

EWA PIÓRKOWSKA

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Krystalizacja sferolityczna polimerów — modelowanie i symulacja komputerowa

MODELING AND COMPUTER SIMULATIONS OF SPHERULITIC CRYSTALLIZATION OF POLYMERS

Summary — A probabilistic model is described and used to predict the kinetics of conversion of a polymer melt into spherulites in isothermal and nonisothermal conditions, in confined volumes (Figs. 3—6), in fiber-reinforced composites (Figs. 7—10), and in the presence of a constant temperature gradient (Figs. 11—13). The modeling was also applied to predict the kinetics of crystallization and the temperature decrease in thick-walled products.

Key words: crystallization of polymers, modeling and computer simulation, crystallization in spatially confined bodies, crystallization in fiber-reinforced composites, crystallization at a constant temperature gradient, crystallization of thick-walled products on cooling.

Istotnymi czynnikami w przetwórstwie polimerów krystalizujących są temperatura i kinetyka krystalizacji. Temperatura krystalizacji decyduje o właściwościach polimeru. Mały współczynnik przewodzenia ciepła i mała dyfuzyjność termiczna polimerów powodują, że w procesach przetwarzania podczas chłodzenia wyrobów z polimerów, powstają w nich znaczne gradienty temperatury. Dodatkowym czynnikiem modyfikującym rozkłady temperatury w wyrobach i zwiększającym gradienty temperatury jest wydzielanie ciepła krystalizacji. Wydzielanie to zależy od szybkości krystalizacji, która z kolei jest uwarunkowana temperaturą i historią termiczną polimeru. Dążenie do przewidywania zarówno kinetyki, jak i temperatury krystalizacji polimerów w skomplikowanych warunkach przetwórczych stanowi jedną z ważniejszych przyczyn rozwoju metod modelowania procesu powstawania struktury sferolitycznej w polimerach.

Krystalizacja sferolityczna — wzrost agregatów polikrystalicznych (sferolitów) z zarodków pierwotnych — występuje powszechnie podczas zestalania zdolnych do krystalizacji polimerów ze stanu stopionego. Zarodki krystalizacji w stopionym polimerze są rozmieszczone w sposób lokalnie przypadkowy. Wzrost sferolitów następuje w kierunku prostopadłym do frontu krystalizacji; w przypadku braku gradientu temperatury jest on radialny. Szybkość wzrostu sferolitów w danym polimerze jest z reguły określona przez temperaturę i ciśnienie [1]. Częstość zarodkowania pierwotnego zależy od temperatury, ciśnienia i czasu, który upłynął od początku krystalizacji. Na częstość zarodkowania

wpływa również historia termiczna polimeru oraz, w bardzo dużym stopniu, obecność zanieczyszczeń lub wprowadzonych celowo do polimeru dodatków [2]. Dodatkowe zarodkowanie może mieć miejsce na powierzchniach obcych materiałów, z którymi styka się polimer lub może zostać wywołane obecnością np. włókien wzmacniających. Zarówno na szybkość wzrostu, jak i na zarodkowanie sferolitu mogą ponadto wpływać inne czynniki, np. orientacja lub stopień splątania makrocząsteczek polimeru.

Kształt granicy między dwoma sferolitami zależy od szybkości wzrostu sferolitów, położenia zarodków i czasów ich powstania [3]. Formuje się w ten sposób mikrostruktura, będąca zbiorem sferolitów (o różnych kształtach i wymiarach) oraz ich granic. Opis procesu powstawania struktury sferolitycznej jak również scharakteryzowanie jej końcowej postaci wymaga zastosowania rachunku prawdopodobieństwa lub symulacji komputerowej. Pierwsze opisy matematyczne krystalizacji domenowej zostały sformułowane w latach 1939—45 przez Avramiego i Evansa [4, 5]. Teoria ta, rozwinięta później przez innych autorów, np. Ozawę [6], stała się podstawą klasycznej analizy kinetyki krystalizacji polimerów. Omówienie teorii Avramiego i Evansa oraz ich dalszego rozwoju zostało obszernie omówione w publikacjach [3].

Sformułowany przy współudziale autorki opis matematyczny powstawania i końcowej postaci struktury sferolitycznej [7, 8] ma tę zaletę, że nie ogranicza się do opisu konwersji (przemiany) stopionego polimeru w sferolity, lecz umożliwia również scharakteryzowanie

mikrostruktury. Inną jego ważną zaletą jest możliwość zastosowania do skomplikowanych warunków krystalizacji, takich jak krystalizacja w warunkach ograniczeń przestrzennych (również gdy na powierzchniach ograniczających polimer zachodzi dodatkowe zarodkowanie sferolitów [9]), krystalizacja w kompozytach [10] oraz w warunkach występowania gradientu temperatury [11, 12].

Pierwsze symulacje komputerowe procesu krystalizacji sferolitycznej w polimerach zostały przeprowadzone w latach siedemdziesiątych [np. 13, 14]. Zaletą symulacji komputerowej jest możliwość analizy cech mikrostruktury niemożliwych do opisanego na podstawie probabilistycznego modelu krystalizacji. Symulacja umożliwia również weryfikację rezultatów uzyskanych przy użyciu rachunku prawdopodobieństwa. Inną ważną zaletą symulacji komputerowej jest możliwość wizualizacji procesu krystalizacji i końcowej struktury sferolitycznej. Obecnie stosuje się ją do coraz bardziej skomplikowanych układów i warunków krystalizacji [np. 10, 11, 15, 16].

Krystalizacja wyrobów polimerowych podczas chłodzenia w procesach przetwórczych, zachodzi w temperaturze zależnej od czasu i zmiennych przestrzennych, modyfikowanej dodatkowo ciepłem wydzielanym podczas krystalizacji. Modelowanie krystalizacji wymaga określenia rozkładu temperatury wewnątrz polimeru poprzez rozwiązanie równania przewodzenia ciepła w postaci odpowiadającej charakterystyce geometrycznej wyrobu i z odpowiednimi warunkami początkowymi oraz brzegowymi. Równanie takie musi uwzględniać wydzielanie ciepła krystalizacji, a zatem kinetykę krystalizacji zależną od temperatury i historii termicznej polimeru. Rozwiązywanie takiego problemu wymaga stosowania metod numerycznych. Na ogół do opisu konwersji stopionego polimeru w sferolity stosuje się zależności analityczne [17–19]. Próby wykorzystania symulacji komputerowej wzrostu sferolitów w tego rodzaju obliczeniach ograniczają się obecnie do modelowania krystalizacji jako procesu dwuwymiarowego, co jest nadmiernym uproszczeniem [np. 16].

W tej pracy zostaną omówione podstawy probabilistycznego modelu stosowanego do opisu krystalizacji i metody symulacji komputerowej krystalizacji sferolitycznej, w tym procesów trójwymiarowych. Następnie będą przedstawione najważniejsze rezultaty otrzymane za pomocą tych metod, jak również ich zastosowanie do modelowania krystalizacji w wyrobach grubościennych.

PODSTAWY MODELU PROBABILISTYCZNEGO

Aby dowolnie wybrany punkt przestrzeni A został zajęty w chwili t przez sferolit zarodkowany w chwili τ , odległość zarodka od punktu A , d , musi być równa promieniowi tego sferolitu, r , w chwili t . Ten warunek definiuje w przestrzeni i w czasie strefę Ω (por. rys. 1) charakteryzującą się następującą właściwością: tylko sfero-

lity zarodkowane na bocznej powierzchni tej strefy osiągną punkt A w chwili t . Powierzchnia boczna strefy jest określona poprzez zależność szybkości wzrostu od czasu i współrzędnych przestrzennych.

Prawdopodobieństwo zdarzenia, że punkt A nie zostanie zajęty do chwili t przez żaden sferolit, $p_0(t)$, równoważny zdarzeniu, że żaden sferolit nie zostanie zarodkowany wewnątrz strefy Ω do czasu t , jest równe $\exp[-E(t, A)]$, gdzie $E(t, A)$ jest całką z częstości zarodkowania F po objętości strefy wokół punktu A . W najbardziej ogólnym podejściu częstość zarodkowania może w dowolny sposób zależeć od współrzędnych przestrzennych i czasu t . Jakkolwiek na wzrost i zarodkowanie sferolitów mogą wpływać różne czynniki, to zawsze w odniesieniu do konkretnego procesu krystalizacji można wyrazić częstość zarodkowania i szybkość wzrostu jako zależne od czasu i współrzędnych przestrzennych. Stopień konwersji, α , jest wyrażony zależnością:

$$\alpha(t) = 1 - p_0(t) \quad (1)$$

Aby scharakteryzować mikrostrukturę, trzeba obliczać prawdopodobieństwa zajęcia punktu A przez sferolity. Zakłada się, że pierwszy sferolit docierający do danego punktu zajmuje go naprawdę. Ten warunek eliminuje tzw. fantomy (hipotetyczne sferolity, które mogłyby zostać zarodkowane w pewnym obszarze, gdyby nie uległ on wcześniej krystalizacji) oraz sferolity, których wzrost został zahamowany wskutek utworzenia granic z sąsiadami.

