem temperatury krystalizacji T_C .



Rys. 82 Zależności szybkości krystalizacji k od czasu dla fazy α -PVDF, dla t_{ind} i n przyjętych z aproksymacji równaniem Avramiego (Rys. 81); wyniki DSC.

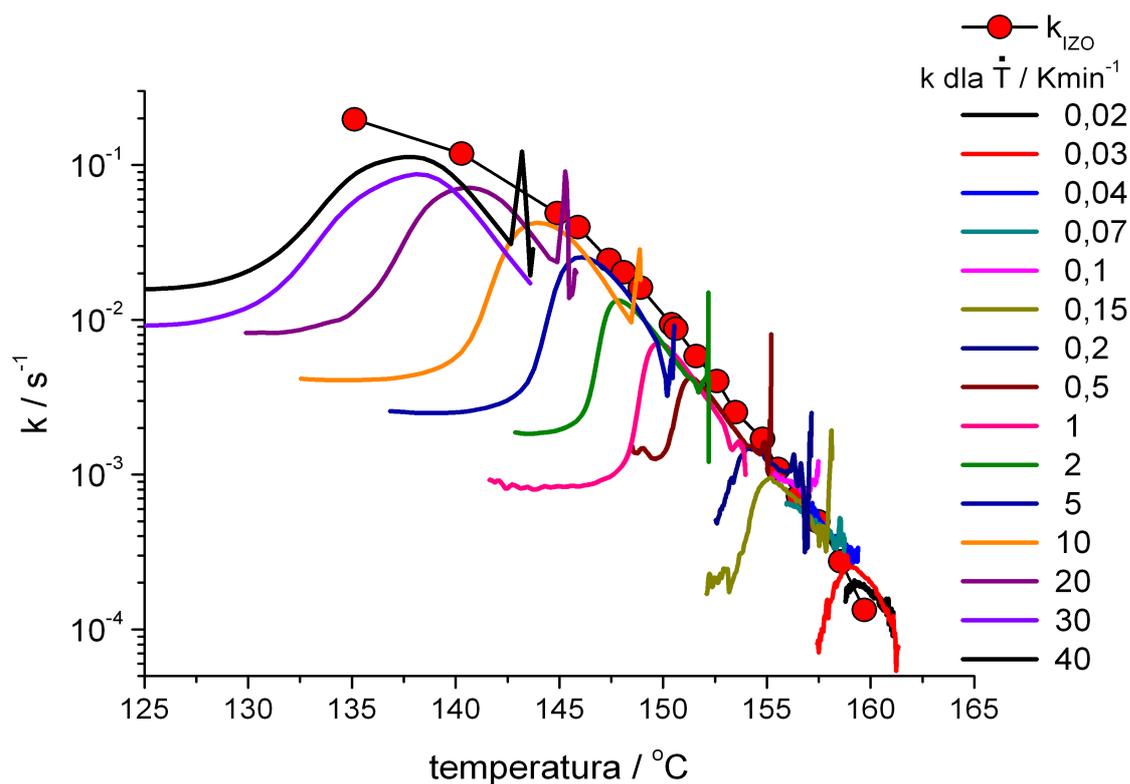
W przypadku procesów krystalizacji nieizotermicznej, przy analizie kinetyki krystalizacji wyznaczono zależność nieliniowej krystaliczności P od temperatury (76), służącą do obliczenia zależności szybkości krystalizacji $k(T)$ (77) dla różnych szybkości chłodzenia \dot{T} . Zgodnie z podejściem przyjętym przy analizie kinetyki izotermicznej, przy wyznaczaniu zależności $P(T)$ dla krystalizacji nieizotermicznej, zastosowano miarę względnego stopnia krystaliczności, X . Należy zauważyć, iż zastosowanie względnego stopnia krystaliczności jest uzasadnione w sytuacji, gdy w efekcie procesu krystalizacji wyczerpana zostaje swobodna faza amorficzna, która jest zdolna do krystalizacji pierwotnej. W przypadku polimerów oznacza to całkowite wypełnienie objętości próbki przez sferolity, które, de facto, oprócz kryształów zawierają również usztywnioną fazę amorficzną. W sytuacji, gdy procesy krystalizacji nieizotermicznej prowadzone były przy szybkościach chłodzenia nie przekraczających $12 \cdot 10^3 \text{ K s}^{-1}$, należy oczekiwać całkowitego wyczerpania swobodnej fazy amorficznej. Wskazuje na to brak piku zimnej krystalizacji na krzywych ogrzewania zarejestrowanych po krystalizacji nieizotermicznej na Rys. 77. Powyższa sytuacja dotyczy także procesów krystalizacji nieizotermicznej przeprowadzonych przy małych szybkościach

chłodzenia zarejestrowanych przy użyciu DSC. W przypadku procesów chłodzenia prowadzonych przy szybkościach chłodzenia większych niż $12 \cdot 10^3 \text{ Ks}^{-1}$ wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia spada stopień wypełnienia próbki sferolitami, co manifestuje się wzrostem powierzchni piku zimnej krystalizacji (Rys. 77). Uwzględnienie stopnia wypełnienia próbki sferolitami w zależności $X(T)$, dla szybkości chłodzenia większych niż $12 \cdot 10^3 \text{ Ks}^{-1}$, dokonano poprzez normalizację w oparciu o wartość ciepła krystalizacji wyznaczoną dla szybkości chłodzenia $12 \cdot 10^3 \text{ Ks}^{-1}$. Zależności ciepła krystalizacji $\Delta H_C(T)$ dla procesów chłodzenia z różnymi szybkościami, zarejestrowanych przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii pokazuje Rys. 83.

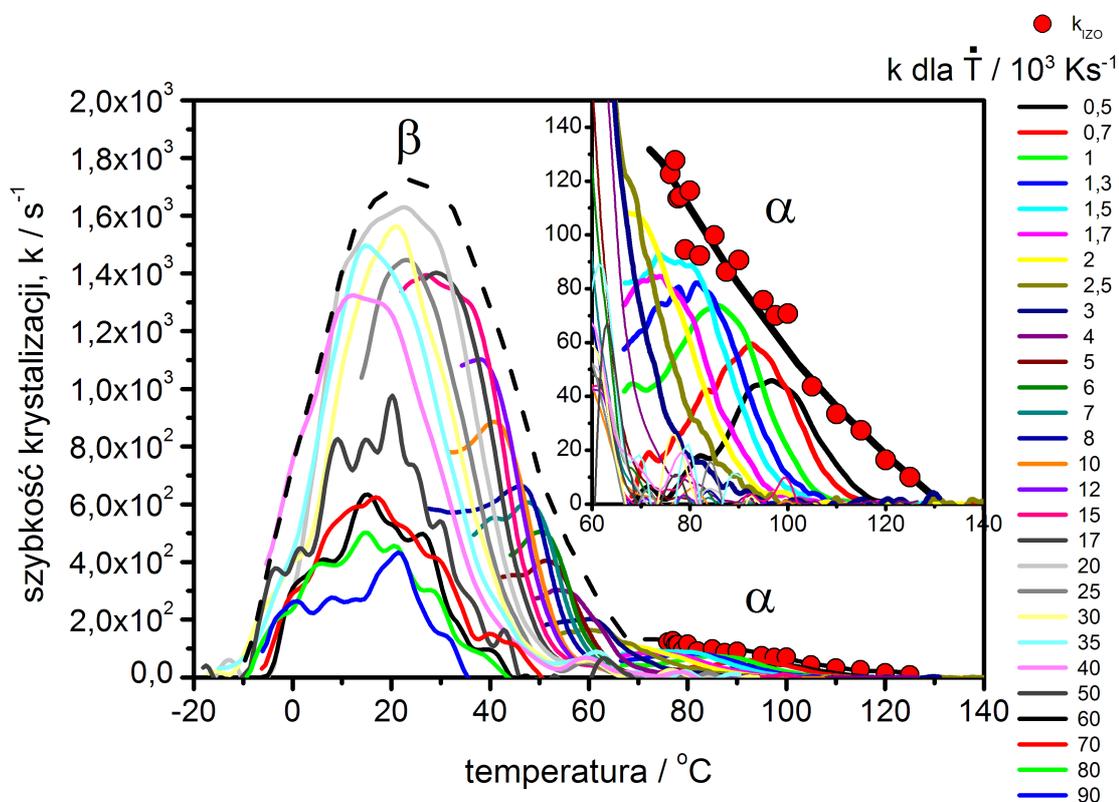


Rys. 83 Zależności ciepła krystalizacji od temperatury, $\Delta H_C(T)$, dla różnych szybkości chłodzenia wyznaczone przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii (czujnik XI 240).

Dodatkowo, przy wyznaczaniu zależności $P(T)$, wartości wykładnika n przyjęto zgodnie z wartościami wyznaczonymi z pomiarów izotermicznych. W przypadku procesów krystalizacji zarejestrowanych przy małych szybkościach chłodzenia (DSC) przyjęto $n=3$, a w przypadku procesów zarejestrowanych przy dużych szybkościach chłodzenia (ultraszybka kalorymetria) przyjęto $n=1$. Wyznaczone zależności szybkości krystalizacji $k(T)$ dla różnych szybkości chłodzenia pokazują dla procesów zarejestrowanych przy użyciu DSC Rys. 84, a przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii Rys. 85.



Rys. 84 Zależności temperaturowe szybkości krystalizacji $k(T)$ dla fazy α -PVDF z pomiarów DSC dla różnych szybkości chłodzenia oraz wartości stałej szybkości dla krystalizacji izotermicznej k_{izo} .



Rys. 85 Zależności temperaturowe szybkość krystalizacji $k(T)$ dla faz α -PVDF i β -PVDF z pomiarów ultraszybką kalymetrii dla różnych szybkości chłodzenia oraz wartości stałej szybkości dla krystalizacji izotermicznej k_{izo} .

