

5.53 — tworzywa sztuczne,  
polimery

7.77 — termodynamika

**Andrzej Ziabicki**

**Leszek Jarecki**

**TEORIA NUKLEACJI  
W UKŁADACH GIĘTKICH ŁAŃCUCHÓW.  
MODEL WIELOŁAŃCUCHOWY**

8/1985

P. 269



**WARSZAWA 1985**

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji w lutym 1985 r.



56941



N a p r a w a c h   r ę k o p i s u

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 160 egz. Ark.wyd. 2 Ark.druk. 2,8

Oddano do drukarni w marcu 1985 r.

Nr zamówienia 162/85

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul. Śniadeckich 8



Andrzej Ziabicki  
Leszek Jarecki  
Pracownia Fizyki Polimerów  
IPPT PAN, Warszawa

TEORIA NUKLEACJI W UKŁADACH GIĘTKICH ŁAŃCUCHÓW.  
MODEL WIELOŁAŃCUCHOWY.

WSTĘP

Zarodkowanie krystalizacji w polimerach nie może być opisywane, ze względu na specyficzną budowę cząsteczek, klasycznym modelem zakładającym kulistość kształtu elementów kinetycznych biorących udział w procesie. Model ten został pierwotnie sformułowany dla opisu nukleacji w metalach, gazach szlachetnych i innych substancjach o podobnych cechach budowy elementów podlegających agregacji<sup>1-4</sup>. Prowadzi on do następującego wzoru na szybkość nukleacji stacjonarnej

$$j_{st} = \text{const } e^{-E_D/kT} e^{-\Delta F^*/kT}, \quad (1)$$

gdzie  $E_D$  jest energią aktywacji dyfuzji elementu kinetycznego,  $\Delta F^*$  energią swobodną utworzenia zarodka o wymiarach krytycznych.

Elementami kinetycznymi w polimerach są segmenty łańcuchów odbiegające kształtem od kulistych, często pałeczkowate. Cechą charakterystyczną jest struktura makrocząsteczkowa, gdzie

segmenty powiązane ze sobą kowalencyjnymi wiązaniami chemicznymi mają znacznie ograniczoną swobodę ruchów translacyjnych i rotacyjnych. Wynikający stąd efekt energetyczny w procesie nukleacji, głównie entropowy, wymaga przedyskutowania w kontekście agregacji polegającej na dołączaniu kolejnych segmentów do rosnącego agregatu.

Asymetria kształtu elementów kinetycznych oraz ich powiązanie w strukturę makrocząsteczek mogą odgrywać istotną rolę w nukleacji, szczególnie w warunkach orientacji molekularnej, indukowanej anizotropowymi polami naprężeń. Orientacja elementów kinetycznych stanowi istotny element kontrolujący kinetykę procesu oraz rozkład orientacji zarodków.

Rola asymetrii kształtu w procesie nukleacji była analizowana w ostatnich latach przez autorów niniejszej pracy<sup>5-7</sup>, wychodząc z zaproponowanego przez Ziabickiego<sup>5</sup> modelu nukleacji z elementów asymetrycznych, który nie dotyczy w ścisłym znaczeniu substancji polimerowych, lecz sztywnych elementów typu elipsoid, pałeczek itp., nie powiązanych w struktury makrocząsteczkowe. Teoria<sup>5-7</sup> dostarcza jednak szereg jakościowych wniosków na temat nukleacji, które mogą również stosować się do polimerów, szczególnie w stanie orientowanym, indukowanym przez anizotropowe pola naprężeń. Podstawowym założeniem modelu jest warunek zgodności orientacji agregatu i przyłączanego elementu kinetycznego, którego spełnienie z określoną tolerancją kątową jest konieczne do zajęcia reakcji przyłączenia. Prowadzi to do określenia rozkładu kąтового zarodków oraz rozkładu kąтового szybkości nukleacji.

Czynnikiem kontrolującym przebieg procesu jest energia swobodna przemiany, która w ujęciu modelu nukleacji elementów



asymetrycznych jest funkcją kąta orientacji. Energia swobodna utworzenia agregatu g-elementowego pod kątem  $\vartheta$  w polu orientującym zawiera człon entropowy pochodzący od rozkładu orientacji elementów kinetycznych,  $w(\vartheta)$ , i wyraża się następująco

$$\widetilde{\Delta F}_g(\vartheta) = \Delta F_g^{izo} - (g-1)kT \ln[\Omega w(\vartheta)], \quad (2)$$

gdzie  $\Delta F_g^{izo}$  jest energią swobodną agregacji w warunkach izotropowych (brak orientacji molekularnej),  $\Omega$  jest miarą przestrzeni kątowej orientacji elementów kinetycznych (dla pałeczek  $\Omega = 4\pi$ ),  $\vartheta$  - jest wektorem określającym orientację.

Teoria nukleacji elementów asymetrycznych prowadzi do następującego wyrażenia na kątowy rozkład szybkości nukleacji stacjonarnej w układzie zorientowanym

$$\frac{dj_{st}}{d\vartheta} = \text{const.} \cdot e^{-E_D/kT} c^2 w^2(\vartheta) e^{-\widetilde{\Delta F}^*(\vartheta)/kT}, \quad (3)$$

gdzie  $\widetilde{\Delta F}^*(\vartheta)$  jest energią tworzenia agregatu o wymiarach krytycznych pod kątem  $\vartheta$ ,  $c$  - stężenie elementów pojedynczych.

W przypadku izotropowym,  $w(\vartheta) = 1/\Omega$ , wyrażenie (3) opisujące kinetykę nukleacji przechodzi we wzór izotropowy teorii klasycznej. Znaczy to, że efekty asymetrii elementów kinetycznych są kompensowane ich izotropowym rozkładem orientacji.

Brakuje nadal rozszerzenia modelu nukleacji dla przejść fazowych w polimerach, który byłby adekwatny do budowy cząsteczkowej i wynikającej stąd specyficznej natury tych substancji.

Próba takiego rozszerzenia podjęta jest w niniejszej pracy i dotyczy nukleacji wielołańcuchowej, gdzie kolejne, przyłączane do zarodka elementy kinetyczne należą do różnych łańcuchów. Nukleacja wielołańcuchowa jako model procesu stanowi opis asymptotyczny. Wobec istniejących poglądów na temat morfologii kryształów w polimerach, popartych bogatym materiałem doświadczalnym, przebieg procesu jest bardziej złożony. Występują tu konkurujące ze sobą mechanizmy fałdowania łańcucha oraz tworzenia struktury wielołańcuchowej. Przewaga jednego lub drugiego mechanizmu może zależeć od warunków w jakich przebiega proces, to znaczy od naprężenia, stężenia polimeru. Tym niemniej, w celu zrozumienia mechanizmów oraz roli czynników kontrolujących przebieg procesu, dyskutowany będzie w tej pracy izolowany mechanizm nukleacji wielołańcuchowej. Specyfika systemu polimerowego, wynikająca z dwupoziomowej statystyki typu makrocząsteczka-układ makrocząsteczek, wymaga detalicznej analizy przebiegu nukleacji, co na gruncie określonego modelu pozwoli sformułować wyrażenia opisujące kinetykę procesu oraz siły termodynamiczne rządzące nukleacją.