Prawdopodobieństwo, że punkt A zostanie w chwili t zajęty równocześnie przez 2 lub większą liczbę sferolitów, umożliwia analizę powstawania granic międzysferolitycznych i scharakteryzowanie mikrostruktury. Zachodzi to wówczas, gdy odpowiednia liczba sferolitów zostanie zarodkowana na powierzchni bocznej strefy Ω , przy czym żaden sferolit nie może zostać zarodkowany wewnątrz strefy. Odpowiednie całkowanie umożliwia wyprowadzenie zależności opisujących rozkłady powstawania granic międzysferolitycznych w funkcji czasu oraz rozkłady odległości od środków sferolitów do granic.

Rozważanie prawdopodobieństwa zajęcia dowolnie wybranego punktu A przez jeden sferolit prowadzi do zależności na szybkość konwersji, która jest równa pierwszej pochodnej konwersji po czasie, oraz do rozkładów odległości od środków sferolitów do punktów wewnętrznych. Tego rodzaju obliczenia umożliwiają wyodrębnienie w konwersji udziałów pochodzących od różnych populacji sferolitów.

SYMULACJA KOMPUTEROWA

W komputerowej symulacji krystalizacji sferolitycznej położenia centrów sferolitów są wybierane za pomocą generatora liczb pseudolosowych. W przypadku symulowania zarodkowania rozciągniętego w czasie, centra,

których położenia wypadły w zajętych wcześniej przez sferolity obszarze, zostają odrzucone. Wzrost sferolitów następuje poprzez zwiększanie promienia o odpowiednią wartość. W przypadku krystalizacji w warunkach gradientu temperatury wzrost sferolitu jest symulowany poprzez przemieszczanie punktów obwodu sferolitu w kierunkach prostopadłych do tego obwodu o odcinki proporcjonalne do szybkości wzrostu charakterystycznej dla lokalnej temperatury.

Stopień i szybkość konwersji oraz rozkłady odległości od środków sferolitów do punktów wewnętrznych można wyznaczyć stosując metodę Monte Carlo: generuje się punkty próbkujące za pomocą generatora liczb pseudolosowych, określa się czas ich zajęcia przez rosnące sferolity, jak również odległość od środka sferolitu, który pierwszy dotarł do danego punktu. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie punktów próbkujących rozmieszczonych regularnie w równych odległościach w objętości symulowanej próbki. Określenie liczb punktów zajętych przez poszczególne sferolity umożliwia wyznaczenie rozkładu wymiarów sferolitów, którego nie można wyznaczyć za pomocą modelu probabilistycznego.

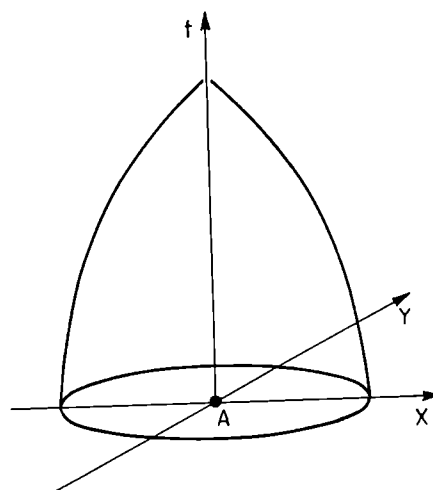
Uzyskanie informacji o granicach międzysferolitycznych, jak również wizualizacja struktury wymaga obliczenia położenia powstających podczas krystalizacji punktów granicznych. Można w tym celu wykorzystać zależności analityczne opisujące granice międzysferolityczne, gdy są one znane, jak np. w przypadku krystalizacji izotermicznej. Inna metoda polega na wybraniu na obwodzie lub powierzchni rosnącego sferolitu dostatecznie dużej liczby punktów, które na kolejnych etapach wzrostu sferolitu są przemieszczane w odpowiednim kierunku do nowych położenia określonych lokalną szybkością wzrostu. Gdy punkt po kolejnym przemieszczeniu znajdzie się w obszarze innego sferolitu oznacza to, że granica między tymi sferolitami przebiega pomiędzy aktualnym a poprzednim położeniem analizowanego punktu.

KRYSTALIZACJA IZOTERMICZNA I NIEIZOTERMICZNA W CIAŁACH NIEOGRANICZONYCH

W procesie równomiernego ochładzania polimeru częstość zarodkowania, F , i szybkość wzrostu sferolitów, G , można przedstawić jako zależne tylko od czasu. Krystalizacja izotermiczna jest w takim ujęciu szczególnym przypadkiem, w którym wartość G jest stała. Strefę Ω w odniesieniu do czasu t definiuje równanie:

$$r(\tau, t) = \int_{\tau}^t G(t') dt' \quad (2)$$

Rys. 1 przedstawia strefę Ω dotyczącą polipropylenu izotaktycznego „Rapra” ($\bar{M}_w = 307\,000$, $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 20$, gęstość $0,906 \text{ g cm}^{-3}$, wskaźnik płynięcia $3,9 \text{ g/10 min}$) chłodzonego z szybkością 10 deg/min , z założeniem, że krystalizacja zaczyna się w temp. 130°C . Do obliczeń

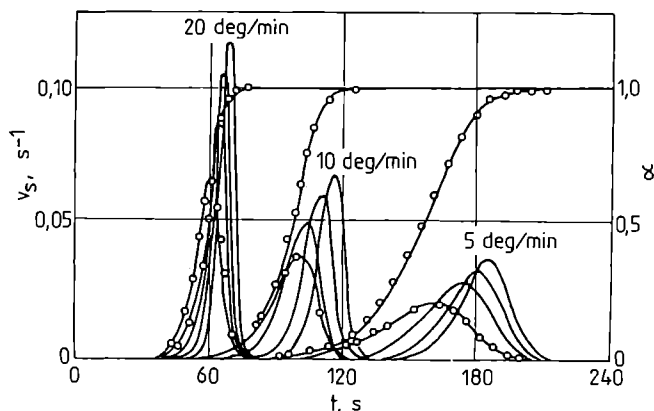


Rys. 1. Strefa Ω na płaszczyźnie i w czasie podczas chłodzenia PP-i „Rapra” z szybkością 10 deg/min w wypadku krystalizacji zaczynającej się w 130°C ($t = 90 \text{ s}$)

Fig. 1. Zone Ω for a plane and time during cooling of i-PP Rapra at a rate of 10 K/min for the crystallization beginning at 130°C , for $t = 90 \text{ s}$

wykorzystano zależność szybkości wzrostu sferolitów od temperatury, $g(T)$, w reżimie III krystalizacji postaci opisanej równaniem (3) [20]:

$$g(T) = g_0 \exp[-U/R(T - T_\infty)]^{-1} \exp[-K_g/[T(T_m^\circ - T)]^{-1}] \quad (3)$$



Rys. 2. Przewidywane zależności od czasu (t), stopnia konwersji (α) i szybkości powstawania udziałów elementów struktury (v_s) w PP-i „Rapra” krystalizowanym podczas chłodzenia z różną szybkością (punktami zaznaczono wyniki niezależnej symulacji komputerowej); kolejne krzywe dzwonne odpowiadają elementom struktury reprezentowanym kolejnymi wartościami parametrów n w równaniu (5)

Fig. 2. Predicted time (t) dependencies of conversion (α) and rate of formation of i-PP RAPRA structure element fractions (v_s) at various cooling rates; results of computer simulations performed by an independent method are marked by points; the bell-shaped curves are related to the formation of structure elements for consecutive values of n in eqn. (5)

($g_0 = 8009 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $U = 1500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_g = 358\,400 \text{ K}^2$, $T_\infty = 231,2 \text{ K}$, $T_m^\circ = 458,2 \text{ K}$).

Szczegółowe wyprowadzenia zależności opisujących powstawanie i końcową postać struktury sferolitycznej są przedstawione w [8]. Stopień konwersji w nieskończonym trójwymiarowym (3 W) ciele opisuje równanie (1), przy czym E jest wtedy wyrażone zależnością:

$$E_\infty(t) = (4\pi/3) \int_0^t F(\tau) \left[\int_\tau^t G(t') dt' \right]^3 d\tau \quad (4)$$

Rozkłady w funkcji czasu powstawania wewnątrz sferolitów ($n = 1$) i granic między n sferolitami opisują zależności, w których występuje częstość zarodkowania F oraz szybkość wzrostu G . Można je również przedstawić jako zależne od G i od stopnia konwersji, α :

$$h(t)dt = C_n^{-1} [G(t)[1 - \alpha(t)]^{1-n} (d\alpha/dt)^n dt \quad (5)$$

gdzie: C_n stała normalizacji.

Rysunek 2 przedstawia obliczone na podstawie modelu znormalizowane rozkłady w funkcji czasu powstawania granic i wewnątrz sferolitów oraz stopień konwersji podczas chłodzenia PP-i „Rapra” z różną szybkością. Wykorzystano tu zależność szybkości wzrostu sferolitów PP-i od temperatury opisaną równaniem (3) oraz zależność częstości zarodkowania od czasu opartą na danych doświadczalnych [2, 8]. Punkty przedstawiające rezultaty symulacji komputerowej układają się wzdłuż krzywych, pokazując poprawność przewidywań teoretycznych. Im więcej sferolitów bierze udział w powstawaniu elementu struktury, tym później ten element powstaje. Punkty zetknięć czterech sferolitów, wokół których tworzą się defekty struktury sferolitycznej [21], powstają pod koniec krystalizacji, gdy stopień konwersji przekracza 0,9.