W przypadku krystalizacji fazy α , widoczne jest, że prawe wysokotemperaturowe zbocza zależności $k(T)$ dla poszczególnych szybkości chłodzenia odzwierciedlają kształt zależności temperaturowej stałej szybkości k_{IZO} . Dla małych szybkości chłodzenia (Rys. 84), wartości szybkości od strony wysokich temperatur odpowiadają wartościom k_{IZO} . Wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia widać przesuwanie się krzywych $k(T)$ w stronę niższych temperatur oraz wzrost maksymalnej wartości szybkości k (Rys. 84 i Rys. 85). Przesuwanie się zależności $k(T)$ związane jest z efektami czasowymi powodującymi opóźnienie w dochodzeniu aktualnej szybkości k do wartości k_{IZO} . Im większa jest szybkość chłodzenia tym większe opóźnienie, przejawiające się wzrostem różnicy pomiędzy aktualną wartością k oraz k_{IZO} . Widoczne jest także, że wartości maksymalne szybkości k są niższe niż wartości k_{IZO} dla danej temperatury. Oznacza to, że ze względu na efekty czasowe, wartość szybkości stacjonarnej nie jest osiągnięta. Ponadto, widoczne jest, że zależności $k(T)$ po dojściu do wartości maksymalnej charakteryzują się lewym niskotemperaturowym zboczem odbiegającym wyraźnie od kształtu zależności temperaturowej $k_{IZO}(T)$. Według autora, spadek szybkości k na lewym zboczu zależności $k(T)$ należy tłumaczyć wyczerpywaniem się swobodnej fazy amorficznej zdolnej do krystalizacji pierwotnej oraz krystalizacją wtórną np. wewnątrz sferolitów.

W przypadku krystalizacji fazy β , z uwagi na dużą szybkość krystalizacji, możliwe było wyznaczenie jedynie zależności $k(T)$ w warunkach nieizotermicznych. Można jednak oczekiwać, że prawe wysokotemperaturowe zbocza zależności $k(T)$ dla krystalizacji fazy β odzwierciedlają kształt zależności temperaturowej $k_{IZO}(T)$ w podobny sposób, jak w przypadku zależności szybkości $k(T)$ i $k_{IZO}(T)$ dla krystalizacji fazy α . Oznacza to, że oczekiwane prawe wysokotemperaturowe zbocze zależności $k_{IZO}(T)$ dla krystalizacji fazy β , z uwagi na istnienie efektów czasowych, powinno leżeć powyżej prawych zboczy zależności $k(T)$. Z kolei, lewe niskotemperaturowe zbocze zależności $k_{IZO}(T)$ dla krystalizacji fazy β nie powinno przejawiać efektów czasowych, gdyż jest kontrolowane głównie przez energię aktywacji dyfuzji E_D , związaną z ruchliwością elementów kinetycznych. Można zatem oczekiwać, iż zależności szybkości $k(T)$ w tym zakresie temperatur, niezależnie od szybkości chłodzenia, będą charakteryzowały się identycznym przebiegiem. Powyższy zachowanie widać przy szybkościach chłodzenia większych niż $20 \cdot 10^3 \text{ Ks}^{-1}$ (Rys. 85), dla których lewe niskotemperaturowe zbocza zależności $k(T)$ przejawiają zbliżoną zależność od temperatury. W oparciu o powyższe obserwacje, wytyczono przewidywany kształt zależności szybkości $k_{IZO}(T)$ dla krystalizacji fazy β , którą zaznaczono linią przerywaną na Rys. 85. Wyznaczona

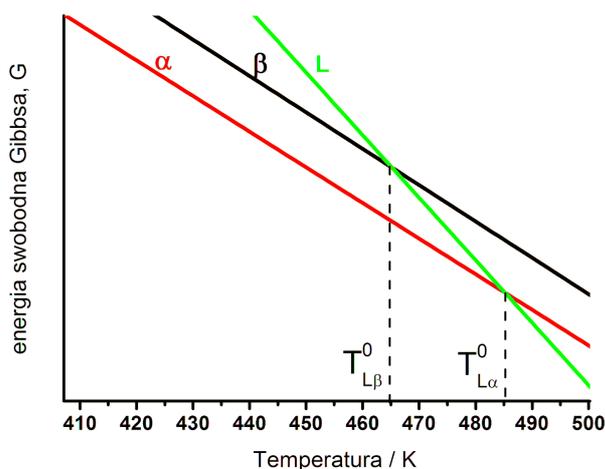
zależność szybkości $k_{IZO}(T)$ wskazuje, że maksimum szybkości krystalizacji fazy β występuje ok. 25 °C, co zgadza się z położeniem piku zimnej krystalizacji (Rys. 77). Maksimum szybkości krystalizacji fazy β można szacować na ok. $1,8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. W przypadku krystalizacji fazy α maksymalna szybkość krystalizacji jest o rząd wielkości mniejsza, $k_{IZO} \approx 130 \text{ s}^{-1}$, i występuje ok. 70 °C.

III.4.4. Numeryczna symulacja polimorficznych przemian fazowych

Próby numerycznych symulacji polimorficznych przemian fazowych przeprowadzono w oparciu o model Ziabickiego [25]. Wykorzystano do tego zależności (78 – 79). Obliczenia wymagały przyjęcia wartości dziewięciu parametrów termodynamicznych dla każdej przemiany fazowej: temperatury równowagowej T^0 , entalpii równowagowej ΔH^0 , napięcia międzyfazowego na powierzchni czołowej σ_e i bocznej σ_s , energii aktywacji dyfuzji E_D w fazie wyjściowej, wymiarów elementu kinetycznego a_0 i b_0 , gęstości zarodków predeterminowanych N_0 oraz gęstości fazy docelowej ρ . W wielu przypadkach stwierdzono w literaturze brak bądź dużą rozpiętość wartości powyższych parametrów. W przypadku PVDF stwierdzono poważny brak parametrów, co uniemożliwiło przeprowadzenie obliczeń. W przypadku i-PP oraz siarki, zebrano większość parametrów. Niektóre z nich wyliczono korzystając ze wzorów (80 – 82). Parametry E_D i N_0 przyjęto jako swobodne, dobierając ich wartości tak aby wyniki odpowiadały jakościowo przebiegom przemian obserwowanych doświadczalnie. Symulacje krystalizacji przeprowadzono w warunkach izotermicznych.

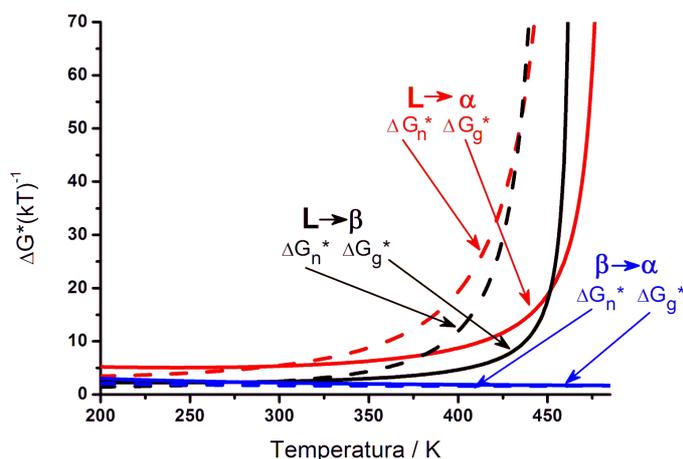
Polipropylen

W przypadku i-PP, wyliczone zależności energii swobodnej Gibbsa G dla faz: amorficznej (L), α i β , wskazują wyraźnie na termodynamicznie niestabilny charakter fazy β . Jedyne termodynamicznie stabilnymi fazami są faza α , dla $T < T_{\alpha L}^0 = 485,2$ K oraz faza amorficzna powyżej tej temperatury. Teoretyczna temperatura przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ wyniosła $T_{\beta\alpha}^0 = 1219,3$ K (Rys. 86).



Rys. 86 Schemat zależności temperaturowej energii swobodnej Gibbsa G wyliczony dla fazy amorficznej (L), α i β dla i-PP. Zależność G dla fazy amorficznej przyjęto arbitralnie.

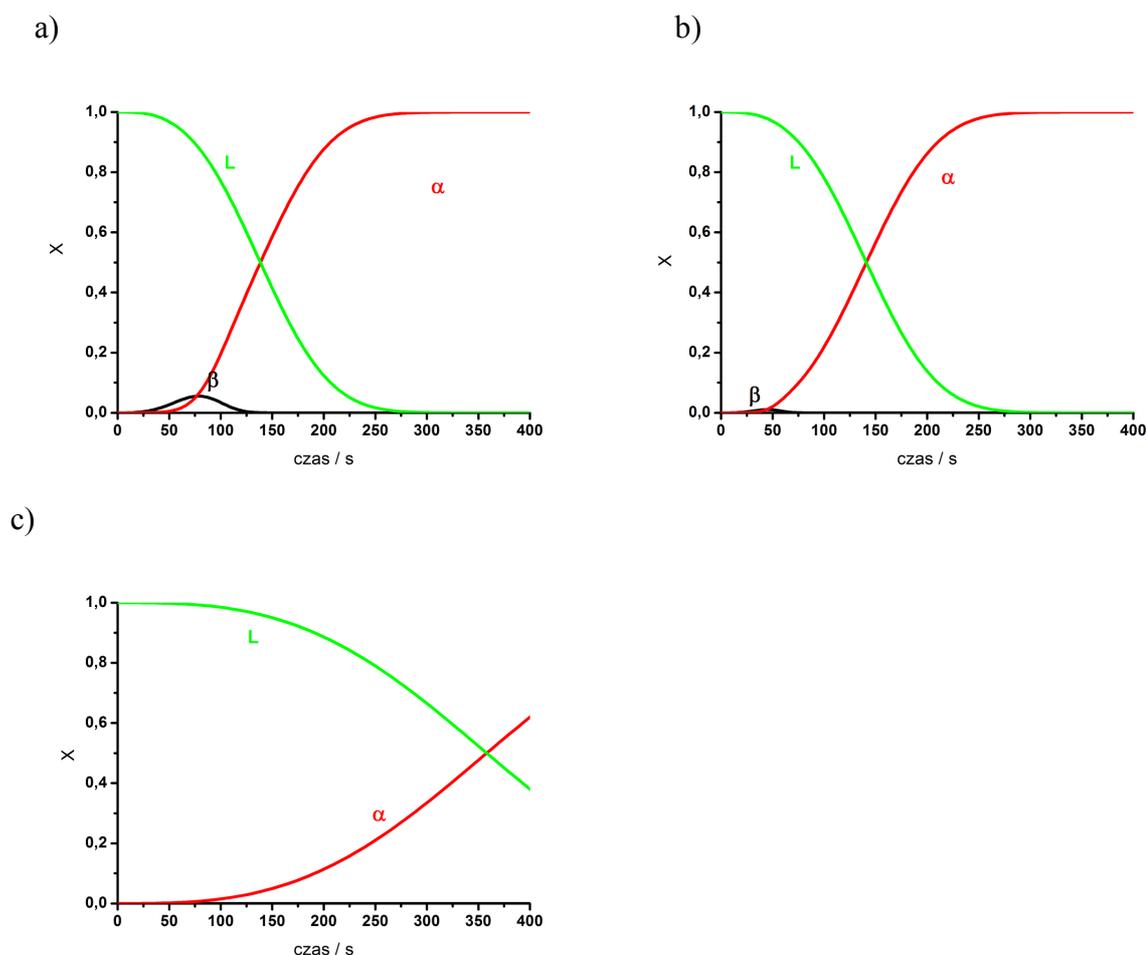
O szybkości przemiany decydują następujące czynniki: termodynamiczne bariery energetyczne zarodkowania ΔG_n^* i wzrostu ΔG_g^* oraz bariera energetyczna dyfuzji E_D . Zależności barier energetycznych zarodkowania ΔG_n^* pokazały, że poniżej ok. 435 K bariera zarodkowania dla fazy β jest niższa niż dla fazy α . Podobnie wygląda relacja pomiędzy barierami energetycznymi wzrostu; w tym wypadku bariera energetyczna wzrostu ΔG_g^* dla fazy β jest niższa od bariery energetycznej wzrostu dla fazy α poniżej ok. 452 K. Bariery energetyczne zarodkowania i wzrostu dla przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ są na jeszcze niższym poziomie z uwagi na wysoką wartość temperatury $T_{\beta\alpha}^0 = 1219,3$ K. Niższe bariery energetyczne zarodkowania i wzrostu wskazują na uprzywilejowanie krystalizacji niestabilnej termodynamicznie fazy β oraz przemiany $\beta \rightarrow \alpha$, na drodze do termodynamicznie stabilnej fazy α .