#### ZAŁOŻENIA MODELOWE

Model nukleacji wielołańcuchowej zakłada, że kolejne elementy kinetyczne przyłączane do rosnącego agregatu pochodzą z różnych makrocząsteczek łańcuchowych. Pozostaje również w mocy założenie teorii nukleacji cząsteczek asymetrycznych<sup>5-7</sup> o zgodności orientacji reagujących elementów, gdzie jako kryterium zgodności orientacji wprowadzono pojęcie kąta tolerancji,  $\Delta$ . Zgodność orientacji w zakresie pewnego kąta tolerancji

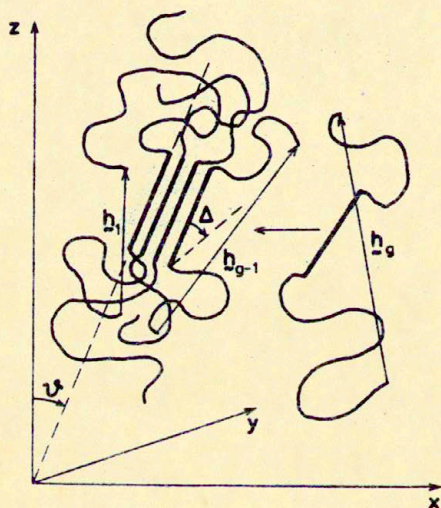


$\Delta$  jest warunkiem koniecznym dla zajścia reakcji addycji.

Zakłada się również, że w procesie nukleacji wzrost agregatów następuje na drodze przyłączania pojedynczych elementów kinetycznych kolejno jeden po drugim. Podstawowym procesem jest więc reakcja addycji-dysocjacji zachodząca pomiędzy agregatem a pojedynczymi elementami kinetycznymi, które w systemach polimerowych są segmentami statystycznymi makrocząsteczek łańcuchowych. Jest to również jedno z podstawowych założeń teorii klasycznej. Znaczenie reakcji pomiędzy agregatami jest według tego założenia pomijalne.

Kolejne makrocząsteczki łańcuchowe przyłączane do agregatu są statystycznymi podukładami elementów kinetycznych, sparametryzowanymi wektorami odległości końców,  $\underline{h}$ . Wynikające stąd zróżnicowanie energii swobodnej przyłączanych elementów w modelu nukleacji wielołańcuchowej musi prowadzić do odpowiednich modyfikacji kinetyki procesu oraz charakterystyk termodynamicznych takich, jak energia swobodna przemiany i temperatura krytyczna.

Elementarnym aktem procesu wielołańcuchowego jest przyłączenie dowolnego elementu kinetycznego pochodzącego z makrocząsteczki łańcuchowej do agregatu wiążącego pewną liczbę łańcuchów. Przykładowo, agregat  $g-1$  elementowy, wiążący  $g-1$  łańcuchów o wektorach odległości końców  $\underline{h}_1, \underline{h}_2, \dots, \underline{h}_{g-1}$  przyłącza w wyniku reakcji addycji kolejny element należący do łańcucha o wektorze  $\underline{h}_g$  tworząc agregat  $g$ -elementowy (Rys.1). Orientację agregatu w ustalonym układzie odniesienia określa kąt  $\xi$  zapisany w postaci wektora, którego składowymi są trzy kąty Eulera, bądź też (w przypadku pałeczek) dwa kąty sferyczne.



Rys. 1. Schemat agregacji wielołańcuchowej. Segment statystyczny łańcucha  $h_g$  przyłączony do agregatu  $g-1$  łańcuchowego, zorientowanego pod kątem  $\theta$ .  $\Delta$  kreśla kąt tolerancji dezorientacji.



W celu sformułowania równań kinetyki procesu zdefiniowane będą na początku gęstości rozkładów  $g$ -elementowych agregatów wielołańcuchowych (wiązących  $g$  łańcuchów polimeru) w przestrzeni będącej iloczynem kartezjańskim przestrzeni kątów orientacji,  $\Omega$  ( $\underline{\xi} \in \Omega$ ) oraz  $l$  przestrzeni kartezjańskich wektorów odległości końców łańcucha,  $\mathbb{R}^3$  ( $\underline{h} \in \mathbb{R}^3$ ), odpowiadających  $l$  dowolnie wybranym łańcuchom spośród włączonych do agregatu, gdzie  $1 \leq g$ . Oznaczając przez  $d^{l+1}n_g(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_l)$  liczbę agregatów  $g$ -elementowych o orientacji  $\underline{\xi}$  i wyspecyfikowanych  $l$  wektorach  $\underline{h}_1, \dots, \underline{h}_l$  ( $1 \leq g$ ) w elemencie różniczkowym przestrzeni iloczynowej  $d\underline{\xi}d\underline{h}_1 \dots d\underline{h}_l$ , gęstość agregatów  $g$ -elementowych o wyspecyfikowanych wektorach  $\underline{h}_1, \dots, \underline{h}_l$  i orientacji  $\underline{\xi}$  wyraża się następująco

$$e_g^{(l+1)}(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_l) = \frac{d^{l+1}n_g(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_l)}{d\underline{\xi}d\underline{h}_1 \dots d\underline{h}_l} \quad (4)$$

Tak zdefiniowana gęstość rozkładu spełnia następujący warunek całkowy

$$\int e_g^{(l+1)}(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_{l-1}, \underline{h}_l) d\underline{h}_l = e_g^{(l)}(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_{l-1}) \quad (5)$$

Wszystkie wprowadzane tutaj wielkości dotyczą jednostki objętości układu.

Analogicznie wprowadzić można pojęcie gęstości strumienia agregacji w przestrzeni będącej iloczynem kartezjańskim  $l+1$  przestrzeni:

$$\frac{d^{1+1}j_g(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_1)}{d\underline{\xi}d\underline{h}_1 \dots d\underline{h}_1},$$

która spełnia analogiczny związek całkowy

$$\int \frac{d^{1+1}j_g(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_{l-1}, \underline{h}_1)}{d\underline{\xi}d\underline{h}_1 \dots d\underline{h}_1} d\underline{h}_1 = \frac{d^1j_g(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_{l-1})}{d\underline{\xi}d\underline{h}_1 \dots d\underline{h}_{l-1}} \quad (6)$$

Podstawowym układem równań opisujących kinetykę agregacji według modelu wielołańcuchowego jest następujący układ równań mający charakter równań kinetycznych reakcji addycji-dysocjacji, kontrolowanych przez odpowiednie stałe szybkości  $k_{1-1}^+$ ,  $k_1^-$

$$\begin{aligned} \frac{d^3j_2(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \underline{h}_2)}{d\underline{\xi}d\underline{h}_1d\underline{h}_2} &= k_1^+(\underline{h}_1, \underline{h}_2) \frac{q_1^{(2)}(\underline{\xi}, \underline{h}_1)}{(n_0 + \sum_{i=1}^{\infty} n_i)^2} \int_{\Delta(\underline{\xi})} q_1^{(2)}(\underline{\xi}, \underline{h}_2) d\underline{\xi} - \\ &- k_2^-(\underline{h}_1, \underline{h}_2) \frac{q_2^{(3)}(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \underline{h}_2)}{n_0 + \sum_{i=1}^{\infty} n_i}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^4j_3(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \underline{h}_2, \underline{h}_3)}{d\underline{\xi}d\underline{h}_1d\underline{h}_2d\underline{h}_3} &= k_2^+(\underline{h}_3) \frac{q_2^{(3)}(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \underline{h}_2)}{(n_0 + \sum_{i=1}^{\infty} n_i)^2} \int_{\Delta(\underline{\xi})} q_1^{(2)}(\underline{\xi}, \underline{h}_3) d\underline{\xi} - \\ &- k_3^-(\underline{h}_3) \frac{q_3^{(4)}(\underline{\xi}, \underline{h}_1, \underline{h}_2, \underline{h}_3)}{n_0 + \sum_{i=1}^{\infty} n_i}, \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 & \vdots \\
 & \vdots \\
 & \vdots \\
 & \frac{d\xi^{g+1} j_g(\xi, h_1, \dots, h_g)}{d\xi dh_1 \dots dh_g} = k_{g-1}^+(h_g) \frac{q_{g-1}^{(g)}(\xi, h_1, \dots, h_{g-1})}{(n_0 + \sum_{i=1}^g n_i)^2} \times \\
 & \times \int_{\Delta(\xi)} q_1^{(2)}(\xi, h_g) d\xi - k_g^-(h_g) \frac{q_g^{(g+1)}(\xi, h_1, \dots, h_g)}{n_0 + \sum_{i=1}^g n_i} \quad (7)
 \end{aligned}$$