W modelowych procesach krystalizacji wartości E_∞ wyraża się następującymi prostymi zależnościami: w przypadku trójwymiarowej krystalizacji z zarodków natychmiastowych, których liczba w jednostce objętości wynosi D

$$E_\infty(t) = 4\pi D [R(t)]^3 / 3 \quad (6a)$$

a w procesie izokinetycznym, w którym $F/G = P = \text{const}$,

$$E_\infty(t) = \pi P [R(t)]^4 / 3 \quad (6b)$$

gdzie: R — maksymalny możliwy promień sferolitu w próbkę: $R(t) = \int_0^t G(t') dt'$.

Wyrażając rozkłady względem czasu powstawania elementów struktury w funkcji zmiennej $\rho = R(t)/R(t_h)$, gdzie t_h oznacza połowkowy czas konwersji, w którym $\alpha = 0,5$, otrzymuje się w odniesieniu do rozważanego elementu struktury zależności uniwersalne, zależne jedynie od rodzaju procesu krystalizacji. Aby uzyskać uniwersalne rozkłady odległości elementów struktury od centrów sferolitów uczestniczących w ich tworzeniu wystarczy wyrazić je w funkcji odległości, r_{it} , podzielonej przez promień kuli o objętości równej objętości śred-

niego sferolitu, r_s : $\gamma = r_{it}/r_s$.

Można zdefiniować również inne zmienne prowadzące do otrzymania zależności charakterystycznych dla rodzaju procesu krystalizacji. Dzieląc $R(t)$ przez $R(t_s)$, gdzie t_s jest czasem, w którym stopień konwersji osiąga pewną dowolnie wybraną wartość s , lub przez r_s , również uzyskuje się zmienne prowadzące do zależności opisujących formowanie się struktury sferolitycznej, właściwych dla rodzaju procesu krystalizacji. Podobnie, wprowadzając do rozkładów odległości zmienne będące wynikiem dzielenia r_{it} przez $R(t_s)$, gdzie t_s może lecz nie musi być równe t_h , także otrzymuje się zależności charakterystyczne dla rodzaju krystalizacji. Wybór zmiennej zależy od tego, jakim parametrem chcemy scharakteryzować kinetykę powstawania struktury lub strukturę końcową.

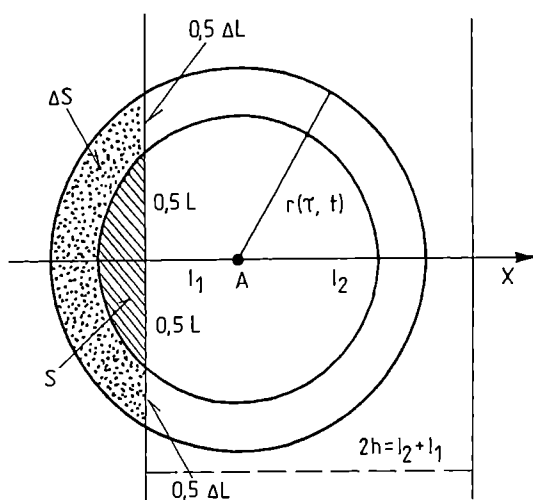
Inny interesujący wniosek dotyczy rozmieszczenia centrów sferolitów w polimerze. Jakkolwiek zarodki sferolitów powstają w stopionym polimerze w przypadkowych położeniach, to centra sferolitów są rozmieszczone w sposób przypadkowy jedynie wówczas, gdy krystalizacja nastąpiła z zarodków natychmiastowych. Jeżeli zarodkowanie jest rozciągnięte w czasie, w bliskim otoczeniu środka sferolitu liczba środków innych sferolitów ulega zmniejszeniu.

KRYSTALIZACJA W CIAŁACH O SKOŃCZONYCH WYMIARACH

W przypadku tworzenia się struktury sferolitycznej w pobliżu granicy materiału, obszar, w którym zarodkowanie sferolitów decyduje o prawdopodobieństwie zajęcia przez krystalizujący front dowolnie wybranego punktu, ulega zmianie. Szczegółowy opis krystalizacji sferolitycznej w płycie i w pasku cienkiej folii, dokonany na podstawie modelu probabilistycznego, zawierają publikacje [9]. W ciele nieskończonym dowolnie wybrany punkt A mogą osiągnąć w chwili t jedynie te spośród sferolitów zarodkowanych w czasie τ , które zostały zarodkowane na powłoce kulistej (lub obwodzie pierścienia w przypadku 2W), $\Delta V(\tau, t)$, o promieniu $r(\tau, t)$ opisanym równaniem (2) i szerokości $dr = G(t)dt$. W pasie lub płycie polimeru o skończonej grubości należy uwzględnić brak zarodkowania w części kuli lub koła poza granicą materiału, $F = 0$, i ewentualne dodatkowe zarodkowanie sferolitów na granicy materiału znajdującej się wewnątrz kuli (lub koła), $F = F_s$. Zatem dowolnie wybrany punkt A mogą osiągnąć w czasie t jedynie te sferolity spośród zarodkowanych w czasie τ , które zostały zarodkowane w części powłoki kulistej lub pierścienia leżących w obrębie płyty albo paska folii, $\Delta V(\tau, t) - \Delta S(\tau, t)$, oraz na części granicy polimeru zawartej w obrębie powłoki kulistej lub pierścienia, $\Delta L(\tau, t)$ (rys. 3). Konwersję wyraża się zatem zależnością:

$$\alpha(t, l_1, l_2) = 1 - \exp[-E(t, l_1, l_2)] \quad (7a)$$

$$\text{gdzie: } E(t, l_1, l_2) = E_\infty(t) + H(t, l_1) + H(t, l_2) \quad (7b)$$



Rys. 3. Otoczenie punktu A w pasku cienkiej folii szerokości $2h$; S i ΔS są częściami, odpowiednio, koła oraz pierścienia o promieniu $r(\tau, t)$, które znajdują się poza granicą materiału; L i ΔL są częściami granicy, odpowiednio, wewnątrz koła i pierścienia o promieniu $r(\tau, t)$

Fig. 3. The surrounding of point A located in a thin film strip $2h$ across; S and ΔS denote the portions of a circle and of a ring of radius $r(\tau, t)$, resp., located beyond the boundary of the material; L and ΔL are portions of the material boundary confined inside the circle and inside the ring of radius $r(\tau, t)$, resp.

$E_\infty(t)$ jest wyrażone zależnością (4), zaś funkcja $H(t, l)$ opisuje wpływ granicy znajdującej się w odległości l od wybranego punktu; jest ona równa zero w przypadku $r(0, t) < l$ a w przypadku $r(0, t) > l$ opisuje ją równanie:

$$H(t, l) = \int_0^{r^*} [F_s(\tau)L(\tau, t, l) - F(\tau)S(\tau, t, l)] d\tau \quad (7c)$$

gdzie: $r^*(t) = l$, L — powierzchnia (lub długość) granicy materiału wewnątrz kuli (lub koła) o promieniu $r(\tau, t)$, S — objętość tej kuli (lub powierzchnia koła) poza granicą materiału (por. rys. 3).

Rozważanie prawdopodobieństwa zajęcia punktu przez pojedynczy sferolit prowadzi do wyrażen opisujących szybkość konwersji i rozkład odległości punktów wewnętrznych sferolitów od ich środków; w wyrażeniach tych można wyróżnić składniki pochodzące od populacji sferolitów zarodkowanych wewnątrz polimeru i na jego granicach. W otrzymanych zależnościach występują odległości l_1 i l_2 od dowolnie wybranego punktu A do granic materiału. W celu uśrednienia należy je więc scałkować po odległości od granicy, np.

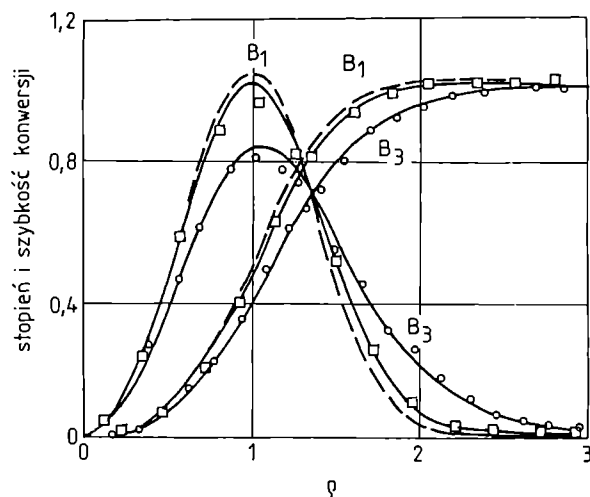
$$\alpha_{av} = h^{-1} \int_0^h \alpha(t, l, 2h - l) dl \quad (8)$$

gdzie: $2h$ — grubość płyty (lub szerokość pasa) polimeru.