Rys. 87 Zależności temperaturowe barier energetycznych zarodkowania ΔG_n^* oraz wzrostu ΔG_g^* dla krystalizacji faz α i β oraz przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ dla i-PP.

Druga bariera energetyczna E_D jest związana z transportem elementów kinetycznych w fazie wyjściowej. Należy oczekiwać, że wartości E_D w stanie amorficznym będą znacznie niższe niż w stanie krystalicznym. W literaturze stwierdzono duży rozrzut wartości E_D . Podobnie, niepewne są wartości gęstości zarodków predeterminowanych N_0 . Powyższe parametry próbowano dobierać tak, aby wyniki symulacji odpowiadały przebiegom przemian obserwowanym doświadczalnie. Najlepsze dopasowanie do wyników doświadczalnych uzyskano przyjmując wartość energii aktywacji dyfuzji w stanie amorficznym $E_D^L = 73$ kJ/mol, przy wartościach energii aktywacji dyfuzji w fazie krystalicznej, $E_D^\alpha = E_D^\beta = 100$ kJ/mol i gęstości zarodków predeterminowanych $N_0^{L\alpha} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $N_0^{L\beta} = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ oraz $N_0^{\beta\alpha} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. W początkowej fazie krystalizacji w $T_C = 123$ °C pojawia się faza β (por. Rys. 88a i

Rys. 54b) a dla $T_C = 130$ °C (Rys. 88b) widać spadek zawartości fazy β oraz szybkości krystalizacji. Ponadto, symulacja przeprowadzona dla $T_C = 123$ °C przy gęstości zarodków fazy β $N_0^{L\beta} = 0$, powoduje brak obecności fazy β oraz duży spadek szybkości krystalizacji fazy α . Powyższe wyniki symulacji zgadzają się jakościowo z wynikami doświadczalnymi omawianymi przy Rys. 53. Ponadto, wypada zauważyć, że wyznaczone wartości odbiegają od wartości z literatury: $E_D^L = 89$ kJ/mol [90] i $N_0 = 10^{12}$ cm⁻³ [91], 10^7 - 10^8 cm⁻³ [92].



Rys. 88 Wyniki symulacji dla i-PP:

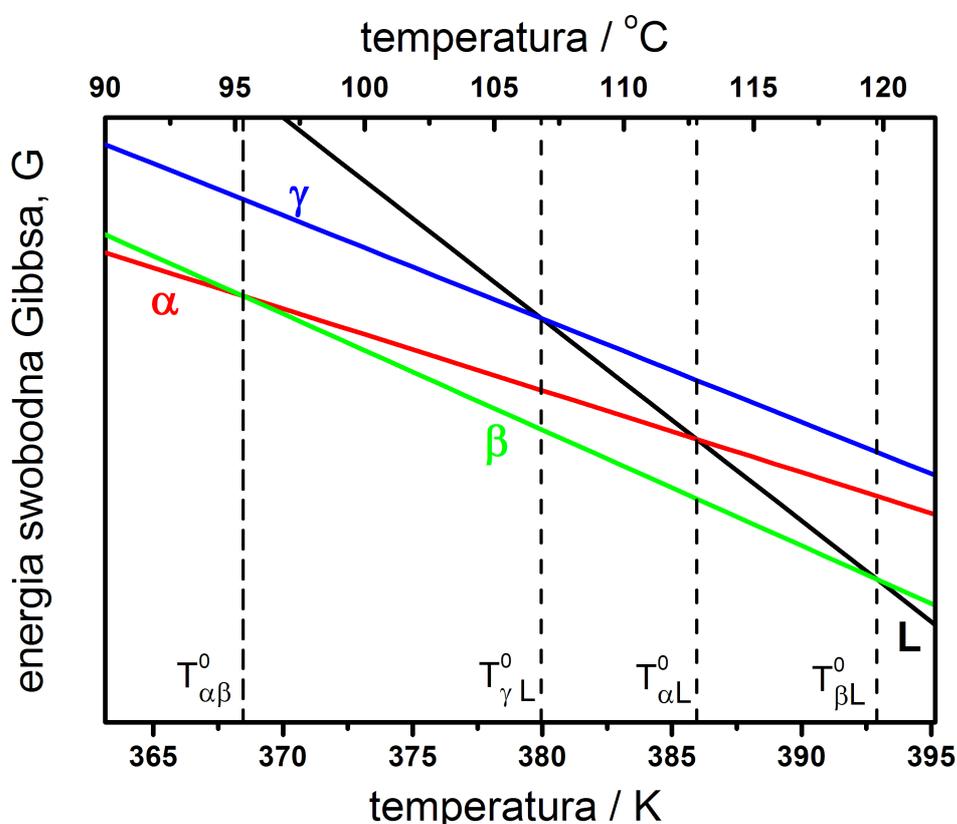
- a) $T_C = 123$ °C, $E_D^L = 73$ kJ/mol, $E_D^\beta = E_D^\alpha = 100$ kJ/mol, $N_0^{L\alpha} = 10^{15}$ cm⁻³, $N_0^{L\beta} = 10^{11}$ cm⁻³ oraz $N_0^{\beta\alpha} = 10^{15}$ cm⁻³
- b) $T_C = 130$ °C, $E_D^L = 73$ kJ/mol, $E_D^\beta = E_D^\alpha = 100$ kJ/mol, $N_0^{L\alpha} = 10^{15}$ cm⁻³, $N_0^{L\beta} = 10^{11}$ cm⁻³ oraz $N_0^{\beta\alpha} = 10^{15}$ cm⁻³
- c) $T_C = 123$ °C, $E_D^L = 73$ kJ/mol, $E_D^\beta = E_D^\alpha = 100$ kJ/mol, $N_0^{L\alpha} = 10^{15}$ cm⁻³, $N_0^{L\beta} = 0$ cm⁻³ oraz $N_0^{\beta\alpha} = 10^{15}$ cm⁻³

Należy zauważyć istotną różnicę pomiędzy wynikami symulacji a wynikami uzyskanymi doświadczalnie. Różnica polega na tym, że wyniki symulacji pokazują całkowity zanik fazy amorficznej oraz pojawiającej się przejściowo fazy β . Jak pokazały doświadczenia zarówno

faza β oraz faza amorficzna osiągają końcową niezerową stałą wartość. Przyczyny tego można wiązać ze zmianami parametru E_D . Oczekuje się wzrostu wartości energii aktywacji dyfuzji E_D wraz z postępem krystalizacji. Powoduje to spadek szybkości przemiany z czasem, co skutkuje nie osiągnięciem stanu równowagi termodynamicznej.

Siarka

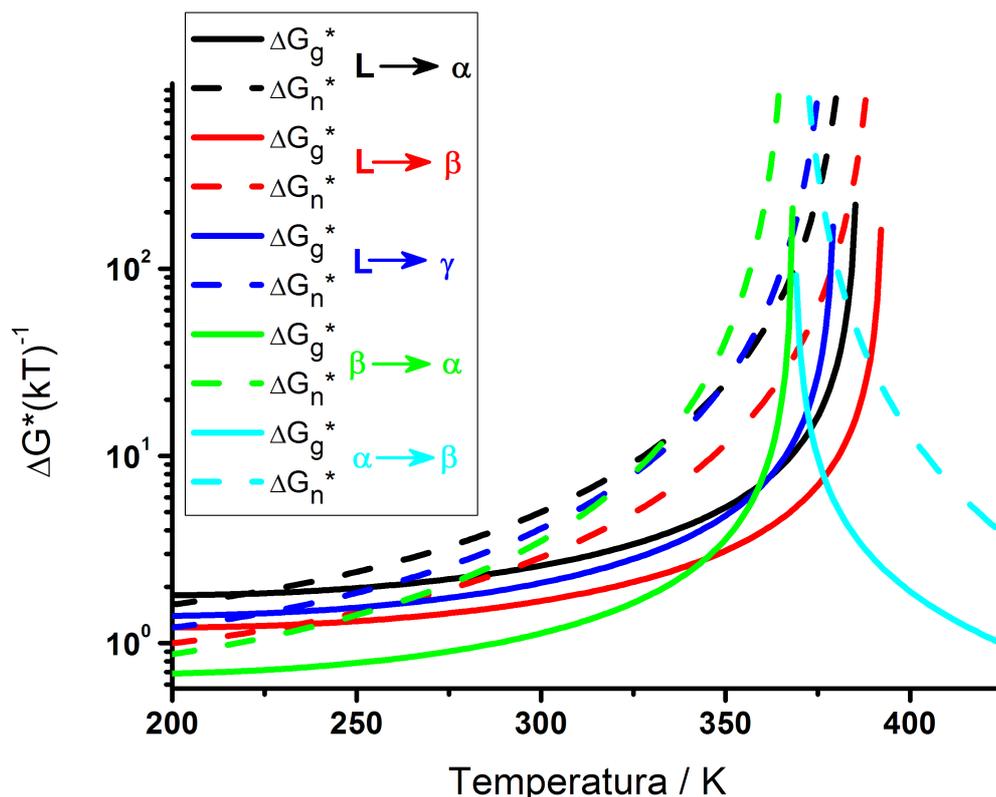
Schemat stabilności termodynamicznej faz siarki przedstawia Rys. 89. Wynika z niego, że poniżej ok. 95°C termodynamicznie stabilna jest faza α -S₈, w zakresie 95 – 120 °C faza β -S₈, a powyżej 120°C faza amorficzna, L. Przebieg zależności energii swobodnej Gibbsa dla fazy γ -S₈ wskazuje, że jest to faza termodynamicznie niestabilna.