Powyższe równania kinetyki agregacji proponowane dla modelu wielołańcuchowego są rozszerzeniem równań zaproponowanych dla nukleacji w układach sztywnych elementów asymetrycznych<sup>5-7</sup>. Pojawiają się tutaj dodatkowo zależności stałych kinetycznych reakcji addycji i dysocjacji od odległości końców łańcucha, do którego należy pojedynczy element kinetyczny biorący udział w procesie. Zakłada się, że stałe te dla agregatów dwuelementowych powinny zależeć od odległości końców obydwu łańcuchów biorących udział w tworzeniu lub rozpadzie takich agregatów. Stałe szybkości dla agregatów trójelementowych i większych, według założeń proponowanego modelu, zależą tylko od odległości końców ostatniego przyłączanego lub odłączanego łańcucha. Wprowadzenie tego założenia wiąże się bezpośrednio z zależnością energii swobodnej łańcucha, jako podukładu statystycznego, od odległości jego końców.

Gęstości strumieni agregacji określone układem równań (7) są zdefiniowane w różnych przestrzeniach i różnią się wymiarami. Zróżnicowanie wymiarów wprowadzanych wielkości (rozkłady

agregatów, strumienie) będzie w dalszej części pracy zredukowane poprzez odpowiednie całkowanie układu równań (7) stronami i wykorzystanie własności, jakie spełniają te wielkości (por. zależności (5) i (6)).

Pierwsze równanie w układzie (7) opisuje kinetykę tworzenia agregatów dwuelementowych z łańcuchów o wektorach odległości końców  $\underline{h}_1$ ,  $\underline{h}_2$ , zorientowanych pod kątem  $\vartheta$ . W reakcji z określonym elementem pojedynczym pierwszego łańcucha ( $\underline{h}_1$ ) w tworzeniu takiego agregatu mogą brać udział tylko te asymetryczne elementy drugiego łańcucha ( $\underline{h}_2$ ), których kąt orientacji w stosunku do pierwszego elementu nie wychodzi poza kąt tolerancji  $\Delta(\vartheta)$ . Koncentracja takich korzystnie zorientowanych elementów pojedynczych określona jest przez  $\int_{\Delta(\vartheta)} \rho_1^{(2)}(\vartheta, \underline{h}_2) d\vartheta$ , która ma charakter warunku sterycznego i występuje w pierwszym członie prawej strony tego równania. Drugi człon dotyczący rozpadu jest kontrolowany jedynie przez stałą szybkości dysocjacji,  $k_2^-$  i nie zawiera żadnych warunków sterycznych. Podobny charakter mają człony addycji i rozpadu pozostałych równań układu (7).

Należy zaznaczyć, że gęstości strumieni agregacji określone równaniami (7) zostały znormalizowane na jeden element kinetyczny w układzie, gdzie zostały wzięte pod uwagę wszystkie elementy kinetyczne, tj. pojedyncze elementy kinetyczne (segmenty statystyczne łańcuchów), których liczba wynosi  $n_1$ , cząsteczki rozpuszczalnika ( $n_0$ ) i agregaty różnych wielkości ( $\sum_2^{\infty} n_1$ ).

Kątowy rozkład pojedynczych elementów kinetycznych, uwzględniony w proponowanym modelu nukleacji, jest funkcją stanu naprężeń w próbce polimeru. W ujęciu tego modelu stan

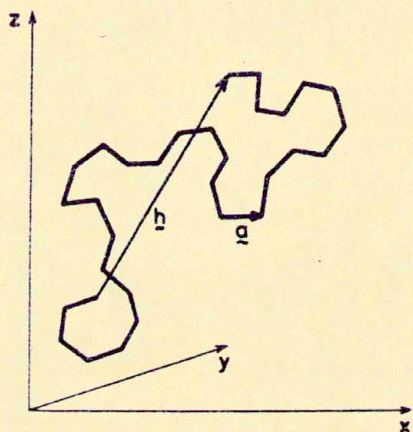


orientacji segmentów makrocząsteczek łańcuchowych będzie jednoznacznie określony przez rozkład wektorów odległości końców łańcuchów, oraz kątowy rozkład segmentów statystycznych w każdym łańcuchu. Segmenty statystyczne będą w tym ujęciu modelowym traktowane jako pojedyncze elementy kinetyczne procesu agregacji.

Rozkład odległości końców makrocząsteczek łańcuchowych w układzie izotropowym bez naprężeń zewnętrznych określony jest w przybliżeniu funkcją gaussowską, lub dokładniej rozkładem wyrażonym przez odwrotną funkcję langevinowską<sup>8,9</sup>. Przypadek izotropowy jest z punktu widzenia niniejszej pracy mniej interesujący. Zasadniczym celem jest rozpatrzenie nukleacji w warunkach anizotropowych, gdzie zewnętrzne pola sił wywołują anizotropię rozkładu wektorów odległości końców makrocząsteczek łańcuchowych, a w konsekwencji również segmentów statystycznych. Teoretyczna analiza naprężenia i wywoływanej tym naprężeniem orientacji segmentów była przeprowadzona w przypadku pół osiowo symetrycznych w pracy<sup>10</sup>. Dla celów niniejszej pracy przyjęte będzie, że rozkład odległości końców makrocząsteczek łańcuchowych opisany jest pewną funkcją rozkładu  $W(\underline{h})$ , w ogólnym przypadku anizotropową, bez wnikania w postać tej funkcji.

Kątowy, znormalizowany rozkład segmentów statystycznych w łańcuchu o zadanym wektorze odległości końców  $\underline{h}$ , wyrażony w zewnętrznym układzie odniesienia (Rys.2), może być przedstawiony w następującej postaci<sup>8</sup>

$$w(\underline{a}; \underline{h}) = \frac{1}{2} \frac{L^*(h/Na)}{\text{sh } L^*(h/Na)} \exp[L^*(h/Na) \underline{h} \cdot \underline{a} / ha] \quad (8)$$



Rys.2. Orientacja segmentu statystycznego reprezentowanego przez wektor  $\underline{a}$  w łańcuchu o wektorze odległości końców  $\underline{h}$ .



gdzie  $\underline{a}$  jest wektorem o długości segmentu statystycznego skierowanym wzdłuż segmentu,  $L^*(h/N\lambda)$  jest odwrotną funkcją Langevina,  $N$  określa liczbę segmentów statystycznych w jednym łańcuchu,  $\underline{h}$  odgrywa rolę parametru we wzorze (8). Zakłada się stałą długość wszystkich makrocząsteczek łańcuchowych w układzie. Zależność rozkładu (8) od orientacji wiąże się z występowaniem iloczynu skalarnego  $\underline{h} \cdot \underline{a}$ .

Gęstości rozkładu kąтового pojedynczych elementów kinetycznych  $q_1^{(2)}(\underline{\theta}, \underline{h})$  występujące w układzie równań kinetyki agregacji wielołańcuchowej (7), można wyrazić poprzez rozkład wektorów odległości końców,  $W(\underline{h})$  oraz rozkład kątowy segmentów  $w(\underline{\theta}; \underline{h})$  w łańcuchu o zadanym wektorze  $\underline{h}$ . Kąt  $\underline{\theta}$  jest jednoznacznie określony przez wektor  $\underline{a}$  we wzorze (8). Wobec tego, przyjmując, że obydwa rozkłady  $W(\underline{h})$  oraz  $w(\underline{\theta}; \underline{h})$  są znormalizowane do jedności

$$q_1^{(2)}(\underline{\theta}, \underline{h}) = n_1 w(\underline{\theta}; \underline{h}) W(\underline{h}) \quad (9)$$

Korzystając ze wzoru (9) całki występujące w układzie równań (7) można wyrazić następująco

$$\frac{1}{n_0 + \sum_1 n_1} \int_{\Delta(\underline{\theta})} q_1^{(2)}(\underline{\theta}, \underline{h}) d\underline{\theta} = c W(\underline{h}) \int_{\Delta(\underline{\theta})} w(\underline{\theta}; \underline{h}) d\underline{\theta}, \quad (10)$$

gdzie  $c = n_1 / (n_0 + \sum_1 n_1)$  jest stężeniem molowym segmentów statystycznych w układzie. W klasycznych modelach nukleacji zakładano  $c = 1$ , co może być dobrym przybliżeniem jedynie

w stopach polimerów na początku procesu przemiany fazowej.