Podobnie jak w przypadku krystalizacji w ciele nieskończonym, można przedstawić szybkość konwersji w funkcji zmiennej ρ , a rozkłady odległości w funkcji zmiennej γ , otrzymując zależności uniwersalne charak-

teryistyczne dla rodzaju procesu krystalizacji. Symbole t_h i r_s oznaczają wtedy połówkowy czas konwersji i wymiar średniego sferolitu w ciele nieskończonym. Pojawiają się w nich dodatkowe parametry: $h/R(t_h)$ oraz h/r_s , a gdy $F_s > 0$ również $R(t_h)/R(t_{hs})$ oraz r_s/r_{ss} , gdzie t_{hs} oznacza połówkowy czas konwersji, a r_{ss} — średni promień sferolitu w procesie krystalizacji na powierzchni.

Wpływ granic polimeru na konwersję stopionego polimeru w sferolity zaznacza się na odległości równej $R(t)$. Im cieńsza warstwa polimeru, tym wpływ ten jest intensywniejszy. Obecność granic materiału spowalnia konwersję (rys. 4). Dodatkowe zarodkowanie na grani-

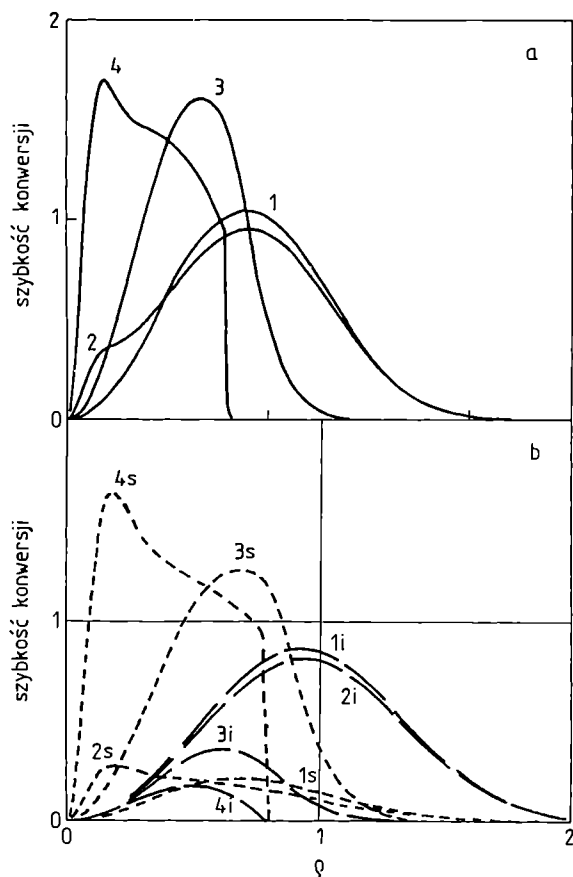


Rys. 4. Uśrednione wartości stopnia konwersji i szybkości konwersji w funkcji zmiennej $\rho = R(t)/R(t_h)$ w procesie krystalizacji w płycie z zarodków natychmiastowych, bez dodatkowego zarodkowania na powierzchniach płyty, w przypadku parametru $B = h/R(t_h)$ równego B_1 i B_3 ($B_1 > B_3$). Linią przerywaną zaznaczono odpowiednie zależności dotyczące krystalizacji w ciele o wymiarach nieskończonych; symbole oznaczają wyniki niezależnej symulacji komputerowej

Fig. 4. Averaged conversion degree and conversion rate against a variable $\rho = R(t)/R(t_h)$ for crystallization of a plane from instantaneous nuclei and with no additional nucleation at the surface of the plate; $B = h/R(t_h)$ equal to B_1 and B_3 ($B_1 > B_3$); dashed line refers to crystallization in an infinite body; symbols represent results of computer simulations based on an independent method

cach materiału nie tylko przyspiesza konwersję, lecz może zmienić kształt krzywej opisującej szybkość konwersji. Rysunek 5 przedstawia szybkość konwersji w płytach polimeru o różnej gęstości zarodkowania wewnątrz i na powierzchniach płyty, a rys. 6 ilustruje przekroje odpowiednich płyt.

Gdy wartości gęstości zarodkowania natychmiastowego wewnątrz płyty, D , i na jej powierzchniach, D_s , spełniają warunek: $D_s^{1/2} > 5 D^{1/3}$, na krzywej zależności szybkości konwersji od czasu pojawia się dodatkowe maksimum wynikające ze wzrostu sferolitów zarodko-

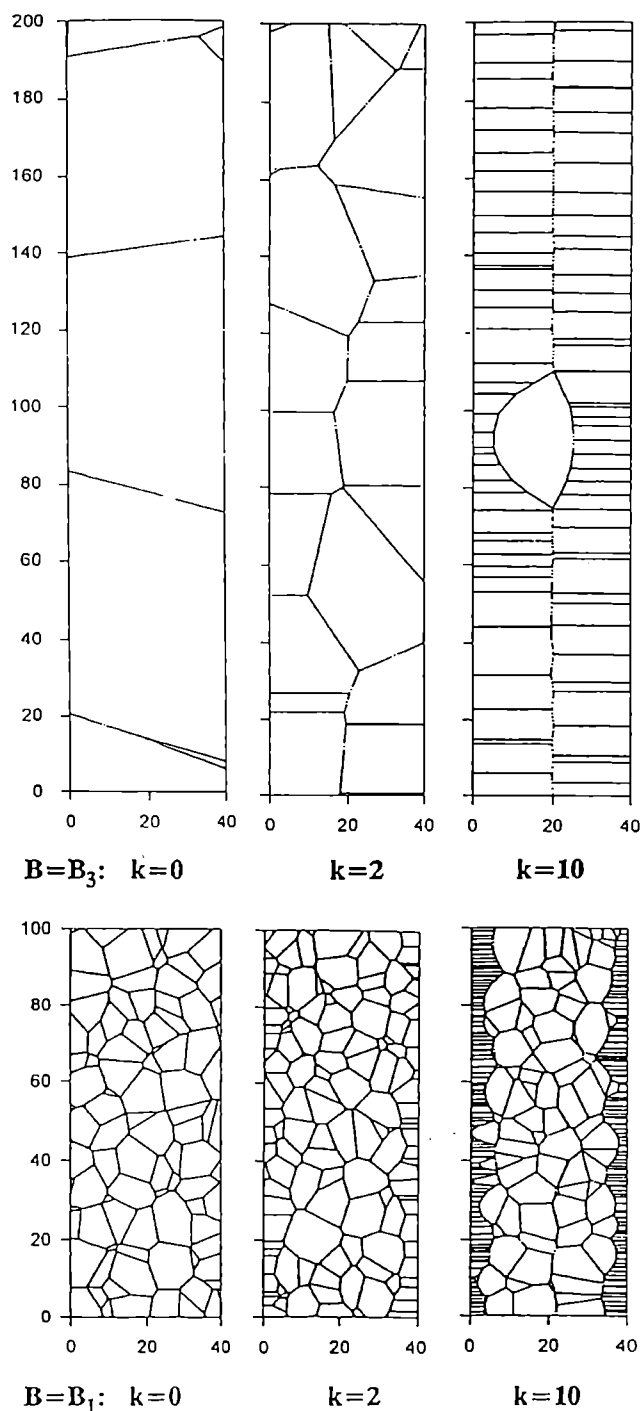


Rys. 5. Uśredniona szybkość konwersji w funkcji zmiennej $\rho = R(t)/R(t_n)$ w procesie krystalizacji w płycie z zarodków natychmiastowych, z dodatkowym zarodkowaniem na powierzchniach płyty, w przypadku różnych wartości parametrów $B = h/R(t_n)$ i $k = R(t_n)/R(t_{ns})$: 1 — B_1 , $k = 2$; 2 — B_1 , $k = 10$; 3 — B_3 , $k = 2$; 4 — B_3 , $k = 10$. a) Zależności summaryczne, b) składowe pochodzące od sferolitów zarodkowanych wewnątrz płyty (i) lub na powierzchniach płyty (s)

wanych na powierzchniach płyty. Obecność granic polimeru modyfikuje również strukturę sferolityczną i może wpływać na liczbę, a zatem i na średni wymiar sferolitów [9].