Rys. 89 Zależności energii swobodnej Gibbsa obliczone dla wybranych faz siarki, przyjmując wartości arbitralne H i S dla fazy amorficznej, L .

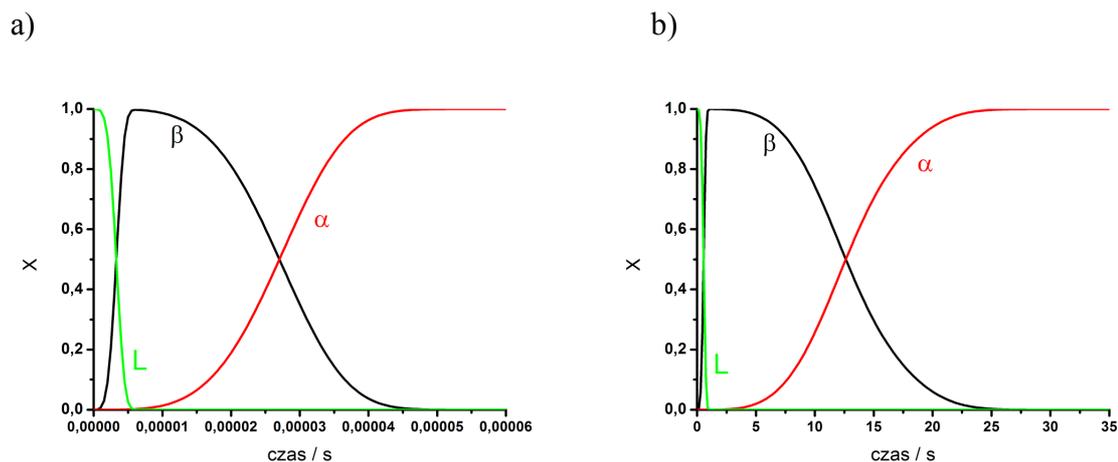
W przypadku siarki zależności temperaturowe energii swobodnej Gibbsa, G , pokazują, że poniżej 368 K (95 °C) stabilną termodynamicznie jest faza α . Jednakże, eksperymenty wykazały, że w wyniku krystalizacji pojawiają się fazy β lub γ . Wyliczone zależności temperaturowe barier energetycznych zarodkowania (Rys. 90) pokazują najniższe wartości ΔG_n^* dla przemiany $L \rightarrow \beta$, co oznacza uprzywilejowaną krystalizację fazy β . Wartości ΔG_n^*

dla przemiany $L \rightarrow \alpha$ są najwyższe, co uzasadnia brak obserwacji krystalizacji fazy α w wynikach doświadczalnych. Ponadto, można zauważyć, że bariera ΔG_n^* dla przemiany $L \rightarrow \gamma$ przy wysokich temperaturach zbliżona jest do wartości ΔG_n^* dla krystalizacji fazy α , a w miarę obniżania się temperatury zbliża się do wartości ΔG_n^* dla krystalizacji fazy β . Powyższe relacje mają odzwierciedlenie w wynikach doświadczalnych, które wykazały częstszą krystalizację fazy γ w niższych temperaturach (Rys. 32).



Rys. 90 Zależności temperaturowe bariery energetycznej zarodkowania ΔG_n^* oraz wzrostu ΔG_g^* dla różnych przemian fazowych siarki.

Wyniki symulacji krystalizacji siarki, z uwzględnieniem pojawiania się tylko faz β i α , pokazały, że pierwszym etapem jest szybka krystalizacja fazy β , po czym następuje wolniejsza przemiana fazy β do fazy α . W przypadku krystalizacji w $T_c = 27^\circ\text{C}$, przyjmując wartość bariery dyfuzyjnej dla fazy amorficznej z literatury $E_D^L = 30\text{ kJ/mol}$ [93], najlepsze dopasowanie jakościowe do wyników doświadczalnych uzyskano przy wartości bariery dyfuzyjnej w fazie β $E_D^{\beta\alpha} = 35\text{ kJ/mol}$. Należy jednak zauważyć, iż zarówno czas krystalizacji fazy β jak i czas przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ są o kilka rzędów krótsze w porównaniu z wynikami doświadczalnymi (por. Rys. 91a z Rys. 40).



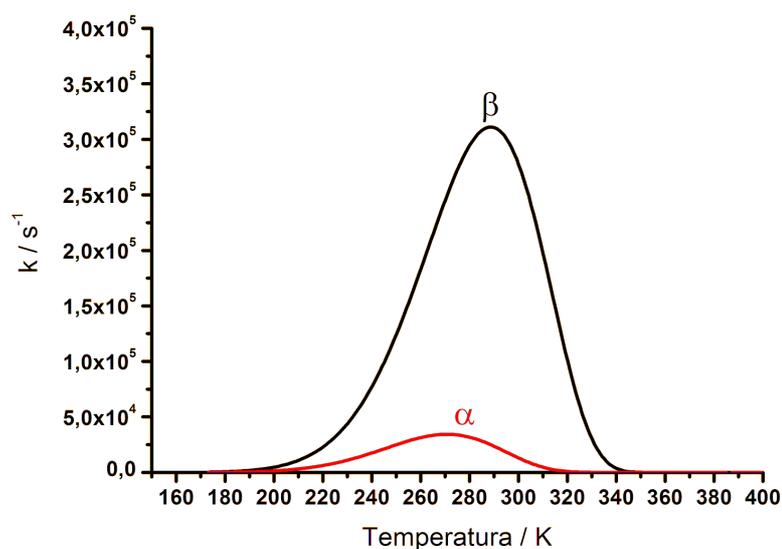
Rys. 91 Wyniki symulacji dla krystalizacji siarki w $T_c = 27\text{ }^\circ\text{C}$; uwzględniono fazy α i β :

a) $E_D^L = 30\text{ kJ/mol}$, $E_D^{\beta\alpha} = 35\text{ kJ/mol}$, $N_0^{L\beta} = N_0^{L\alpha} = 0$, $N_0^{\beta\alpha} = 0 - 10^{15}\text{ cm}^{-3}$

b) $E_D^L = 60\text{ kJ/mol}$, $E_D^{\beta\alpha} = 68\text{ kJ/mol}$, $N_0^{L\beta} = N_0^{L\alpha} = 0$, $N_0^{\beta\alpha} = 0 - 10^{15}\text{ cm}^{-3}$

Uzyskanie w symulacji czasu krystalizacji fazy β rzędu sekund (co jest bliższe wynikom doświadczalnym, Rys. 40), wymagało przyjęcia wartości $E_D^L = 60\text{ kJ/mol}$; najbliższy jakościowo wynikom doświadczalnym przebieg przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ wymagał przyjęcia wartości $E_D^{\beta\alpha} = 68\text{ kJ/mol}$, jednak czas trwania przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ z symulacji był kilkadziesiąt razy krótszy niż z pomiarów doświadczalnych (por. Rys. 91b z Rys. 23). Wartości szybkości krystalizacji fazy β wyznaczone doświadczalnie są, w ocenie autora, dużo zaniżone. W związku z powyższym, należy oczekiwać, że przebieg krystalizacji fazy β przy $E_D^L = 30\text{ kJ/mol}$ (Rys. 91a) jest bliższy rzeczywistości. Wartość maksymalna szybkości krystalizacji fazy β obliczona przy $E_D^L = 30\text{ kJ/mol}$ i braku zarodków predeterminowanych $N_0^{L\beta} = N_0^{L\alpha} = 0$, wyniosła ok. $3 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$, podczas gdy dla krystalizacji fazy α ok. $5 \cdot 10^4\text{ s}^{-1}$ (Rys. 92).

Ponadto, dla wyników symulacji, zauważono brak wpływu gęstości zarodków predeterminowanych α w fazie β w zakresie $N_0^{\beta\alpha} = 0 - 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ na czas trwania przemiany $\beta \rightarrow \alpha$; dla wartości $N_0^{\beta\alpha} > 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ obserwowano przyspieszenie przemiany $\beta \rightarrow \alpha$, przejawiające się skróceniem czasu trwania przemiany.



Rys. 92 Zależności szybkości krystalizacji sporadycznej dla faz β i α , obliczone przy $E_D^L = 30$ kJ/mol, $N_0^{L\beta} = N_0^{L\alpha} = 0$.

Tabela 4 Parametry termodynamiczne siarki i propylenu.