Model wymaga również sformułowania praw zachowania dla liczby powstających agregatów wielołańcuchowych. Prawa zachowania w opracowaniu dotyczącym nukleacji w układzie sztywnych elementów pojedynczych, poddanych działaniu zewnętrznych sił orientujących, stanowią obszerne zagadnienie prowadzące bezpośrednio do równań dyfuzji rotacyjnej zachodzącej w warunkach agregacji<sup>11</sup>. Jeden z podstawowych wniosków opracowania<sup>11</sup> dotyczy warunku stacjonarności procesu nukleacji, związanego bezpośrednio ze stacjonarnością rozkładu kąтового pojedynczych elementów kinetycznych.

Przyjmując ten warunek dla modelu nukleacji wielołańcuchowej zakładamy, że szybkość nukleacji jest na tyle wolna w porównaniu do szybkości dyfuzji rotacyjnej pojedynczych elementów kinetycznych, że można założyć stacjonarność procesu nukleacji<sup>11</sup>. Zakłada się ponadto, że dyfuzja rotacyjna agregatów jest do pominięcia w porównaniu z dyfuzją rotacyjną segmentów statystycznych łańcuchów polimeru.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Układ równań (7) opisujących kinetykę agregacji wielołańcuchowej można uprościć poprzez podzielenie stronami każdego  $i$ -tego równania tego układu przez stałą szybkości dysocjacji  $k_1^-(\underline{h}_1)$ , a następnie scałkowanie stronami po pełnych zakresach wektorów odległości końców wszystkich makrocząsteczek występujących w agregacie, tj.  $\underline{h}_1, \dots, \underline{h}_1$ .

W równaniach tych pojawiają się stosunki stałych szybkości, które w warunkach zbliżonych do równowagi można



w przybliżeniu wyrazić następującym wzorem

$$\frac{k_{i-1}^+(\underline{h}_1)}{k_1^-(\underline{h}_1)} = \exp[-(\delta\mu_1^0 + \delta f_{\text{konf}}(\underline{h}_1))/kT] \quad (11a)$$

dla  $i \geq 3$ , oraz

$$\frac{k_1^+(\underline{h}_1, \underline{h}_2)}{k_2^-(\underline{h}_1, \underline{h}_2)} = \exp[-(\delta\mu_2^0 + \delta f_{\text{konf}}(\underline{h}_1) + \delta f_{\text{konf}}(\underline{h}_2))/kT]. \quad (11b)$$

$\delta\mu_1^0$  określa zmianę potencjału chemicznego odpowiadającą przyłączeniu izolowanego  $i$ -tego pojedynczego elementu do agregatu  $i-1$  elementowego, a  $\delta f_{\text{konf}}(\underline{h}_1)$  jest zmianą swobodnej energii konformacyjnej łańcucha towarzyszącej przyłączeniu tego elementu. Jak widać ze wzorów (11a,b) stosunki stałych szybkości mogą zależeć od wektorów  $\underline{h}$ , a nie tylko od ich modułów. Wynika to z zależności zmiany energii konformacyjnej makrocząsteczki,  $\delta f_{\text{konf}}$ , od orientacji wektora  $\underline{h}$  w stosunku do agregatu.

Układ równań kinetyki agregacji wielołańcuchowej, po scałkowaniu stronami i wykorzystaniu własności (2) funkcji rozkładu  $q_g^{(i)}(\underline{g}, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_{i-1})$  oraz wzorów (10, 11a, b), przyjmuje następującą postać

$$\iint \frac{d^3 j_2(\underline{g}, \underline{h}_1, \underline{h}_2)}{d\underline{g} d\underline{h}_1 d\underline{h}_2} \frac{d\underline{h}_1 d\underline{h}_2}{k_2^-(\underline{h}_1, \underline{h}_2)} =$$

$$= c e^{-\delta\mu_2^0/kT} S(\underline{g}) \int w(\underline{g}; \underline{h}) w(\underline{h}) e^{-\delta f_{\text{konf}}(\underline{h})/kT} d\underline{h} - \frac{q_2(\underline{g})}{n_0 + \sum_1 n_1}$$

$$\int \frac{d^2 j_3(\underline{\theta}, \underline{h}_3)}{d\theta d\mathbf{h}_3} \frac{d\underline{h}_3}{k_3^-(\underline{h}_3)} = e^{-\delta\mu_3^0/kT} S(\underline{\theta}) \frac{q_2(\underline{\theta})}{n_0 + \sum_1 n_1} - \frac{q_3(\underline{\theta})}{n_0 + \sum_1 n_1}$$

(12)

$$\int \frac{d^2 j_g(\underline{\theta}, \underline{h}_g)}{d\theta d\mathbf{h}_g} \frac{d\underline{h}_g}{k_g^-(\underline{h}_g)} = e^{-\delta\mu_g^0/kT} S(\underline{\theta}) \frac{q_{g-1}(\underline{\theta})}{n_0 + \sum_1 n_1} - \frac{q_g(\underline{\theta})}{n_0 + \sum_1 n_1}$$

Następująca suma,  $\Delta\mu_g^0 = \sum_2^g \delta\mu_1^0$  jest potencjałem chemicznym utworzenia agregatu g-elementowego z izolowanych pojedynczych elementów kinetycznych odpowiadających segmentom statystycznym. Funkcja kąta orientacji,  $S(\underline{\theta})$  ma charakter probabilistyczny i wyraża się następującym wzorem

$$S(\underline{\theta}) = c \int_{\Delta(\underline{\theta})} d\underline{\theta} \int_{\mathbb{R}^3} w(\underline{\theta}; \underline{h}) W(\underline{h}) e^{-\delta f_{\text{konf}}(\underline{h})/kT} d\underline{h} \quad (13)$$

W opracowaniach nukleacji<sup>6,7</sup> w układach orientowanych sztywnych elementów kinetycznych przyjmowane było rozwinięcie całki kątowej po obszarze kąta tolerancji, które w wypadku wzoru (13) prowadzi do następującej postaci przybliżonej, uwzględniającej pierwszy wyraz

$$S(\underline{\theta}) \cong c \Delta \int_{\mathbb{R}^3} w(\underline{\theta}; \underline{h}) W(\underline{h}) e^{-\delta f_{\text{konf}}(\underline{h})/kT} d\underline{h} \quad (14)$$



W układzie równań (12) występują również kątowe rozkłady agregatów g-elementowych  $q_g(\xi)$ , które pojawiły się w wyniku całkowania po wszystkich wektorach odległości końców łańcuchów przyłączonych do agregatu

$$q_g(\xi) = \int \dots \int q_g^{(g+1)}(\xi, \underline{h}_1, \dots, \underline{h}_g) d\underline{h}_1 \dots d\underline{h}_g \quad (15)$$

W wyniku takiej procedury otrzymuje się układ równań kinetyki agregacji (12), o ujednoczonym wymiarze, wobec tego możliwe jest podjęcie jego rozwiązania.