KRYSTALIZACJA W KOMPOZYTACH

Podczas krystalizacji w kompozytach polimerowych wzmocnianych włóknami na kinetykę krystalizacji wpływają dwa zjawiska: ograniczenie przez włókna przestrzeni dostępnej dla krystalizacji i dodatkowe zarodkowanie na powierzchni włókien. Cienką folię z róż-



Rys. 6. Przekroje płyt (jednostki wymiarów dowolne), w których sferolity skryształizowały z zarodków natychmiastowych, w przypadku różnych wartości parametrów B oraz k

Fig. 6. Plate cross-sections (arbitrary length units) in which spherulites were crystallized from instantaneous nuclei, various parameters B and k

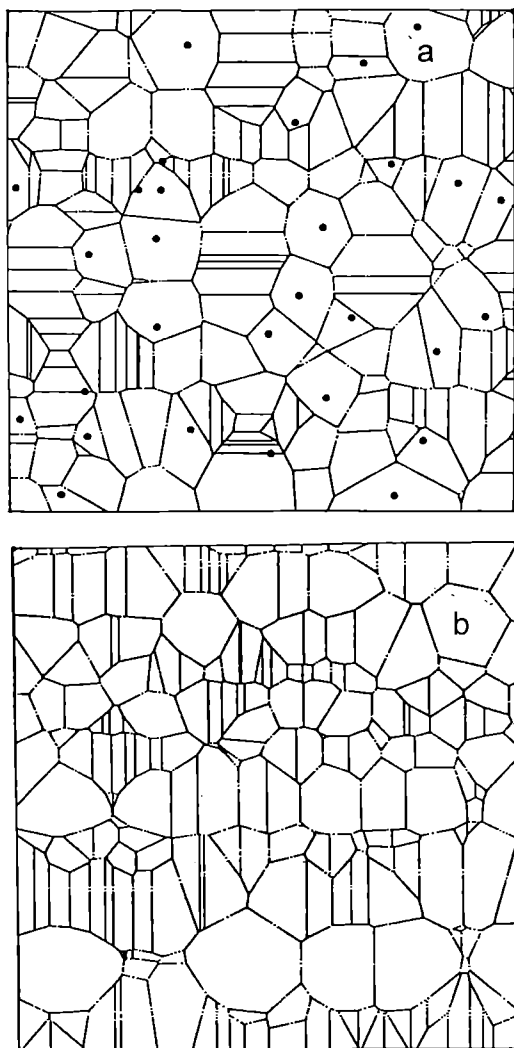
wnolegle ułożonymi włóknami można opisać jako złożoną z pasków polimeru z odpowiednim zarodkowaniem na brzegach. Inne podejście jest niezbędne w odniesieniu do krystalizacji w objętości, gdzie przypadkowo rozmieszczone w przestrzeni włókna, jakkolwiek stanowią przeszkodę we wzroście sferolitów, nie ha-

mują go całkowicie. Wpływ włókien na krystalizację sferolityczną został przedstawiony w publikacji [10].

Aby ocenić wpływ dodatkowego zarodkowania na krystalizację można w pierwszym przybliżeniu zaniedbać objętość włókien, traktując je jako linie, na których zachodzi zarodkowanie natychmiastowe z gęstością D_s . W najprostszym przypadku izotermicznej krystalizacji z zarodków natychmiastowych konwersja jest wyrażona zależnością:

$$\alpha = 1 - \exp[-4\pi D(Gt)^3/3]P_f \quad (9a)$$

gdzie: P_f — prawdopodobieństwo, że żaden sferolit spośród zarodkowanych na włóknach nie zajmie punktu A w czasie t .



Rys. 7. Przekroje przez struktury sferolityczne kompozytów powstałe w wyniku krystalizacji z natychmiastowym zarodkowaniem na włóknach: a) włókna w trzech prostopadłych kierunkach, punkty symbolizują włókna ułożone prostopadle do płaszczyzny przekroju; b) włókna ułożone w jednym kierunku, równoległe do płaszczyzny przekroju

Fig. 7. Spherulitic structure cross-sections in composites crystallized with instantaneous nucleation occurring on fibers: a — fibers aligned in three perpendicular directions; points indicate fibers normal to cross-section plane; b — fibers aligned in one direction parallel to cross-section plane

Prawdopodobieństwo P_f jest sumą prawdopodobieństw dwóch zdarzeń: a) żadne włókno nie znajdzie się wewnątrz kuli o promieniu Gt , b) żaden zarodek nie powstanie na włóknach obecnych wewnątrz tej kuli:

$$P_f = \exp[-\pi D_f(Gt)^2 - 0,5\pi D_f D_s^{-2}[(2GtD_s + 1) \cdot \exp(-2D_s Gt) - 1]] \quad (9b)$$

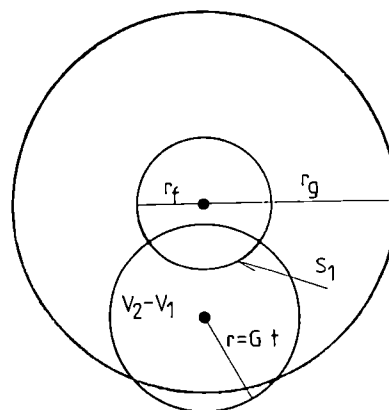
gdzie: D_f — długość włókien zawartych w jednostkowej objętości kompozytu.

Gdy $D_s \rightarrow \infty$ to $P_f \rightarrow \exp[-\pi D_f(Gt)^2]$, co wynika z faktu, że zarodkowane blisko siebie na włóknach sferolity tworzą formy cylindryczne.

Zarodkowanie na włóknach przyspiesza konwersję, co potwierdza symulacja komputerowa. Ułożenie włókien w przestrzeni jakkolwiek nie wpływa na konwersję, to prowadzi do powstawania zupełnie różnych struktur sferolitycznych. Ilustruje to rys. 7, który przedstawia fragmenty symulowanych komputerowo próbek polimerowych, gdzie zarodkowanie sferolitów zachodzi wyłącznie na włóknach.

Podójście stosowane do opisu krystalizacji w ograniczonych przestrzennie ciałach można zmodyfikować tak, aby opisywało krystalizację w otoczeniu włókna. Trudność stanowi tu uwzględnienie obecności większej liczby włókien, z założeniem, że są one rozmieszczone w polimerze w sposób przypadkowy. Częściowe rozwiązanie problemu stanowi obliczanie E w zależności od odległości od włókna, s ; zakłada się przy tym, że polimer stanowi cylindryczną warstwę grubości $r_s - r_f$ wokół włókna (rys. 8) o promieniu r_f . W celu obliczenia p_0 przyjmuje się wartość E^*V/V_2 , a następnie uśrednia się p_0 po objętości cylindrycznej warstwy. V stanowi objętość kuli o promieniu $r = Gt$, a V_2 objętość tej części kuli, która jest zawarta w rozważanym walcu. Prowadzi to do następującej zależności:

$$\alpha_{nv} = 1 - (r_s^2 - r_f^2)^{-1} \int_0^{r_s + r_f} (s + r_f) \exp[-[D(V_2 - V_1) + D_s S]V / V_2] ds \quad (10)$$

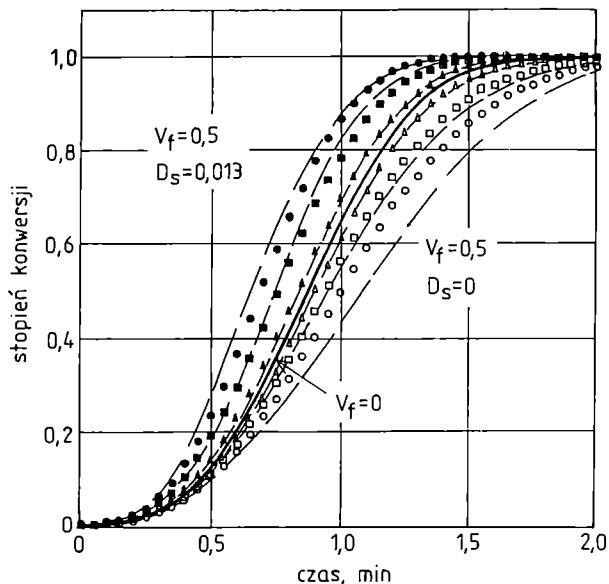


Rys. 8. Schemat włókna o promieniu r_f otoczonego cylindryczną warstwą polimeru (znaczenia pozostałych symboli w tekście)

Fig. 8. The scheme of a fiber having a radius r_f , surrounded by a cylindrical layer of polymer (other symbols explained in main text)

gdzie: D — gęstość zarodkowania na powierzchni włókna, S — powierzchnia włókna zawarta w kuli o objętości V , V_1 — objętość części tej kuli zawarta we włóknie.

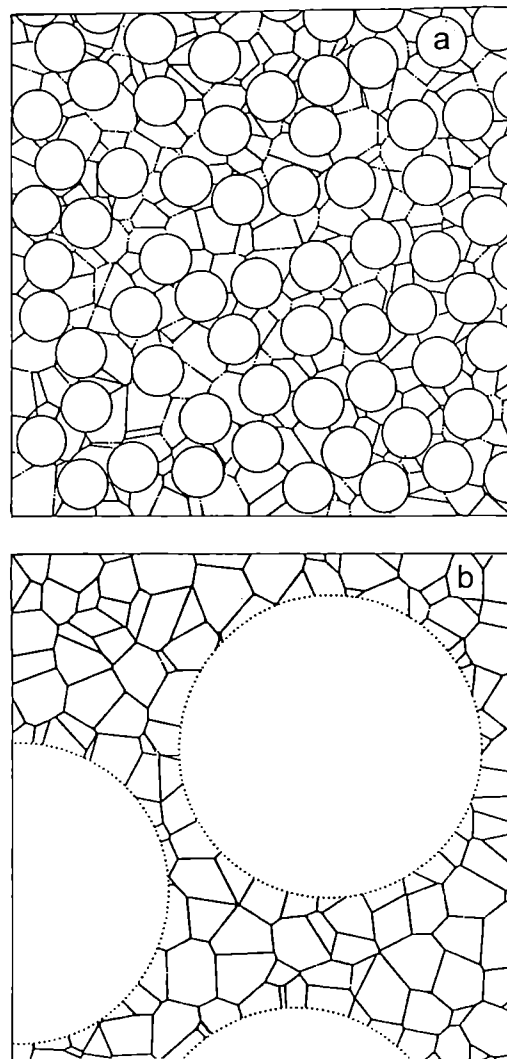
Tego rodzaju podejście umożliwia przewidywanie konwersji w pierwszej połowie krystalizacji, a ponadto można przewidywać też połówkowy czas konwersji. Rysunek 9 przedstawia porównanie stopnia konwersji wyznaczonego na podstawie zależności (10) i na drodze