Parametr (jednostka)	opis	siarka	polipropylen
$T_{\alpha\gamma}^0$ (K)	$\alpha \leftrightarrow \gamma$	440,15 [26]	
$T_{\beta L}^0$ (K)	$\beta \leftrightarrow L$	392,90 [26]	465,2 [55]
$T_{\alpha L}^0$ (K)	$\alpha \leftrightarrow L$	385,95 [26]	485,2 [55]
$T_{\gamma L}^0$ (K)	$\gamma \leftrightarrow L$	379,95 [26]	
$T_{\alpha\beta}^0$ (K)	$\alpha \leftrightarrow \beta$	368,46 [26]	1219,3 wzór (80)
$T_{\beta\gamma}^0$ (K)	$\beta \leftrightarrow \gamma$	185,15 [26]	
$\Delta H_{\beta L}^0$ (J/g)	$\beta \rightarrow L$	50,13 [26]	194,9 [55]
$\Delta H_{\alpha L}^0$ (J/g)	$\alpha \rightarrow L$	68,81 wzór (80)	208,8 [55]
$\Delta H_{\beta\alpha}^0$ (J/g)	$\beta \rightarrow \alpha$	12,52 [26]	13,9 wzór (80)
$\Delta H_{\gamma L}^0$ (J/g)	$\gamma \rightarrow L$	55,53 wzór (80)	
$\sigma_e^{L\beta}$ (erg/cm ²)	β / L	9,44 wzór (81)	50 [94]
$\sigma_e^{L\alpha}$ (erg/cm ²)	α / L	12,92 wzór (81)	122 [95]
$\sigma_e^{\beta\alpha}$ (erg/cm ²)	β / α	3,48 wzór (82)	72 wzór (82)
$\sigma_s^{L\beta}$ (erg/cm ²)	β / L	9,44 wzór (81)	10,4 wzór (81)
$\sigma_s^{L\alpha}$ (erg/cm ²)	α / L	12,92 wzór (81)	11,5 [96]
$\sigma_s^{\beta\alpha}$ (erg/cm ²)	β / α	3,48 wzór (82)	1,1 wzór (82)

E_D^L (kJ/mol)	L $\rightarrow\alpha$, L $\rightarrow\beta$	29,469 [97]		89 [90]	
$E_D^{\alpha\beta}$ (kJ/mol)	$\alpha\rightarrow\beta$, $\alpha\rightarrow L$	100 [26]		90-270	
$E_D^{\beta\alpha}$ (kJ/mol)	$\beta\rightarrow\alpha$, $\beta\rightarrow L$				
v_0 (nm ³)		pierścień S ₈	0,2369 [27]	segment Kuhn'a 2,41 długości monomeru	0,1968[98]
a_0 (nm)			0,6188 [27]		0,568 [98]
b_0 (nm)			0,6188 [27]		0,61 [98]
ρ_L (g/cm ³)	L	1,80 [26]		0,854 [99]	
ρ_β (g/cm ³)	β	2,008 (298 K) [27]		0,939 [99]	
ρ_γ (g/cm ³)	γ	2,08 (298 K) [27]			
ρ_α (g/cm ³)	α	2,066 (298 K) [27]		0,949 [99]	

Podsumowanie i wnioski

Badania przemian fazowych prowadzono na substancjach wykazujących polimorfizm: substancji małowcząsteczkowej – siarce oraz polimerach – polipropylenie izotaktycznym i polifluorku winylidenu, w warunkach stałej bądź zmieniającej się liniowo z czasem temperatury.

1) Z przeprowadzonych badań wynika, że wybrane substancje, zarówno siarka jak i polimery, przejawiają identyczny, dyfuzyjny, mechanizm przemian fazowych, polegający na zarodkowaniu i wzroście kryształów nowej fazy. Wskazuje na to charakterystyczny kształt zależności szybkości przemiany od temperatury. W zakresie temperatur poniżej równowagowej temperatury przemiany T^0 , zależność przejawia maksimum (Rys. 93). Wynika to z przeciwnie działających czynników: termodynamicznej siły napędowej przemiany, rosnącej wraz z obniżaniem temperatury, oraz ruchliwości elementów kinetycznych, malejącej wraz z obniżaniem temperatury. Dla przemiany zachodzącej w zakresie powyżej temperatury równowagowej przemiany T^0 , zarówno termodynamiczna siła napędowa przemiany jak i ruchliwość rosną wraz ze wzrostem temperatury, co skutkuje zależnością szybkości przemiany od temperatury bez efektu maksimum (przemiana siarki $\alpha \rightarrow \beta$, Rys. 93).

2) W przypadku substancji, o dobrze określonych parametrach termodynamicznych, siarki i polipropylenu, stwierdzono pojawianie się struktur nierównowagowych – metastabilnych na drodze do stanów równowagowych. W przypadku siarki, w zakresie stabilności fazy α , zarówno krystalizacja ze stanu stopionego jak i przemiana polimorficzna fazy γ prowadziła do otrzymania struktur nierównowagowych. Krystalizacja prowadziła do powstawania faz β lub γ , a przemiana polimorficzna fazy γ prowadziła do powstania fazy β . W przypadku polipropylenu, w zakresie stabilności fazy α obserwowano zarówno krystalizację samej fazy α jak i pojawianie się metastabilnej fazy β na początku krystalizacji. Innym przejawem metastabilności w polipropylenie była krystalizacja w niskich temperaturach fazy mezomorficznej. Metastabilność jest również możliwa w przypadku polifluorku winylidenu, jednak brak nadal wystarczającej liczby parametrów termodynamicznych do określenia układu równowagi. Metastabilny charakter przemian obserwowany eksperymentalnie znajduje potwierdzenie w symulacjach numerycznych przemian fazowych w układach polimorficznych, prowadzonych w oparciu o model Ziabickiego. Wydaje się, że istotnym czynnikiem sprzyjającym pojawianiu się faz metastabilnych jest mała wartość napięcia powierzchniowego na granicy faz.

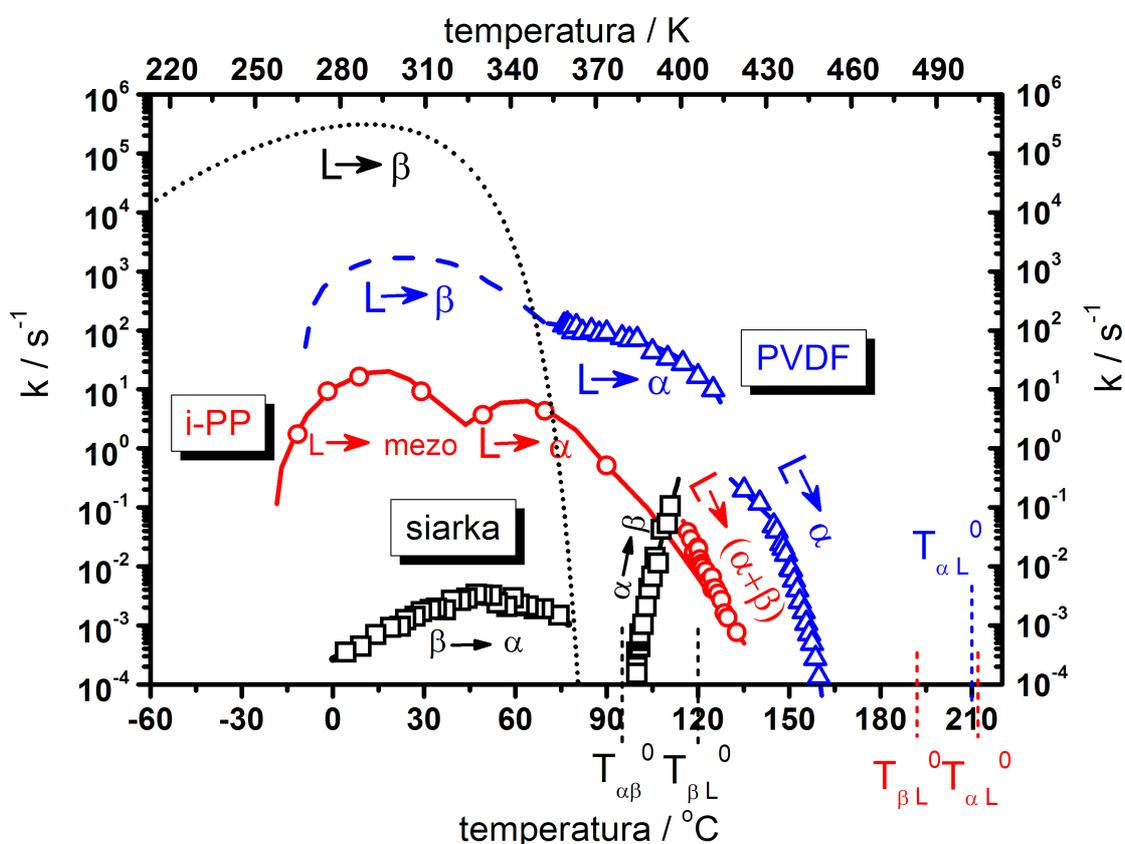
3) W badanych substancjach małowcząsteczkowych i polimerach (polipropylen), przemiana z metastabilnej struktury krystalicznej do stanów równowagowych przebiega przypuszczalnie według odmiennych mechanizmów. W przypadku siarki występuje bezpośrednie przejście *kryształ* → *kryształ*, z dużą barierą zarodkowania pierwotnego, skutkującą małą szybkością przemiany (np. przemiana siarki $\beta \rightarrow \alpha$ Rys. 93). W przypadku polipropylenu przemiana $\beta \rightarrow \alpha$ zachodzi z możliwym udziałem fazy amorficznej w przemianie pomiędzy kryształami. Z kolei, wyniki symulacji wskazują na możliwość przemiany bezpośredniej, czemu sprzyjają niskie bariery energetyczne zarodkowania i wzrostu. Możliwy jest także, jak sugeruje Garbarczyk [39, 53, 54], mechanizm złożony przemiany $\beta \rightarrow \alpha$, polegający na rotacji i translacji łańcuchów, w którym topnienie może polegać na translacji łańcuchów prostopadle do osi łańcucha. Mechanizm powyższej przemiany jest nadal sprawą otwartą i wymaga dalszych badań. Konieczne są również dalsze badania nad mechanizmem przemian polimorficznych z wykorzystaniem także innych substancji polimerowych.

4) W oparciu o model kinetyczny Ziabickiego, uwzględniający zależność szybkości przemiany od czasu, stwierdzono obecność efektów czasowych w kinetyce przemian fazowych zarówno w przypadku substancji małowcząsteczkowej jak i polimerów. W przypadku warunków nieizotermicznych, przejawiało się to wpływem szybkości zmiany temperatury na aktualną szybkość przemiany. Analiza zależności szybkości przemiany od szybkości zmiany temperatury pozwoliła stwierdzić, że efekty czasowe mają charakter relaksacyjny, wynikający z opóźnienia w dochodzeniu do równowagowych rozkładów wielkości klastrów.