Zastosowanie procedury rozwiązania tego typu układu równań, znanej z wcześniejszych opracowań zagadnienia kinetyki nukleacji, polegałoby w przypadku układu równań (12) na mnożeniu stronami każdego równania dla agregatu o wymiarze g przez czynnik

$$\prod_{i=3}^g e^{\delta\mu_i/kT} / S(\xi)$$

dla  $g \geq 3$ . Pozwala to na redukcję wszystkich wyrazów występujących po prawej stronie tych równań z wyjątkiem członu addycji pierwszego i członu dysocjacji ostatniego równania w układzie.

Pozostające po lewej stronie dość skomplikowane całki ze strumieni zredukowanych przez stałe szybkości dysocjacji można uprościć wprowadzając następujące przybliżenie

$$\int \frac{d^2 j_g(\xi, \underline{h}_g)}{d\xi d\underline{h}_g} \frac{d\underline{h}_g}{k_1^-(\underline{h}_g)} \cong \frac{1}{\langle k_g^- \rangle} \frac{d j_g(\xi)}{d\xi}, \quad (16a)$$

gdzie  $g \geq 3$ . Dla strumienia agregatów dwuelementowych analogiczne przybliżenie prowadzi do

$$\iint \frac{d^3 j_2(\underline{h}, h_1, h_2)}{d\underline{h} dh_1 dh_2} \frac{dh_1 dh_2}{k_2^-(h_1, h_2)} \cong \frac{1}{\langle k_2^- \rangle} \frac{dj_2(\underline{h})}{d\underline{h}} \quad (16t)$$

$dj_g(\underline{h})/d\underline{h}$  we wzorze (16a, b) jest kątowym rozkładem strumienia agregacji typu  $g$ .

$$\langle k_g^- \rangle = \int k_g^-(h) W(h) dh \quad \text{dla } g \geq 3, \quad (17a)$$

oraz

$$\langle k_2^- \rangle = \iint k_2^-(h_1, h_2) W(h_1) W(h_2) dh_1 dh_2 \quad (17b)$$

Przybliżenia całek (16a, b) otrzymuje się podstawiając za stałe szybkości dysocjacji, występujące pod tymi całkami, ich wartości średnie określone wzorami (17a, b).

Stosując wyżej opisaną procedurę, układ równań (12) redukuje się do następującego, globalnego równania kinetycznego procesu agregacji

$$\sum_{i=2}^g \exp[\tilde{\Delta F}_i(\underline{h})/kT] \frac{dj_i/d\underline{h}}{\langle k_i^- \rangle} = c \int w(\underline{h}; h) W(h) e^{-\delta f_{\text{konf}}(h)/kT} dh -$$

$$- \frac{q_g(\underline{h})}{n_0 + \sum_1^n n_g} \exp[\tilde{\Delta F}_g(\underline{h})/kT], \quad (18)$$



gdzie

$$\widetilde{\Delta F}_g(\xi) = \Delta \mu_g^0 - (g-1)kT \ln S(\xi) \quad (19)$$

odgrywa rolę siły termodynamicznej kontrolującej przebieg procesu agregacji w przyjętym modelu nukleacji. Efekty powiązania pojedynczych elementów kinetycznych w giętkie łańcuchy w modelu nukleacji wielołańcuchowej przedstawia drugi człon wyrażenia (19), mający w przypadku łańcuchów swobodnie połączonych, pojedynczych elementów kinetycznych charakter wyłącznie entropowy.

Dla nukleacji stacjonarnej spełniony jest warunek

$$\frac{dj_2}{d\xi} = \frac{dj_3}{d\xi} = \dots = \frac{dj_{st}}{d\xi}, \quad (20)$$

który pozwala w tym przybliżeniu określić szybkość nukleacji z równania (18). Zakłada się również, podobnie jak w istniejących opracowaniach dotyczących nukleacji, że stężenie molarne pojedynczych elementów kinetycznych jest ustalone w czasie. Drugim warunkiem brzegowym, przyjmowanym w modelach nukleacji jest znikanie rozkładu agregatów w granicy nieskończonej duży rozmiarów ( $g \rightarrow \infty$ ). Bezpośrednią konsekwencją tak sformułowanych warunków brzegowych dla rozkładu agregatów

$$n_1 = \text{const.}, \quad \lim_{g \rightarrow \infty} n_g = 0, \quad (21)$$

oraz założenia nukleacji stacjonarnej (20), jest następująca

asymptotyczna postać równania kinetyki (18), otrzymana w granicy dla  $g \rightarrow \infty$ .

$$\frac{dj_{st}}{d\theta} = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} \frac{\exp[\tilde{\Delta F}_i(\theta)/kT]}{\langle k_i^- \rangle}}{c} = c \int w(\theta, \underline{h}) W(\underline{h}) e^{-\delta f_{konf}(\underline{h})/kT} d\underline{h}. \quad (22)$$

Stałe  $\langle k_i^- \rangle$  można wyrazić przez odpowiednie średnie wartości stałych addycji,  $k_i^+$ . Pozwoli to przedstawić szybkość nukleacji w formie porównywalnej z analogicznymi wzorami otrzymanymi dla innych modeli nukleacji opracowanych wcześniej. Wychoząc ze wzorów (17a, b) można napisać następujący związek

$$\langle k_i^- \rangle = e^{\delta \mu_i^0/kT} \int k_{i-1}^+(\underline{h}) e^{\delta f_{konf}(\underline{h})/kT} w(\underline{h}) d\underline{h} \quad (23)$$

Wprowadzając oznaczenie  $\langle\langle k_i^+ \rangle\rangle = \int k_i^+ e^{\delta f_{konf}(\underline{h})/kT} w(\underline{h}) d\underline{h}$  otrzymuje się następujące wyrażenie na kątowy rozkład szybkości nukleacji stacjonarnej

$$\frac{dj_{st}}{d\theta} = \frac{S^2(\theta)/\Delta}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\exp[\tilde{\Delta F}_i(\theta)/kT]}{\langle\langle k_i^+ \rangle\rangle}}, \quad (24)$$

gdzie  $\tilde{\Delta F}_i(\theta)$  określone jest wzorem (19) dla  $i \geq 2$ ,  $\Delta F_1(\theta) = 0$ . Wykorzystano tutaj założenie o małości kąta tolerancji  $\Delta$ .

Postać otrzymanego wyrażenia opisującego kinetykę procesu nukleacji wielołańcuchowej (24), jest analogiczna do



wyrażeń klasycznej teorii nukleacji<sup>2</sup> oraz teorii nukleacji w układach orientowalnych, asymetrycznych cząsteczek<sup>6,7</sup>. Funkcja  $\tilde{\Delta F}_i(\xi)$  występująca we wzorze (24) odgrywa rolę analogiczną do energii swobodnej utworzenia i-elementowego agregatu w klasycznej teorii zarodkowania. Przez analogię można twierdzić, że  $\tilde{\Delta F}_i(\xi) = \Delta \mu_i^0 - (i-1)kT \ln S(\xi)$  odgrywa rolę potencjału termodynamicznego, kontrolującego kinetykę zarodkowania w układach giętkich łańcuchów, przy założeniu mechanizmu wielołańcuchowego.

Rozkład wielkości agregatów towarzyszący procesowi nukleacji stacjonarnej otrzymuje się podstawiając wyrażenie (24) do wzoru (18). Po dokonaniu przekształceń wzór na rozkład wielkości agregatów przyjmuje postać

$$c_g(\xi) = n_1 \frac{S(\xi)}{\Delta} \left[ 1 - \frac{\sum_1^{g-1} \exp(\tilde{\Delta F}_i/kT) / \langle\langle k_1^+ \rangle\rangle}{\sum_1^{\infty} \exp(\tilde{\Delta F}_i/kT) / \langle\langle k_1^+ \rangle\rangle} \right] \exp[-\tilde{\Delta F}_g/kT]. \quad (25)$$

Rozkład (25) spełnia warunek graniczny przy  $g \rightarrow \infty$  dla dowolnego znaku potencjału termodynamicznego agregacji,  $\tilde{\Delta F}_1$ .