Rys. 9. Stopień konwersji w przypadku polimeru bez włókien $V_f = 0$ (gruba ciągła linia) oraz kompozytów o zawartości włókien $V_f = 0,5$: na prawo włókna nie zarodkujące sferolitów ($D_s = 0$), na lewo włókna zarodkujące sferolity ($D_s = 0,013/\text{jedn. powierzchni}$); \blacktriangle i \triangle — $r_f = 5$, \blacksquare i \square — $r_f = 10$, \bullet i \circ — $r_f = 30$ jedn. długości; szybkość wzrostu sferolitów $G = 5$ jedn. długości/min, gęstość zarodkowania wewnątrz polimeru $D = 0,002/\text{jedn. objętości}$

Fig. 9. Conversion degrees for a neat specimen $V_f = 0$ (thick solid line) and for composites with fiber content $V_f = 0,5$; right-hand side — fibers which do not nucleate spherulites, $D_s = 0$; left-hand side fibers that nucleate spherulites ($D_s = 0,013/\text{unit area}$): $r_f = 5$ (\blacktriangle , \triangle), 10 (\blacksquare , \square), 30 length units (\bullet , \circ); spherulite growth rate, $G = 5$ length units/min; nucleation density inside polymer, $D = 0,002/\text{unit volume}$

symulacji komputerowej. Obecność włókien spowalnia konwersję; gdy ma miejsce dodatkowe zarodkowanie sferolitów na ich powierzchni, konwersja ulega przyspieszeniu. Zjawiska te nasilają się w miarę zwiększania zawartości włókien i wzrostu gęstości zarodkowania na ich powierzchniach. W warunkach jednakowej objętościowej zawartości włókien efekt jest silniejszy wówczas, gdy włókna mają mniejszy promień; jeżeli bowiem włókna są cieńsze, to obszary między nimi stają się mniejsze i wzrost sferolitów zarodkowanych wewnątrz polimeru jest silniej zaburzony. Przykłady symulowa-



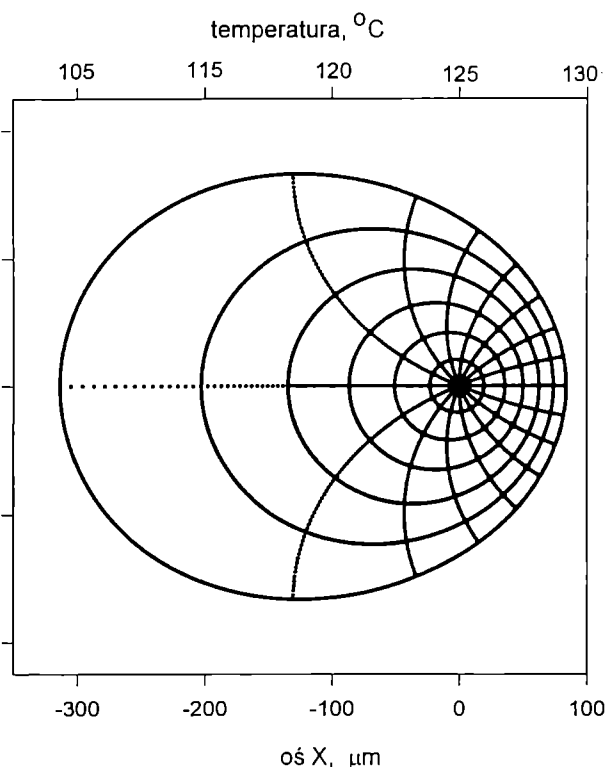
Rys. 10. Przykłady struktury sferolitycznej w kompozytach wzmocnionych włóknami zarodkującymi sferolity; $D_s = 0,013/\text{jedn. powierzchni}$, $D = 0,002/\text{jedn. objętości}$, $G = 5$ jedn. długości/min, $V_f = 0,5$; a) $r_f = 5$ jedn. długości, b) $r_f = 30$ jedn. długości

Fig. 10. Spherulitic structures in composites reinforced with fibers that nucleate the spherulites; $D_s = 0,013/\text{area unit}$, $D = 0,002/\text{length unit}$, $G = 5$ length units/min, $V_f = 0,5$; (a) $r_f = 5$ length units, (b) $r_f = 30$ length units

nych komputerowo struktur sferolitycznych w kompozytach o takiej samej objętościowej zawartości włókien, lecz o różnych promieniach, są przedstawione na rys. 10.

KRYSTALIZACJA W GRADIENTCIE TEMPERATURY

Zależność szybkości wzrostu sferolitów od temperatury prowadzi do niesferycznego kształtu sferolitów rosnących w warunkach występowania gradientu temperatury (rys. 11). W gradientcie temperatury wzrost sferolitów przestaje być radialny, jakkolwiek następuje prostopadle do frontu krystalizacji. Kierunki wzrostu



Rys. 11. Symulowany komputerowo kształt sferulitu PP-i produkcji firmy Polysciences w warunkach występowania gradientu temperatury 50 deg/mm. Zaznaczono kolejne położenia frontu krystalizacji w funkcji czasu, w odstępach jednonminutowych; linie wychodzące ze środka sferulitu wskazują kierunki wzrostu

Fig. 11. The computer-simulated shape of an i-PP Polysciences spherulite; temperature gradient, 50 K/mm; crystallization front positions marked at 1-min intervals; lines out-going from spherulite center indicate growth directions

ulegają zmianom — mają tendencję do zakrzywania się w stronę wyższej temperatury i ostatecznie stają się równoległe do gradientu temperatury [11]. Modelowanie krystalizacji PP-i w stałym gradientie temperatury zostało opisane w publikacji [12].

Probabilistyczny model opisujący kinetykę krystalizacji i uwzględniający zależność szybkości wzrostu od temperatury prowadzi do przedstawionej w równaniu (11) wartości E (gdy $x = x_0$), umożliwiającej opis konwersji w stałym, równoległym do osi X gradientie temperatury, gdy częstość natychmiastowego zarodkowania, D , i szybkość wzrostu sferulitów, są wyrażone jako zależne od współrzędnej przestrzennej, x :

$$E(x_0, t) = 2C \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} D(x) |x - x_0| \left\{ t^2 \left[\int_{x_0}^x G(x')^{-1} dx' \right]^{-2} - 1 \right\}^p dx \quad (11)$$

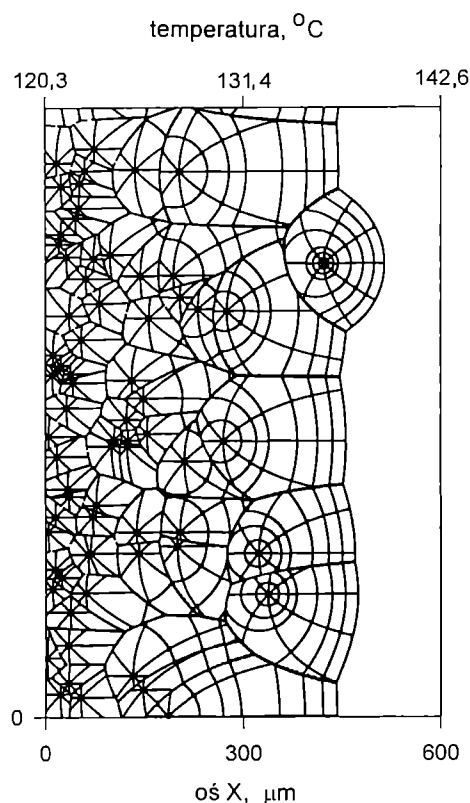
gdzie: $C = 1$, $p = 0,5$ oraz $C = \pi$, $p = 1$, odpowiednio, w przypadku dwu- i trójwymiarowej krystalizacji oraz x_{\min} i x_{\max} są określone odpowiednio przez zależności (12a) i (12b):

$$t = \int_{x_{\min}}^{x_0} G(x')^{-1} dx' \quad (12a)$$

$$t = \int_{x_0}^{x_{\max}} G(x')^{-1} dx' \quad (12b)$$

Model nie uwzględnia zakrzywania kierunków wzrostu sferulitów. Na ocenę błędu popełnianego przez założenie o radialnym kierunku wzrostu pozwoliła symulacja komputerowa krystalizacji PP-i. Wykorzystano równania (3) dotyczące zależności szybkości wzrostu sferulitów od temperatury ze stałymi K_x oraz g_0 wyznaczonymi doświadczalnie w przypadku II i III reżimu krystalizacji PP-i produkcji firmy Polysciences, ($M_w = 220\ 000$ i $M_n = 17\ 000$).