5) Obserwowano charakterystyczną cechę przebiegu krystalizacji polimerów, polegającą na zmianie mechanizmu krystalizacji z pierwotnego na wtórny, nie występującą w przemianach fazowych substancji małowcząsteczkowych. Przejawiało się to wyraźnym spadkiem szybkości przemiany w końcowym etapie krystalizacji polimerów.

6) Wyznaczono wartość równowagowej entalpii topnienia fazy β -PVDF, $\Delta H_{\beta L}^0 = 300 \text{ Jg}^{-1}$. Powyższą wartość można uzasadnić silnymi polarnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi konfiguracji *TTT* formy β . Wartość ta jest porównywalna z wartością dla polietylenu, $295,8 \text{ Jg}^{-1}$, jedną z największych znanych wartości entalpii topnienia kryształów polimerów. Jest to jedyna, znana autorowi, próba wyznaczenia wartości powyższego parametru termodynamicznego PVDF. Nadal istnieje poważny brak danych dla różnych odmian polimorficznych, uniemożliwiający określenie warunków równowagi termodynamicznej. Wymagane są dalsze badania.

7) Dodatkowym efektem pracy są systematyczne badania kinetyki krystalizacji PVDF ze stopu, prowadzone w bardzo szerokim zakresie warunków (temperatura, szybkość chłodzenia) (Rys. 93). Wyniki uzyskane przy użyciu ultraszybkiej kalymetrii, w warunkach dużego przechłodzenia mają charakter pionierski. Stwierdzono rozbieżność szybkości krystalizacji wyznaczoną w warunkach małego i dużego przechłodzenia. Wyraźnie większe szybkości w warunkach dużego przechłodzenia wynikają przypuszczalnie z ułatwionego zarodkowania na powierzchni bardzo małych próbek, stosowanych w ultraszybkiej kalymetrii. Wymaga to jednak dalszych badań.



Rys. 93 Zestawienie zależności temperaturowych stałych szybkości przemiany k_{IZO} wyznaczonych w warunkach izotermicznych dla

- siarki: $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$ oraz zależność teoretyczna dla $L \rightarrow \beta$ (kolor czarny)
- i-PP: krystalizacja faz α , $\alpha + \beta$, mezomorficznej (kolor czerwony)
- PVDF: krystalizacja faz α i β ; zależność dla krystalizacji fazy β – przybliżenie w oparciu o wyniki krystalizacji nieizotermicznej (kolor niebieski)

Zaznaczono temperatury równowagowe przemian T^0 .

Spis rysunków

Rys. 1 Schemat fazowy zależności energii swobodnej Gibbsa, $G(T)$ dla układu trzech faz. ..	10
Rys. 2 Schemat zależności zmiany energii swobodnej ΔG od objętości agregatu v , dla dwóch temperatur $T_1 > T_2$, niższych od równowagowej temperatury przemiany T^θ	14
Rys. 3 Typy zarodkowania a) pierwotnego, b) wtórnego, c) trzeciorzędowego.....	14
Rys. 4 Zależności szybkości nukleacji pierwotnej i wtórnej od temperatury.....	16
Rys. 5 Schemat przedstawiający budowę zarodków wtórnych makrocząsteczek typu a) postrzępionej miceli (ang. <i>fringed micelle</i>), b) pofałdowanej lameli (ang. <i>folded chain</i>)	17
Rys. 6 Schemat struktury sferolitu.....	21
Rys. 7 Schemat fazowy dla substancji mogącej występować w trzech fazach.....	28
Rys. 8 Budowa cząsteczki siarki S_8	33
Rys. 9 Uporządkowanie cząsteczek siarki S_8 w strukturach krystalicznych α , β , γ	34
Rys. 10 Konformacja makrocząsteczki dla form krystalograficznych PVDF.....	38
Rys. 11 Budowa czujników zastosowanych w ultraszybkiej kalorymetrii: a) TCG-3880, b) XI-240	44
Rys. 12 Schemat budowy nano-kalorymetru.....	45
Rys. 13 Procedura wyznaczania pojemności cieplnej układu w ultraszybkiej kalorymetrii, ..	47
Rys. 14 Profile WAXS: a) zarejestrowany dla siarki w stanie źródłowym w temperaturze pokojowej przy użyciu licznika liniowego oraz teoretyczne dla b) formy α i c) formy β , obliczone z danych literaturowych.....	53
Rys. 15 Spektra Ramana zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla siarki w stanie źródłowym oraz po wygrzewaniu w 91°C przez $t=11520\text{min}$	53
Rys. 16 Zdjęcia WAXS zarejestrowane licznikiem dwuwymiarowym: a) siarki w stanie źródłowym, b) siarki wygrzanej w 91°C przez 11520 min , zarejestrowane w temperaturze pokojowej, oraz c) siarki w stanie źródłowym i d) siarki wygrzanej w 91°C przez 11520 min , po dodatkowym wygrzewaniu przez kilka godzin w 111°C , zarejestrowane w temperaturze 111°C	55
Rys. 17 Krzywe DSC dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ siarki w warunkach izotermicznych.....	56
Rys. 18 Zależność ciepła przemiany od czasu dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ siarki w warunkach izotermicznych	57
Rys. 19 Zależność czasu indukcji t_{ind} dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ siarki w warunkach izotermicznych.....	58
Rys. 20 Przykładowe krzywe DSC ogrzewania siarki α	59
Rys. 21 Zależność temperatur początku przemian siarki $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow L$ od szybkości ogrzewania.....	60
Rys. 22 Zależność ciepła przemian ΔH siarki $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow L$ od szybkości ogrzewania.....	61
Rys. 23 Przebiegi DSC zarejestrowane dla przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ siarki w warunkach izotermicznych	62
Rys. 24 Zależność temperaturowa ciepła przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ siarki dla warunków izotermicznych.....	63
Rys. 25 a) Przebiegi ogrzewania zarejestrowane bezpośrednio po przemianie $\beta \rightarrow \alpha$ w warunkach izotermicznych oraz b) wyznaczone z nich wartości ciepła przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ w funkcji temperatury przemiany $\beta \rightarrow \alpha$	64
Rys. 26 Przebiegi DSC dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ zarejestrowane w trakcie chłodzenia z różnymi szybkościami.....	65
Rys. 27 Przebiegi DSC dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ zarejestrowane w trakcie ogrzewania z różnymi szybkościami, po uprzednim chłodzeniu z szybkością 35 Kmin^{-1} do 0°C	65

Rys. 28	Temperatura pików T_P oraz ciepło przemiany ΔH dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ podczas chłodzenia.	66
Rys. 29	Temperatura pików T_P oraz ciepło przemiany ΔH dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ podczas ogrzewania.	67
Rys. 30	Wielokrotne przebiegi DSC dla jednej próbki siarki. Chłodzenie z szybkością 10 Kmin^{-1} , ogrzewanie 20 Kmin^{-1} w zakresie temperatur 0-130 °C.	69
Rys. 31	Zależności ciepła przemian od temperatury wyznaczone z przebiegów DSC dotyczących badań krystalizacji siarki ze stopu.	70
Rys. 32	Rozkład statystyczny temperatur krystalizacji oraz suma zdarzeń krystalizacji zliczana od strony wysokich temperatur dla faz β i γ . Szybkość chłodzenia a) 10 Kmin^{-1} , b) 20 Kmin^{-1} , c) 30 Kmin^{-1}	72
Rys. 33	Zależności $\log(-\ln(1-x))$ od $\log(t-t_{ind})$ z równania Avramiego dla przemiany siarki a) $\alpha \rightarrow \beta$, b) $\beta \rightarrow \alpha$ dla różnych temperatur.	74
Rys. 34	Zależności parametrów kinetycznych od temperatury: wykładnika n i stałej szybkości k , oraz czasu indukcji, t_{ind} , wyznaczone z równania Avramiego dla przemian siarki a) $\alpha \rightarrow \beta$ oraz b) $\beta \rightarrow \alpha$ dla warunków izotermicznych.	76
Rys. 35	Zależność szybkości przemiany od czasu $k(t)$ przy $n=3$, dla przemian siarki a) $\alpha \rightarrow \beta$ oraz b) $\beta \rightarrow \alpha$, dla różnych temperatur.	77
Rys. 36	Zależności stopnia przemiany $X(T)$ przy różnych szybkościach zmiany temperatury dla przemian siarki: a) $\alpha \rightarrow \beta$ podczas ogrzewania, b) $\beta \rightarrow \alpha$ podczas chłodzenia, c) $\beta \rightarrow \alpha$ podczas ogrzewania.	79
Rys. 37	Zależności szybkości przemiany $k(T)$ dla różnych szybkości zmiany temperatury dla przemian siarki: a) $\alpha \rightarrow \beta$ podczas ogrzewania, b) $\beta \rightarrow \alpha$ podczas chłodzenia, c) $\beta \rightarrow \alpha$ podczas ogrzewania.	81
Rys. 38	Przykład aproksymacji funkcją ADS zależności $k(T)$ otrzymanej dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$ zachodzącej przy szybkości ogrzewania 8 Kmin^{-1}	83
Rys. 39	Zależności parametrów funkcji aproksymującej ADS od szybkości ogrzewania dla przemiany siarki $\beta \rightarrow \alpha$	83
Rys. 40	Procedura wyznaczania parametrów kinetycznych krystalizacji siarki ze stopu.	85
Rys. 41	Zależność stałej szybkości przemiany k od temperatury dla krystalizacji form β i γ przy szybkościach chłodzenia: a) 10 Kmin^{-1} , b) 20 Kmin^{-1} , c) 30 Kmin^{-1}	86
Rys. 42	Zależność wykładnika n od temperatury dla krystalizacji form β i γ przy szybkościach chłodzenia: a) 10 Kmin^{-1} , b) 20 Kmin^{-1} , c) 30 Kmin^{-1}	88
Rys. 43	Przebieg krystalizacji izotermicznej i-PP w temperaturach T_C , zarejestrowane przy użyciu DSC.	90
Rys. 44	Przebiegi krystalizacji nieizotermicznej i-PP przy różnych szybkościach chłodzenia, zarejestrowane przy użyciu DSC.	91
Rys. 45	Przebiegi ogrzewania dla próbek i-PP po krystalizacji izotermicznej w temperaturach T_C , zarejestrowane przy użyciu DSC.	92
Rys. 46	Przebiegi ogrzewania dla próbek i-PP po krystalizacji nieizotermicznej przy podanych szybkościach chłodzenia, zarejestrowane przy użyciu DSC.	93
Rys. 47	Profile WAXS dla próbki PP zarejestrowane w trakcie ogrzewania z szybkością 10 Kmin^{-1} po krystalizacji w $T_C=123$ °C.	94
Rys. 48	Zdjęcia mikroskopowe zarejestrowane przy skrzyżowanych polaryzatorach podczas krystalizacji PP w temperaturach T_C a) 123°C, b) 125°C, c) 130°C, oraz d) podczas chłodzenia z szybkością 5 Kmin^{-1} w 120°C.	95
Rys. 49	Zdjęcia mikroskopowe zarejestrowane przy skrzyżowanych polaryzatorach, podczas ogrzewania z szybkością 10 Kmin^{-1} próbki PP po krystalizacji w temperaturze $T_C=125$ °C.	95