Wyrażenie (24) opisujące kinetykę nukleacji wielołańcuchowej przewiduje znikanie strumienia nukleacji, jeśli spełniona jest nierówność

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{\partial \tilde{\Delta F}_i(\xi)}{\partial i} \geq 0. \quad (26)$$

Wtedy zarodkowanie nie zachodzi, a warunek graniczny

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{\partial \widetilde{\Delta F}_1(\underline{\xi})}{\partial i} = 0 \quad (27)$$

określa punkt krytyczny nukleacji wielołańcuchowej w układach giętkich makromolekuł. Powyżej tego punktu, gdzie spełniona jest nierówność (26), rozkład wielkości agregatów (25) redukuje się do równowagowego rozkładu Boltzmana, kontrolowanego przez potencjał agregacji,  $\widetilde{\Delta F}_1(\underline{\xi})$ .

Temperatura krytyczna zarodkowania,  $T_m$ , określona w granicy termodynamicznej z warunku (27) jest funkcją kąta orientacji  $\underline{\xi}$  i spełnia równanie

$$\frac{1}{T_m(\underline{\xi})} = \frac{1}{T_m^0} - \frac{k \ln(S(\underline{\xi})\Omega/\Delta)}{|\Delta h^0|}, \quad (28)$$

gdzie  $T_m^0$  jest temperaturą krytyczną dla izolowanych segmentów statystycznych w stanie izotropowym,  $\Delta h^0$  jest entalpią krystalizacji na jeden segment statystyczny w układzie izolowanych segmentów.

Postać wyrażenia (28) określającego równowagową temperaturę topnienia w układach zorientowanych, giętkich łańcuchów jest podobna do wyrażenia otrzymanego dla układu sztywnych, izolowanych cząsteczek w stanie zorientowanym<sup>6</sup>. Różnica dotyczy drugiego członu występującego po prawej stronie wzoru (28). Człon ten określa zależność równowagowej temperatury topnienia,  $T_m$ , od kąta orientacji  $\underline{\xi}$  krystalitu. W układach sztywnych cząsteczek orientowalnych model nukleacji<sup>5-7</sup> prowadzi do wzoru



$$\frac{1}{T_m(\xi)} = \frac{1}{T_m^0} - \frac{k \ln[\omega(\xi)]}{|\Delta h^0|}, \quad (29)$$

gdzie  $w(\xi)$  określało rozkład kątowy pojedynczych elementów.

W układach giętkich łańcuchów poddanych dowolnej orientacji, kątowy rozkład segmentów statystycznych można określić ze wzoru

$$w(\xi) = \int w(\xi; \underline{h}) W(\underline{h}) d\underline{h}. \quad (30)$$

W stosunku do wyrażenia (30) funkcja  $S(\xi)$  zawiera dodatkowo pod całką wagę  $\exp(-\delta f_{\text{konf}}(\underline{h})/kT)$ . Wskazuje to na zasadniczą różnicę pomiędzy wzorami (28) i (29) otrzymanymi dla układów sztywnych, izolowanych pojedynczych elementów i dla układów giętkich makrocząsteczek wiążących sztywne segmenty w łańcuchach. Tego samego rodzaju różnice występują w potencjałach termodynamicznych kontrolujących przebieg nukleacji, gdzie miejsce funkcji  $w(\xi)\Delta$  w modelu sztywnych elementów zajmuje  $S(\xi)$  w modelu giętkich łańcuchów.

Omówienia wymaga również średnia wartość stałej szybkości  $\langle\langle k_1^+ \rangle\rangle$ , liczona jako średnia po rozkładzie wektorów  $\underline{h}$  z wagą  $\exp[\delta f_{\text{konf}}(\underline{h})/kT]$ . Dyskusja roli barier potencjalnych w kinetyce procesów nukleacji przeprowadzona w pracy<sup>12</sup> pozwala sformułować wyrażenia na stałe szybkości  $k_1^+$ ,  $k_1^-$  występujące oddzielnie.

Stała szybkości addycji,  $k_1^+$ , przyjmuje dwie postacie w zależności od znaku zmiany energii swobodnej układu,

towarzyszącej przyłączeniu pojedynczego elementu do agregatu<sup>12</sup>:

1) dla  $\delta\mu_1^0 + \delta f_{\text{konf}}(\underline{h}) > 0$

$$k_1^+ = \nu \exp(-E_D/kT) \exp[-(\delta\mu_1^0 + \delta f_{\text{konf}}(\underline{h}))/kT] \quad (31a)$$

2) dla  $\delta\mu_1^0 + \delta f_{\text{konf}}(\underline{h}) \leq 0$

$$k_1^+ = \nu \exp(-E_D/kT) \quad (31b)$$

$\nu$  jest częstością drgań termicznych pojedynczego elementu kinetycznego,  $E_D$  jest energią aktywacji dyfuzji.

Wartości średnie stałych szybkości addycji liczone z wagą mają wtedy postacie odpowiednio:

ad.1)  $\langle\langle k_1^+ \rangle\rangle = \nu \exp(-E_D/kT) \exp(-\delta\mu_1^0/kT) \quad (32a)$

ad.2)  $\langle\langle k_1^+ \rangle\rangle = \nu \exp(-E_D/kT) \int e^{\delta f_{\text{konf}}(\underline{h})/kT} w(\underline{h}) d\underline{h} \quad (32b)$

gdzie całka we wzorze (32b) nie zależy od wielkości agregatu  $i$ , a zatem średnia  $\langle\langle k_1^+ \rangle\rangle$  również nie zależy od kolejności elementu w agregacie dla tego przypadku. Średnie te mogą przyjmować również wartości pośrednie pomiędzy wartościami określonymi przez wzory (32a i b) ze względu na zależności energii swobodnej  $\delta f_{\text{konf}}$  od odległości końców łańcucha,  $\underline{h}$ .

Poniżej temperatury krytycznej określonej warunkiem (27) potencjał termodynamiczny agregacji  $\tilde{\Delta F}_1(\vartheta)$  wykazuje maksimum dla pewnego krytycznego rozmiaru agregatu,  $g^*(\vartheta)$ , będącego



również funkcja kąta orientacji i spełniającego równanie

$$\frac{\partial \Delta \mu_1^0}{\partial \vartheta} = kT \ln S(\vartheta) . \quad (33)$$

Kątowa zależność krytycznej wielkości agregatu jest wyznaczona przez funkcję  $S(\vartheta)$ . Równanie (33) pozwala określić krytyczną energię swobodną  $\tilde{\Delta F}^*(\vartheta)$ , będącą również funkcją kąta

$$\tilde{\Delta F}^*(\vartheta) = \Delta \mu_{g^*}^0 - (g^* - 1)kT \ln S(\vartheta) \quad (34)$$

Kątowy rozkład szybkości nukleacji stacjonarnej może być przedstawiony w sposób przybliżony przy zastosowaniu znanej procedury zastępującej sumę  $\sum_{i=1}^{\infty} \exp(\tilde{\Delta F}_i/kT)$  przez jej maksymalny wyraz lub też przez rozwinięcie całkowe wokół punktu krytycznego  $\tilde{\Delta F}^*(\vartheta)$ .