Symulacje krystalizacji sferulitycznej przeprowadzono posługując się dwoma różnymi modelami wzrostu sferulitów: modelem wzrostu radialnego i modelem wzrostu prostopadłego do frontu krystalizacji. Rysunek



Rys. 12. Symulowana komputerowo struktura sferulityczna folii PP-i firmy Polysciences w stałym gradientie temperatury 37 deg/mm. Zaznaczono kolejne położenia frontu krystalizacji w funkcji czasu w odstępach 4-minutowych w ciągu pierwszych 12 min, następnie co 12 min; linie wychodzące ze środków sferulitów wskazują kierunki wzrostu

Fig. 12. The computer-simulated spherulitic structure of an i-PP Polysciences film; a constant temperature gradient, 37 K/mm; crystallization front marked in 4-min intervals for first 12 min of crystallization and then in 12-min intervals; lines out-going from spherulite center indicate growth directions

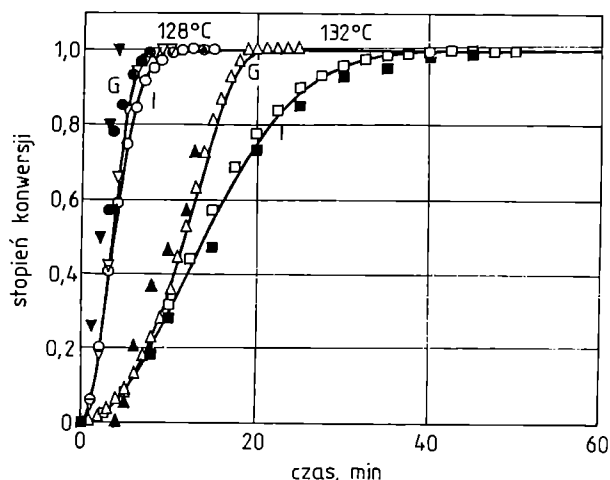
12 przedstawia fragment symulowanej komputerowo na podstawie tego drugiego modelu krystalizacji folii PP-*i* firmy Polysciences. Do obliczeń wykorzystano wyznaczoną doświadczalnie zależność gęstości zarodkowania tego polimeru od temperatury. Jakkolwiek wzrost wszystkich sferolitów rozpoczął się w tym samym czasie, to granice między nimi są krzywoliniowe, o zakrzywieniu zależnym od wzajemnego położenia centrów, temperatury i gradientu temperatury. Wzrost sferolitów zachodzi głównie w kierunku wyższej temperatury i prowadzi do uformowania się płaskiego frontu krystalizacji.

Model oparty na radialnym wzroście sferolitów prowadzi do nieco innych kształtów sferolitów i granic międzysferolitycznych. W symulowanych komputerowo dwuwymiarowych strukturach sferolitycznych PP-*i* różnice te stają się jednak widoczne dopiero w warunkach gradientu temperatury 100 deg/mm. Oba modele stosowane do symulacji komputerowej przewidują podobne położenia krystalizującego frontu i taki sam stopień konwersji stopionego polimeru w sferolity. Porównanie rezultatów symulowania komputerowego z wynikami doświadczalnymi badań krystalizacji PP-*i* w gra-

dience temperatury [11] pokazało, że model oparty na wzroście prostopadłym do frontu krystalizacji przewiduje prawidłowo formowanie się struktury sferolitycznej w warunkach stałości gradientu temperatury.

Stopień konwersji obliczony na podstawie modelu probabilistycznego jest zgodny z rezultatami otrzymanymi na drodze symulacji komputerowej i wynikami doświadczalnymi. Z obliczeń wynika, że w gradiencie temperatury konwersja dotycząca określonej izotermy jest szybsza niż podczas krystalizacji izotermicznej w odpowiedniej temperaturze, co ilustruje rys. 13. Jest to skutek udziału w konwersji sferolitów zarodkowanych w obszarze o niższej temperaturze. Przyspieszenie konwersji zwiększa się ze wzrostem temperatury krystalizacji oraz gradientu temperatury i zależy ponadto od intensywności zarodkowania sferolitów. Zjawisko to może zostać wyeliminowane w wyniku silnego zarodkowania sferolitów, prowadzącego do skrócenia czasu krystalizacji i uniemożliwiającego istotny udział w konwersji sferolitów zarodkowanych w obszarze o niższej temperaturze.

MODELOWANIE KRYSZALIZACJI W WYROBACH GRUBOŚCIENNYCH



Rys. 13. Stopień konwersji w folii PP-*i* firmy Polysciences grubości 11 μm w gradiencie temperatury 35 deg/mm dotyczący izoterm 128°C i 132°C oraz, dla porównania, w przypadku krystalizacji izotermicznej (I) w takiej samej temperaturze. Linie reprezentują przewidywania oparte na modelu probabilistycznym, punkty puste — wyniki niezależnej symulacji komputerowej opartej na modelu wzrostu prostopadłego do frontu krystalizacji, punkty zaczernione — wyniki doświadczalne

Fig. 13. The degree of conversion in an *i*-PP Polysciences film 11 μm thick; temperature gradient, 35 K/mm; isotherms 128 and 132°C; and, for comparison, in isothermal crystallizations I carried out at these temperatures. Lines indicate the probabilistic model-predicted relationships; empty symbols are results of computer simulations based on the model that assumes growth to occur normal to the growth front; filled symbols are experimental data

Modelowanie krystalizacji podczas wytwarzania wyrobów grubościennych wymaga znajomości zmiennego w czasie rozkładu temperatury w wyrobie podczas jego ochładzania ze stanu stopionego. Należy uwzględnić wydzielanie ciepła krystalizacji polimeru zależne od stopnia konwersji i stopnia krystaliczności sferolitów. Wydzielanie ciepła krystalizacji dodatkowo modyfikuje pole temperatury wewnątrz wyrobu, zatem wpływa na dalszą krystalizację polimeru. Podejście opisane w publikacjach [17, 19], polega na rozwiązywaniu równania przewodzenia ciepła, z uwzględnieniem procesu wydzielania ciepła zależnego od czasu, t , i współrzędnej przestrzennej, x , np. w przypadku płyty grubości $2d$ rozwiązania równania (13):

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - a^{-1} \frac{\partial T}{\partial t} = K^{-1} A(x, t) \quad (13)$$

gdzie: K — współczynnik przewodzenia ciepła; a — dyfuzyjność termiczna polimeru; $A(x, t)$ opisuje wydzielanie ciepła krystalizacji i jest równe iloczynowi lokalnej szybkości konwersji $da(t)/dt$ oraz ilości ciepła wydzielanego podczas skryształizowania jednostkowej objętości polimeru, ΔH , zależnej od chwilowej temperatury.

Założono, że na początku procesu chłodzenia temperatura stopionego polimeru wynosi T_0 . Zakłada się dalej, że powierzchnie płyty zostają gwałtownie schłodzone do temperatury T_c i że jest ona utrzymywana na tym poziomie. Rozwiązanie równania (13) stanowi suma dwóch funkcji: T_1 oraz T_2 ; T_1 opisuje ochładzanie płyty, a T_2 dodatkowy efekt termiczny wynikający z wydzielania ciepła w polimerze:

$$T_1(x, t) = T_c + 4(T_0 - T_c) \pi^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-1} \sin[(2n+1)\pi x/d] \cdot \exp\{-at[(2n+1)\pi/d]^2\} \quad (14a)$$

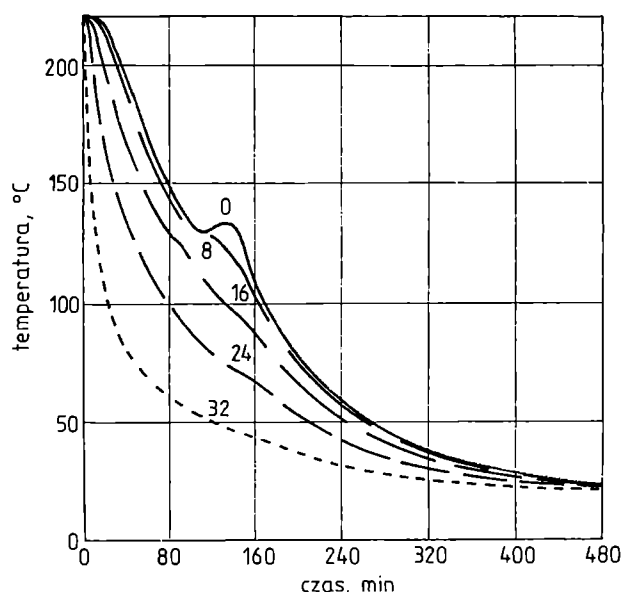
$$T_2(x, t) = 2a(Kd)^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \sin(n\pi x/d) \int_0^t \int_0^d \sin(n\pi x'/d) A(x, \tau) \exp\{-a(n\pi/d)^2(t-\tau)\} dx' d\tau \quad (14b)$$

W przypadku utrzymywania izotermicznych zewnętrznych warunków $T_1 = T_0$.