Rys. 50 Przykład rozdzielania pików dla przebiegu ogrzewania DSC, po krystalizacji i-PP w $T_C = 117^\circ\text{C}$.	97
Rys. 51 Przykład rozdzielania refleksów od faz α i β oraz dwóch halo od fazy amorficznej A_1 i A_2 aproksymowanych funkcją <i>Pearsona IV</i> .	98
Rys. 52 Wartości końcowe udziału faz X_α i X_β oraz całkowitego stopnia krystaliczności X_C dla próbek i-PP po krystalizacji izotermicznej w temperaturach T_C ; wyniki uzyskane przy użyciu DSC i WAXS.	99
Rys. 53 Zależność stałej szybkości krystalizacji k , wyznaczonej z równania Avramiego, dla krystalizacji izotermicznej i-PP, z wyróżnieniem względnego końcowego udziału fazy β , $X_{\beta rel.}$ pomiary DSC i WAXS.	100
Rys. 54 Zależności stopnia krystaliczności faz α i β podczas krystalizacji izotermicznej i-PP w temperaturach: a) 120°C , b) 123°C , c) 126°C , d) 128°C , wyznaczone z pomiarów WAXS.	101
Rys. 55 Przebiegi DSC dla i-PP a) krystalizacji w $T_C = 122^\circ\text{C}$ oraz b) ogrzewania zarejestrowane po krystalizacji, dla różnych temperatur topnienia T_f .	103
Rys. 56 Przebiegi dla i-PP, zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiego kalorymetru: a) krystalizacja izotermiczna, b) ogrzewanie z szybkością 300 Ks^{-1} po krystalizacji izotermicznej.	104
Rys. 57 Przebiegi dla i-PP, zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiego kalorymetru: a) krystalizacja nieizotermiczna, b) ogrzewanie z szybkością 800 Ks^{-1} po krystalizacji nieizotermicznej.	104
Rys. 58 Zależność temperaturowa stałej szybkości krystalizacji k dla i-PP, wyznaczona przy wykorzystaniu równania Avramiego, w oparciu o wyniki uzyskane metodami DSC i ultraszybkiej kalorymetrii dla krystalizacji izotermicznej.	106
Rys. 59 Zależność wykładnika n od temperatury krystalizacji, wyznaczona z równania Avramiego dla krystalizacji izotermicznej i-PP; wyniki uzyskane metodami DSC i ultraszybkiej kalorymetrii.	107
Rys. 60 Zależności czasowe szybkości krystalizacji k dla krystalizacji izotermicznej i-PP w temperaturach T_C , wyznaczone w oparciu o niestacjonarny model Ziabickiego przy a) $n = 3$, b) $n = 2,5$.	108
Rys. 61 Zależności temperaturowe szybkości krystalizacji $k(T)$ dla różnych szybkości chłodzenia dla i-PP wyznaczone w oparciu o niestacjonarny model Ziabickiego: a) DSC, b) ultraszybka kalorymetria.	109
Rys. 62 Zdjęcia mikroskopowe mikrostruktury próbek PVDF krystalizowanych z roztworu DMF w temperaturach T_C .	112
Rys. 63 Widma FT-IR dla próbek PVDF krystalizowanych z roztworu DMF w temperaturach T_C .	113
Rys. 64 Profile WAXS dla próbek PVDF krystalizowanych z roztworu DMF w temperaturach T_C .	114
Rys. 65 Profile WAXS zarejestrowane podczas ogrzewania próbek po krystalizacji z roztworu w temperaturach T_C oraz podczas krystalizacji ze stopu formy α przy szybkości chłodzenia 10 Kmin^{-1} .	115
Rys. 66 Przykłady dekonwolucji profili WAXS zarejestrowanych w 25°C dla próbek a) po krystalizacji ze stopu – forma α , oraz krystalizowanych z roztworu w T_C : b) 155°C – mieszanka form α i β , c) 27°C – forma β .	116
Rys. 67 Zależności odległości międzypłaszczyznowej od temperatury, $d(T)$, dla refleksów formy α i β wyznaczone z profili WAXS.	117
Rys. 68 Zależność składu fazowego od temperatury krystalizacji z roztworu T_C , wyznaczona z profili WAXS zarejestrowanych w 25°C .	118

Rys. 69	Zależności składu fazowego, X_β , i X_α , oraz całkowitego stopnia krystaliczności, X_C , od temperatury w trakcie ogrzewania z szybkością 30 Kmin^{-1} , wyznaczone z pomiarów WAXS dla próbek PVDF po krystalizacji z roztworu DMF w temperaturach T_C	119
Rys. 70	Krzywe DSC dla próbek PVDF po krystalizacji z roztworu w temperaturach T_C oraz po krystalizacji ze stopu, zarejestrowane podczas ogrzewania z szybkością 30 Kmin^{-1} : a) pełny zakres b) efekty cieplne poprzedzające główny pik topnienia	120
Rys. 71	Przykład rozdzielenia efektów cieplnych zarejestrowanych na krzywych DSC ogrzewania.	121
Rys. 72	Parametry pików wyznaczonych z krzywych DSC ogrzewania dla próbek po krystalizacji z roztworu w temperaturach T_C : a) temperatura maksimum, b) powierzchnia pików.	122
Rys. 73	Zależność ciepła topnienia ΔH od ułamków fazowych X_α i X_β wyznaczona dla próbek krystalizowanych z roztworu w różnych T_C oraz dla próbki po krystalizacji ze stopu	123
Rys. 74	Piki krystalizacji fazy α -PVDF zarejestrowane podczas chłodzenia z różnymi szybkościami w Kmin^{-1} przy wykorzystaniu DSC.	125
Rys. 75	Przebiegi chłodzenia PVDF zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii: a) krzywe chłodzenia, b) mapa konturowa; czujnik XI 240.	126
Rys. 76	Ciepło krystalizacji, ΔH_C , oraz temperatura maksimum pików krystalizacji, T_P , w funkcji szybkości chłodzenia, wyznaczone z krzywych chłodzenia PVDF dla krystalizacji faz α i β . Dla porównania pokazano wyniki dla krystalizacji nieizotermicznej fazy α uzyskane przy użyciu klasycznego DSC.....	128
Rys. 77	Przebiegi ogrzewania PVDF po krystalizacji nieizotermicznej z różnymi szybkościami chłodzenia, zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii.	129
Rys. 78	Przebiegi krystalizacji izotermicznej PVDF ze stopu zarejestrowane przy użyciu DSC.....	130
Rys. 79	Przebiegi krystalizacji izotermicznej α -PVDF ze stopu zarejestrowane przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii	131
Rys. 80	Zależności $\log(-\ln(1-X))$ od $\log(t-t_{ind})$ dla krystalizacji izotermicznej fazy α -PVDF w temperaturach T_C , wyznaczone w oparciu o równanie Avramiego. Pomiary DSC.....	132
Rys. 81	Parametry kinetyczne krystalizacji izotermicznej fazy α -PVDF, wyznaczone w oparciu o równanie Avramiego z pików krystalizacji otrzymanych metodami DSC i ultraszybkiej kalorymetrii.	133
Rys. 82	Zależności szybkości krystalizacji k od czasu dla fazy α -PVDF, dla t_{ind} i n przyjętych z aproksymacji równaniem Avramiego; wyniki DSC.	135
Rys. 83	Zależności ciepła krystalizacji od temperatury, $\Delta H_C(T)$, dla różnych szybkości chłodzenia wyznaczone przy użyciu ultraszybkiej kalorymetrii.	136
Rys. 84	Zależności temperaturowe szybkości krystalizacji $k(T)$ dla fazy α -PVDF z pomiarów DSC dla różnych szybkości chłodzenia oraz wartości stałej szybkości dla krystalizacji izotermicznej k_{IZO}	137
Rys. 85	Zależności temperaturowe szybkość krystalizacji $k(T)$ dla faz α -PVDF i β -PVDF z pomiarów ultraszybkiej kalorymetrii dla różnych szybkości chłodzenia oraz wartości stałej szybkości dla krystalizacji izotermicznej k_{IZO}	137
Rys. 86	Schemat zależności temperaturowej energii swobodnej Gibbsa G wyliczony dla fazy amorficznej (L), α i β dla i-PP.....	140
Rys. 87	Zależności temperaturowe barier energetycznych zarodkowania ΔG_n^* oraz wzrostu ΔG_g^* dla krystalizacji faz α i β oraz przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ dla i-PP.....	141
Rys. 88	Wyniki symulacji dla i-PP:	142

- Rys. 89 Zależności energii swobodnej Gibbsa obliczone dla wybranych faz siarki, przyjmując wartości arbitralne H i S dla fazy amorficznej, L 143
- Rys. 90 Zależności temperaturowe bariery energetycznej zarodkowania ΔG_n^* oraz wzrostu ΔG_g^* dla różnych przemian fazowych siarki. 144
- Rys. 91 Wyniki symulacji dla krystalizacji siarki w $T_C = 27$ °C; uwzględniono fazy α i β :.. 145
- Rys. 92 Zależności szybkości krystalizacji sporadycznej dla faz β i α , obliczone przy $E_D^L = 30$ kJ/mol, $N_0^{L\beta} = N_0^{L\alpha} = 0$ 146
- Rys. 93 Zestawienie zależności temperaturowych stałej szybkości przemiany k_{IZO} wyznaczonych w warunkach izotermicznych dla różnych przemian siarki, i-PP oraz PVDF..... 150