Procedura maksymalnego wyrazu prowadzi do rozkładu kąto-  
wego stacjonarnej szybkości nukleacji w postaci

$$\frac{dj_{st}}{d\vartheta} = \text{const.} \cdot \frac{S^2(\vartheta)}{\Delta} \exp[-E_D/kT] \exp[-\tilde{\Delta F}^*(\vartheta)/kT], \quad (35)$$

gdzie stałe  $\langle\langle k_i^+ \rangle\rangle$  założono w postaci (32b) niezależnej od wielkości agregatu, i. Analogicznie procedura rozwinięcia całkowego wokół punktu maksimum potencjału agregacji,  $\tilde{\Delta F}^*(\vartheta)$  prowadzi do postaci

$$\frac{dj_{st}}{d\theta} = \text{const.} \cdot \frac{S^2(\theta)}{\Delta} \exp[-E_D/kT] \left( -\frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \tilde{\Delta F}(\theta)}{\partial g^2} \right)_{g^*}^{-\frac{1}{2}} \exp[-\tilde{\Delta F}_g^*(\theta)/kT] \quad (36)$$

Obydwie postaci (35) i (36) są dobrze znanymi wyrażeniami na szybkość nukleacji stacjonarnej. Kinetyka nukleacji jest w tym modelu nukleacji w układach giętkich łańcuchów kontrolowana przez potencjał termodynamiczny agregacji  $\tilde{\Delta F}_g(\theta)$ , wprowadzony w niniejszej pracy.

W przypadku jednoosiowej orientacji łańcuchów gaussowskich, wywołanej jednoosiowym przepływem rozciągającym stopu lub roztworu polimeru, funkcja  $S(\theta)$  wyraża się następująco (patrz DODATEK, wzór A21)

$$S(\theta) = D \frac{(1-Q)^{\frac{1}{2}}(1+Q/2)}{(1+A-Q)^{\frac{1}{2}}(1+A+Q/2)} \exp\left[ \frac{3B^2}{2N} \frac{1+A-Q/2}{(1+A-Q)(1+A+Q/2)} \right] \times \\ \times \exp\left[ \frac{3B^2 Q}{2N(1+A-Q)(1+A+Q/2)} P_2(\cos\theta) \right], \quad (37)$$

gdzie  $Q = q^* \tau$  jest parametrem określającym potencjał łańcucha polimeru w jednoosiowym polu orientującym,  $\theta$  jest kątem orientacji względem osi przepływu.  $P_2(\cos\theta) = (3\cos^2\theta - 1)/2$  jest drugim wielomianem Legendre'a. Współczynniki A, B, D określone są wzorami (A19) i (A20) odpowiednio dla przypadku, w którym wektory odległości końców łańcucha nie ulegają zmianie w procesie agregacji ( $\underline{h}' = \underline{h}$ ), oraz dla przypadku "równowagowego",



w którym zakłada się relaksację konformacji łańcucha podczas agregacji prowadzącą do następującego związku

$$\delta f_{\text{konf}}(\underline{h}) = \frac{1}{N} F_{\text{konf}}(\underline{h}, N) ,$$

gdzie  $F_{\text{konf}}(\underline{h}, N)$  jest konformacyjną energią swobodną łańcucha  $(\underline{h}, N)$ .

Dla procesu z ustalonymi wektorami odległości końców  $(\underline{h}' = \underline{h})$  w granicy dla długich łańcuchów otrzymujemy

$$\lim_{N \rightarrow \infty} A = 0 , \quad \lim_{N \rightarrow \infty} B = 2 , \quad \lim_{N \rightarrow \infty} D = \Delta/4 \sqrt{6\pi} , \quad (38)$$

oraz

$$\lim_{N \rightarrow \infty} S^{\text{fix}}(\theta) = \frac{\Delta}{4 \sqrt{6\pi}} \exp \left[ \frac{6}{N} \frac{1-Q/2+QP_2(\cos\theta)}{(1-Q)(1+Q/2)} \right] . \quad (39)$$

Dla procesu zachodzącego przy założeniu warunku "równowagi" współczynniki wynoszą

$$A = 0 , \quad B = 1 , \quad \lim_{N \rightarrow \infty} D = \Delta/4\pi , \quad (40)$$

oraz

$$\lim_{N \rightarrow \infty} S^{\text{eq}}(\theta) = \frac{\Delta}{4\pi} \exp \left[ \frac{6(1-Q/2)+(3/2)QP_2(\cos\theta)}{N(1-Q)(1+Q/2)} \right] \quad (41)$$

W obydwu przypadkach kątowa zależność funkcji  $S(\theta)$  określona jest przez człon wykładniczy zawierający drugi wielomian Legendre'a.

Wyrażenia otrzymane w tej pracy dla modelu nukleacji wielołańcuchowej redukują się do postaci wyprowadzonych wcześniej dla sztywnych, pojedynczych elementów kinetycznych po formalnym podstawieniu  $\delta f_{\text{konf}}(\underline{h}) = 0$ . Wtedy funkcja  $\frac{S}{\Delta}(\theta)$  redukuje się do rozkładu kąтового segmentów statystycznych,  $w(\theta)$ , który dla łańcuchów gaussowskich i deformacji jednoosiowej określonej rozkładem (A16) (patrz DODATEK), przyjmuje postać (37) z następującymi współczynnikami

$$A = 1/N, \quad B = 1, \quad D = 1/4\pi.$$

W granicy dla długich łańcuchów gaussowskich otrzymuje się zbieżność teorii nukleacji wielołańcuchowej w przypadku "równowagowym" (wzór 41) z wcześniej opracowaną teorią nukleacji w układzie sztywnych, izolowanych pałeczek o rozkładzie kątowym odpowiadającym rozkładowi segmentów statystycznych łańcuchów,  $w(\theta)$ . Wtedy

$$\lim_{N \rightarrow \infty} S^{\text{eq}}(\theta) = \lim_{N \rightarrow \infty} w(\theta)\Delta \quad (42)$$

Dyskutowany model nukleacji w układzie giętkich łańcuchów prowadzi do odmiennych wyników w przypadkach braku relaksacji konformacji łańcuchów do stanu "równowagowego" podczas agregacji. W przypadku ustalonego wektora odległości końców ( $\underline{h}' = \underline{h}$ ), w granicy dla długich łańcuchów gaussowskich stosunek funkcji  $w(\theta)$  i  $S(\theta)$  wyraża się następująco



$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S^{fix}}{\Delta}(\theta) / \lim_{N \rightarrow \infty} w(\theta) = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{4Q}{N(1-Q)(1+Q/2)} P_2(\cos\theta)\right] \quad (43)$$

Stosunek ten wskazuje na odmiennosc procesu nukleacji w ujeciu proponowanego wziesniej modelu sztywnych elementow kinetycznych<sup>5-7</sup> i modelu zaproponowanego w tej pracy dla giętkich makrocząstecek łańcuchowych. W stanie izotropowym (Q=0) wyrażenie (43) redukuje się do postaci

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S^{fix}}{\Delta}(\theta) / \lim_{N \rightarrow \infty} w(\theta) = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (44)$$

Bezpośrednią konsekwencją założeń modelowych teorii dla sztywnych pałeczek<sup>5-7</sup> i teorii proponowanej w tej pracy są różne przewidywane temperatury krytyczne przemiany fazowej. Oznaczając przez  $T_m^{rod}(\theta)$  i  $T_m^{flex,fix}(\theta)$  temperatury krytyczne odpowiednio dla sztywnych, izolowanych pałeczek i dla giętkich łańcuchów bez relaksacji podczas krystalizacji ( $\underline{h}' = \underline{h}$ ), otrzymuje się dla długich makrocząstecek gaussowskich i przepływu rozciągającego następujący związek

$$\frac{1}{T_m^{flex,fix}(\theta)} - \frac{1}{T_m^{rod}(\theta)} = - \frac{k}{|\Delta h^0|} \left[ C + \frac{4QP_2(\cos\theta)}{N(1-Q)(1+Q/2)} \right] \quad (45)$$

gdzie  $C = \frac{1}{2} \ln(\pi/6)$ .