Modelowanie krystalizacji jest możliwe dzięki połączeniu wykorzystania równań (14) i metod numerycznych oraz wyników doświadczalnych badań procesu krystalizacji w zależności od temperatury i szybkości chłodzenia. W opisywanym przykładzie badania płyty z PP-i („Malen P F 401” firmy Orlen) założono, że zarodkowanie sferolitów ma charakter natychmiastowy i że przebiega na tyle intensywnie, iż na konwersję stopionego polimeru w sferolity wywiera wpływ lokalna temperatura i szybkość chłodzenia. Na podstawie badań metodą kalorymetrii różnicowej określono zależność temperatury początku krystalizacji, T_{on} , oraz gęstości zarodkowania, D , od szybkości chłodzenia v , oraz zależność ciepła wydzielanego podczas krystalizacji jednostkowej objętości polimeru od temperatury krystalizacji. Wykorzystano zależność szybkości wzrostu sferolitów od temperatury [równanie (3)], ze stałymi K_g i g_0 wyznaczonymi doświadczalnie w przypadku II i III reżimu krystalizacji. Zastosowano procedurę obliczeniową polegającą na obliczaniu na podstawie równania (14a) temperatury dotyczącej równo odległych od siebie wartości współrzędnej x_i po kolejnych krótkich przedziałach czasu, Δt , i na jednoczesnym wyznaczeniu średniej szybkości chłodzenia v , odnoszącej się do kolejnych wartości współrzędnej x . W miejscu, gdzie temperatura spada poniżej T_{on} , w warunkach lokalnej szybkości chłodzenia, v , np. w punkcie x_i , program wyznacza $d\alpha/dt$ z zależności (14b); D zależy przy tym od v a G od chwilowej temperatury $T(x_i)$. Umożliwia to obliczenie wartości funkcji $A(x_i, t)$, co pozwala na wyznaczenie nowego rozkładu temperatury $T(x)$, modyfikację rozkładu szybkości wzrostu G i obliczenie nowych wartości $d\alpha/dt$ dotyczących kolejnych x_i . Obliczenia prowadzi się do chwili, gdy temperatura wewnątrz płyty osiągnie wszędzie wartość T_k . Rezultatem obliczeń są funkcje opisujące zależności temperatury, szybkości konwersji i stopnia krystaliczności od czasu i położenia.

Podobne obliczenia przeprowadziliśmy również w odniesieniu do walca i rury, rozwiązując równanie przewodzenia ciepła wyrażone we współrzędnych biegunowych. W przypadku rury założono, że chłodzona jest jedynie jej zewnętrzna powierzchnia. W odniesieniu do rury, której grubość jest znacznie mniejsza od wewnętrznego promienia, otrzymano wyniki podobne do wyników obliczeń dla połowy płyty o dwukrotnie większej grubości [19].

Z obliczeń wynika, że wydzielanie ciepła krystalizacji podwyższa w istotny sposób temperaturę wewnątrz wyrobu. Rysunek 14 przedstawia zależność temperatu-



Rys. 14. Krzywe chłodzenia od temp. 220°C do 20°C rury z PP-i „Malen P F 401” (promień wewnętrzny 100 mm, promień zewnętrzny 140 mm) w różnej odległości od wewnętrznej powierzchni rury (podanej na rysunku w mm)

Fig. 14. Cooling curves from 220 to 20°C in an i-PP Malen P F 401 pipe (internal radius 100 mm; external radius 140 mm) at various distances (mm) from the internal surface of the pipe

ry od czasu w różnej odległości od wewnętrznej powierzchni rury z PP-i („Malen P F 401” firmy Orlen), chłodzonej ze stanu stopionego od temp. 220°C do 20°C. Wewnątrz rury krystalizacja polimeru powoduje wyraźny wzrost temperatury. Krystalizacja zachodzi tam w wysokiej temperaturze i jest znacznie opóźniona w czasie w stosunku do krystalizacji przy chłodzonej powierzchni. Wskazuje to na konieczność długotrwałego odbierania ciepła, nawet wtedy, gdy zewnętrzna powierzchnia rury jest już ochłodzona. Termiczny efekt wynikający z wydzielania ciepła krystalizacji jest tym silniejszy, im większa jest grubość wyrobu.

PODSUMOWANIE

Modelowanie jest narzędziem umożliwiającym lepsze poznanie i zrozumienie procesów powstawania struktury sferolitycznej w skomplikowanych warunkach krystalizacji. Pozwala ono na przewidywanie kinetyki krystalizacji i końcowej struktury powstającej w wyniku tego procesu w warunkach nieizotermicznych, w gradience temperatury i w obecności wzmacniających włókien. Modelowanie oparte na modelu probabilistycznym jest szczególnie istotne tam, gdzie symulacja komputerowa wymagałaby skomplikowanych i długotrwałych obliczeń, np. w przypadku trójwymiarowej krystalizacji w gradience temperatury.

Modelowanie krystalizacji przebiegającej podczas przemysłowych procesów przetwórczych umożliwia

przewidywanie kiedy i w jakiej temperaturze następuje krystalizacja polimeru wewnątrz wyrobu, a więc pozwala na korelację warunków przetwarzania z właściwościami wyrobu. Należy zauważyć, że krystalizacja wewnątrz wyrobów grubościennych nieuchronnie przebiega w wysokiej temperaturze, co niekorzystnie wpływa na właściwości wytrzymałościowe polimeru. W tej sytuacji istotny staje się dobór tworzywa pozwalający na ograniczenie niekorzystnych zjawisk, takich jak np. krystalizacja z regularnym sfałdowaniem łańcuchów.

Wydaje się, że modelowanie zarówno oparte na rozwiązaniach probabilistycznych, jak i polegające na symulacjach komputerowych, będzie coraz częściej stosowanym narzędziem umożliwiającym przewidywanie przebiegu krystalizacji, zatem i właściwości wyrobów z tworzyw sztucznych, w zależności od warunków występujących w procesach przetwórczych, np. podczas chłodzenia wyrobu. Ułatwi też optymalizację procesów przemysłowych pod względem doboru tworzywa oraz sposobu przetwarzania.

LITERATURA

- Hoffman J. D., Miller R.: *Polymer* 1997, **38**, 3151.
- Gałęski A.: w „Polypropylene” (red. Karger-Kocsis J.), Chapman and Hall, Londyn 1995, str. 116—139.
- Piórkowska E., Gałęski A.: *Polimery* 1994, **39**, 333 i 501.
- Evans U. R.: *Trans Faraday Soc.* 1945, **41**, 365.
- Avrami M.: *J. Chem. Phys.* 1939, **7**, 1103; 1940, **8**, 212; 1941, **9**, 177.
- Ozawa T.: *Polymer* 1971, **12**, 150.
- Gałęski A., Piórkowska E.: *J. Phys. Chem.* 1985, **89**, 4700.
- Piórkowska E.: *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 14007, 14016 i 14024.
- Piórkowska E.: *Coll. Polym. Sci.* 1997, **275**, 1035 i 1046.
- Piórkowska E.: *Macromol. Symp.*, zaakceptowane do druku.
- Pawlak A., Piórkowska E.: *Coll. Polym. Sci.*, zaakceptowane do druku.
- Piórkowska E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, wysłane do druku.
- Gałęski A.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1981, **19**, 721.
- Gałęski A., Piórkowska E.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1981, **19**, 731.
- Mehl N. A., Rebenfeld L.: *J. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys.* 1993, **31**, 1687.
- Charbon Ch., Swaminarayan S.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 644.
- Piórkowska E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 1015.
- De Carvalho B., Bretas R. E. S., Isayev A. I.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, **73**, 2003.
- Piórkowska E., Gałęski A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, przygotowane do druku.
- Clark E., Hoffman J. D.: *Macromolecules* 1984, **17**, 878.
- Gałęski A., Koenczoel L., Piórkowska E., Baer E.: *Nature* 1986, **325**, 40.

W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Wpływ promieniowania UV na strukturę i właściwości kolagenu
- Kompleksy metali przejściowych z zasadami Lewisa jako prekursorzy katalizatorów polimeryzacji olefin
- Cz. II. Postęp w komputerowym projektowaniu katalizatorów
 - Pomiar przewodnictwa elektrycznego w roztworach układów katalitycznych złożonych z kompleksów metalocenowych i różnych katalizatorów (aktywatorów) (*wersja angielska*)
 - Wpływ rodzaju układu katalitycznego cyrkonocen/aktywator na wydajność polimeryzacji i właściwości polietylenu (*wersja angielska*)
 - Niektóre aspekty kopolimeryzacji propylenu z etylenem wobec katalizatorów tytanowo-magnezowych i metalocenowych (*wersja angielska*)
 - Polimeryzacja metakrylanu metylu fotoinicjowana azydkami ksantonu oraz fluoranu
 - Wpływ temperatury wygrzewania i wzajemnego stosunku składników na stopień usieciowania mieszanin polietylenu wysokociśnieniowego z terpolimerem etylen/propylen/norbornen
 - Komputerowe modelowanie procesu formowania włókien ze stopionego polimeru krystalizującego.
- Cz. II. Zastosowanie modelu
 - Proces tworzenia emulsji i inne zmiany fizykochemicznej charakterystyki polidimetylosiloksanów (PDMS) pod wpływem kontaktu z układami modelowymi: tkankami gałki ocznej, surowicą krwi ludzkiej i kolagenem