Literatura

1. „Słownik wyrazów obcych” PWN 1995 i nn.
2. „allotropy” w Wikipedia®, <http://en.wikipedia.org/wiki/Allotrope>, 2008-05-14
3. Prowans S. „Materiałoznawstwo”, PWN, Warszawa-Poznań 1977
4. Gruin I. „Materiały polimerowe”, PWN, Warszawa 2003
5. Van Krevelen D. W., „Properties of Polymers”, Elsevier Science B. V. 1997
6. Wunderlich B. „Macromolecular Physics” Vol. 2 Academic Press, New York San Francisco London 1976
7. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3701
8. Turnbull D., Fisher J.C., *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71
9. Wunderlich B. „Macromolecular Physics” Vol. 3 Academic Press, New York San Francisco London 1980
10. Wunderlich B. „Macromolecular Physics” Vol. 1 Academic Press, New York San Francisco London 1973
11. Kolmogoroff AN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Math.*, 3 (1937) 353
12. Avrami M, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103; *ibid.* 8 (1940) 212; 9 (1941) 17
13. Johnson WA, Mehl RF., *Trans. A. I. M. E.*, 135 (1939) 416
14. Evans UR., *Trans. Faraday Soc.* 41 (1945) 365
15. Kruger P., *J. Phys. Chem. Solids*, 54 1549 (1993)
16. Lu X. F., Hay J. N., *Polymer*, 42 (2001) 9423
17. Tan S., Su A., Li W., Zhou E., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 38 (2000) 53
18. Cebe P., Hong S. D., *Polymer*, 27 (1986) 1183
19. Ziabicki A., *Colloid Polym. Sci.*, **252** (1974) 433
20. Nakamura K., Watanabe T., Katayama K., Amano T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 (1972) 1077
21. Ozawa T., *Polymer*, **12** (1971) 150
22. Ziabicki A., *Colloid Polym. Sci.*, 274 (1996) 209
23. Ziabicki A., *Colloid Polym. Sci.*, 274 (1996) 705
24. Sajkiewicz P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 41 (2003) 68
25. Ziabicki A., *J. Chem. Phys.* **123**, (2005) 174103
26. Meyer B., Kharasch N. (Eds.), “Elemental sulfur: chemistry and physics”, John Wiley & Sons, New York, USA, 1965.

-
27. Steudel R., Eckert B., *Top Curr Chem* 230 (2003)1–79, strony 24, 25, 27-28,40
 28. Steudel R., *Top Curr Chem* 230 (2003) 81–116
 29. Steudel R., Eckert B., *Top Curr Chem* 231 (2003) 31–98
 30. Yoshida H., *Thermochim. Acta* 267 (1995) 239–248.
 31. Padden F.J. Jr., Keith H.D., *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 1479–1484.
 32. Lovinger A.J., Chua J.O., Grute C.C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*,15 (1977) 641–656.
 33. Pawlak A., Piórkowska E., *Colloid Polym. Sci.* 279 (2001) 939–946.
 34. Leugering H.J., Kirsch G., *Angew. Makromol. Chem.* 33 (1973) 17–23.
 35. Varga J., *J. Therm. Anal.* 35 (1989) 1891–1912.
 36. Varga J., *J. Macromol. Sci., Phys. B* 41 (2002) 1121–1171.
 37. Li J.X., Cheung W.L., *Polymer* 40 (1999) 2085–2088.
 38. Garbarczyk J., Paukszta D., *Colloid Polym. Sci.* 263 (1985) 985–990.
 39. Garbarczyk J., Sterzynski T., Paukszta D., *Polym. Commun.* 30 (1989) 153–157.
 40. Corradini P., Petracone V., De Rosa C., Guerra G., *Macromolecules* 19 (1986) 2699–2703.
 41. Wang Z.-G., Hsiao B.S., Srinivas S., Brown G.M., Tsou A.H., Cheng S.Z.D., Stein R.S., *Polymer* 42 (2001) 7561–7566.
 42. Brucato V., Piccarolo S., La Carruba V., *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4129–4143.
 43. Natta G., Corradini P., *Nuovo Cimento Suppl.* 15 (1960) 40–51.
 44. Campbell R.A., Phillips P.J., Lin J.S., *Polymer* 34 (1993) 4809–4816.
 45. Mezghani K., Phillips P.J., *Polymer* 39 (1998) 3735–3744.
 46. Lotz B., *Polymer* 39 (1998) 4561–4567.
 47. Varga J. *Makromol.Chem., Makromol.Symp.* 5 (1986) 213
 48. Varga J. *J.Thermal Anal.* 31 (1986) 165
 49. Guan-yi S, Bin H, You-hong C, Zhi-qun H, Zhe-wen H. *Makromol.Chem.* 187 (1986) 633
 50. Yoshida H. *Thermochimica Acta* 267 (1995) 239-248
 51. Yuan Q, Jiang W, An L. *Colloid Polym.Sci.* 282 (2004) 1236-1241
 52. Xu W, Martin DC, Arruda EM. *Polymer* 46 (2005) 455-470
 53. Garbarczyk J. *J.Makromol.Chem.* 186 (1985) 145
 54. Garbarczyk J, Paukszta D, Borysiak S. *J.Makromol.Sci., part B – Physics* B41 (2002) 1267-1278

-
55. Mark J. E. (Ed.) „Physical Properties of Polymers Handbook”, American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996, strony 123, 128, 411
56. Doll W. W., Lando J. B., *J. Macromol. Sci.-Phys.* B4 (1970) 889
57. Lovinger, A. J., „Developments in Crystalline Polymers – 1”, Ed. D. C. Bassett, Applied Science Publishers, London and New Jersey, 1982
58. Lovinger A. J. *Macromolecules*, 15 (1) (1982) 40–44
59. Tae Kwon Jee, “Nanoscale Characterization of Solution-Cast Poly(Vinylidene Fluoride) Thinfilms Using Atomic Force Microscopy” rozprawa magisterska
60. Hsu, C. C.; Geil, P. H. *J Appl Phys* 56 (1984) 2404.
61. Oka Y., Koizumi N., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 63 (1985) 192 – 206.
62. Yang D., Chen Y., *J. Mat. Sci. Letters*, 6 (1987) 599-603
63. Sencadas V. et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2226–2229
64. Gregorio R. Jr, Ueno E. M., *J. Mat. Sci.* 34 (1999) 4489 – 4500
65. Gregorio R. Jr., Borges D.S., *Polymer* 49 (2008) 4009–4016
66. Lanceros-Mendez S., Mano J. F., Costa A. M., Schmidt V. H., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B40 (3&4) (2001) 517–527
67. Buckley J. et al., *Polymer* 47 (2006) 2411–2422
68. ATHAS Data Bank, M. Pyda (Ed), <http://athas.prz.edu.pl/databank/>
69. Morra BS, Stein RS. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 20 (1982) 2243.
70. Sajkiewicz P., *Polymer* 40 (1999) 1433–1440
71. Mancarella C., Martuscelli E., *Polymer* 18 (1977) 1240-1242
72. Sajkiewicz P., *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 41 (2003) 68-79
73. Ziabicki A., Sajkiewicz P., *Colloid Polym Sci* 276 (1998) 680-689
74. Silva M. P. et al. *Mat. Sci. Forum*, 587-588 (2008) 534-537
75. Lovinger A. J., *J. Polym. Sci. Polymer Physics Ed.*, 18 (1980) 793-809
76. Adamovsky S.A. et al. *Thermochimica Acta* 403 (2003) 55–63
77. Adamovsky S., Schick C. *Thermochimica Acta* 415 (2004) 1–7
78. Minakov A.A. et al., *Thermochimica Acta* 432 (2005) 177–185
79. Van Herwaarden A.W., *Thermochim. Acta*, 432 (2005) 192,
<http://www.xensor.nl/txtfiles/hfdfiles/prodstan.htm>.
80. Turnbull D., *J. Appl. Phys.* **21**, 1022, (1950)
81. Antonoff G, *J. Physical & Colloid Chem.* **52**, 969 (1948)

-
82. WWW-MINCRYST (2008). "Crystallographic and Crystallochemical Database for minerals and their structural analogues", <http://database.iem.ac.ru/mincryst>
 83. Gradys A., Sajkiewicz P., *Annals of the Polish Chemical Society* v. 3 part 2 (2004) 788-791
 84. Lotz B., Wittman, J. C., Lovinger A. J., *Polymer* 37 (1996) 4979-4992
 85. De Santis F., Adamovsky S., Titomanlio G., Schick C., *Macromolecules*, 40 (25), (2007) 9026–9031
 86. Sencadas V. et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2226–2229
 87. Kobayashi M., Tashiro K., Takadoro H., *Macromolecules* 8 (2), (1975), 158-171
 88. Neidhofer M. et al., *Polymer* 45 (2004) 1679–1688
 89. Gradys A., Sajkiewicz P., Adamovsky S., Minakov A., Schick C., *Thermochimica Acta*, 461 (2007), 153-157
 90. Magill J.H.; *Polymer*, 2 (1961) 221
 91. Mercier J.P., *Polym.Eng.Sci.*, 30 (1990) 270-276
 92. Supaphol P., Spruiell J.E. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(3) (2000) 337-346
 93. Ewell RH, Eyring H, *J. Chem. Phys.*, 5 (1937) 726
 94. Monasse B, Haudin JM, *Colloid & Polymer Sci.* 263 (1985) 822
 95. Janimak JJ, Cheng SZD, *Polymer Bull.*, 22 (1989) 95
 96. Destrée M, Lauprêtre F, Lyulin A, Ryckaert J-P, *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 9632
 97. Ewell RH, Eyring H, *J. Chem. Phys.*, 5 (1937) 726
 98. Ziabicki A., Jarecki L. *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 2267
 99. Galeski A, "Polypropylene. Structure, Blends and Composites" rozdział 4., J. Karger-Kotsis (Ed), Chapman & Hall, London 1996