Krytyczną temperaturę krystalizacji w orientowanych układach giętkich łańcuchów ( $T_m$ ) wyrazić można w odniesieniu do temperatury krytycznej w stanie izotropowym i zrelaksowanym

( $\tau_m^{izo}$ ). Wtedy, wychodząc ze wzoru (28), otrzymujemy

$$\frac{1}{\tau_m(\xi)} = \frac{1}{\tau_m^{izo}} - \frac{k}{|\Delta h^0|} \ln \frac{S(\xi)}{S^{izo}}, \quad (46)$$

gdzie  $S^{izo}$  jest funkcją  $S(\xi)$  dla układu izotropowego i zrelaksowanego.

Podobnie, kątowny rozkład szybkości nukleacji odniesiony do szybkości nukleacji w stanie izotropowym i wyznaczony z ogólnego wzoru (38) przedstawia się

$$\frac{dj_{st}}{d\xi} = \frac{\dot{N}^{izo}}{\Omega} (S(\xi)/S^{izo})^2 (g^*(\xi)/g^{*izo})^{\frac{2}{3}} \exp[-(\tilde{\Delta F}^*(\xi) - \tilde{\Delta F}^{*izo})/kT], \quad (47)$$

gdzie  $\dot{N}^{izo}/\Omega$  jest kątową gęstością szybkości nukleacji w stanie izotropowym,  $g^*(\xi)$  i  $g^{*izo}$  są proporcjonalne do objętości agregatu krytycznego (zarodka), odpowiednio w układzie podanym orientacji i w układzie izotropowym.  $\tilde{\Delta F}^*(\xi)$  i  $\tilde{\Delta F}^{*izo}$  są energiami swobodnymi utworzenia zarodków krytycznych odpowiednio w układzie orientowanym i układzie izotropowym.

Wzór (47) otrzymuje się przy założeniu, że energia swobodna agregacji  $\tilde{\Delta F}_g$  wyraża się jako suma członu powierzchniowego, proporcjonalnego do  $g^{2/3}$ , oraz członu objętościowego, proporcjonalnego do  $g$ :

$$\tilde{\Delta F}_g(\xi) = a(g^{\frac{2}{3}} - 1) + b(\xi)(g - 1), \quad (48)$$

gdzie współczynnik  $a$  jest proporcjonalny do gęstości swobodnej



energii powierzchniowej agregatu, współczynnik

$$b(\xi) = \lim_{g \rightarrow \infty} \frac{\partial \tilde{\Delta F}_g(\xi)}{\partial g}$$

jest gęstością objętościową swobodnej energii krystalizacji przypadającą na jeden pojedynczy element kinetyczny.

Wychodząc ze wzoru (19) otrzymuje się następujący związek między gęstością swobodnej energii krystalizacji w układzie łańcuchów orientowanych ( $b(\xi)$ ) i w układzie izotropowym ( $b^{izo}$ )

$$b(\xi) = b^{izo} - kT \ln(S(\xi)/S^{izo}), \quad (49)$$

a wartości krytyczne wielkości agregatu i energii swobodnej agregacji wynoszą odpowiednio

$$g^*(\xi) = (2a/b(\xi))^3, \quad (50)$$

$$\tilde{\Delta F}^*(\xi) = (4/27)a^3/b^2(\xi) - (a + b(\xi)). \quad (51)$$

Podstawienie wyrażeń (49)-(51) do wzoru (47) prowadzi do kąтового rozkładu szybkości nukleacji w postaci

$$\frac{dj_{st}}{d\xi} = \frac{\dot{N}^{izo}}{\Omega} \frac{S(\xi)/S^{izo}}{\left[1 - \frac{kT}{b^{izo}} \ln \frac{S(\xi)}{S^{izo}}\right]^2} \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{4}{27}\left(\frac{a}{b^{izo}}\right)^3 \frac{2 - \frac{kT}{b^{izo}} \ln \frac{S(\xi)}{S^{izo}}}{\left[1 - \frac{kT}{b^{izo}} \ln \frac{S(\xi)}{S^{izo}}\right]^2} \ln \frac{S(\xi)}{S^{izo}}\right\}, \quad (52)$$

gdzie stosunek  $S(\theta)/S^{izo}$  w przypadku jednoosiowego przepływu rozciągającego stopu lub roztworu polimeru wyraża się następująco (porównaj wzór 37) dla łańcuchów gaussowskich.

$$\frac{S(\theta)}{S^{izo}} = \frac{(1+A)^{3/2} (1-Q)^{1/2} (1+Q/2)}{(1+A-Q)^{1/2} (1+A+Q/2)} \exp \left[ \frac{3B^2 Q}{2N} \frac{(Q/2 + (1+A)P_2(\cos\theta))}{(1+A)(1+A-Q)(1+A+Q/2)} \right], \quad (53)$$

gdzie  $S^{izo}$  odpowiada wartości  $Q = 0$  (stan izotropowy).

Przykładowe obliczenia numeryczne temperatury krytycznej krystalizacji oraz kąowego rozkładu szybkości nukleacji przeprowadzono dla stopu polietylenu poddanego jednoosiowemu przepływowi rozciągającemu. Wyniki przedstawiono na Rysunkach 3 i 4 przyjmując w obliczeniach następujące stałe materiałowe<sup>14</sup>: ciepło topnienia,  $\Delta h = 2.9 \cdot 10^9$  erg/cm<sup>3</sup>, temperaturę krytyczną w stanie izotropowym,  $T_m^{izo} = 415$  K, średnią gęstość powierzchniowej energii swobodnej,  $\bar{\sigma} = (\sigma_e \sigma_s^2)^{1/3} = 22.24$  erg/cm<sup>2</sup>. Parametry  $a$ ,  $b^{izo}$  we wzorze (52) przyjęto dla temperatury krystalizacji  $T_{kr} = 365$  K

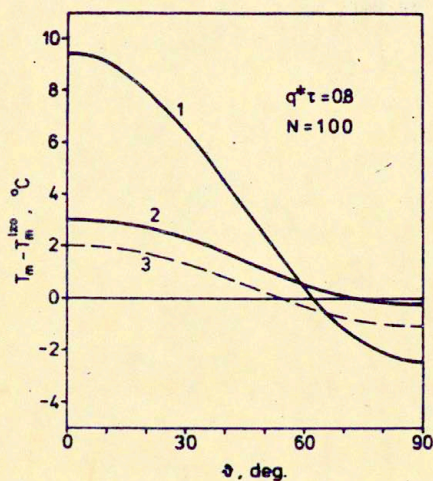
$$a = 4\pi\bar{\sigma}(3v_0/4\pi)^{2/3} = 3.209 \cdot 10^{-13} \text{ erg},$$

$$b^{izo} = \Delta h(T_{kr} - T_m^{izo})v_0/T_m^{izo} = -5.695 \cdot 10^{-14} \text{ erg},$$

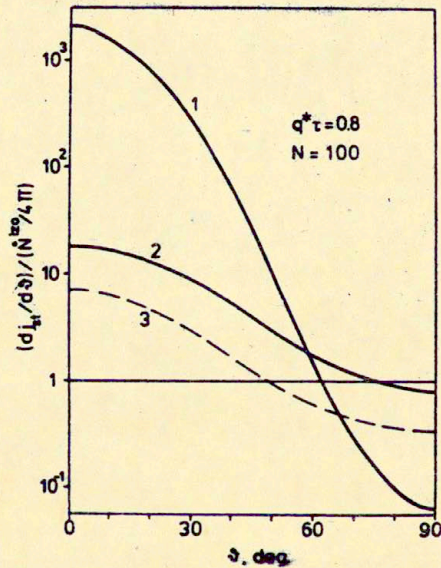
gdzie  $v_0 = 1.63 \cdot 10^{-22}$  cm<sup>3</sup> jest objętością segmentu statystycznego polietylenu. Ciepło przemiany  $\Delta h^0$  występujące we wzorze (46) na temperaturę krytyczną i określone na jeden segment statystyczny wynosi,  $\Delta h^0 = \Delta h v_0 = 4.727 \cdot 10^{-13}$  erg.

Stosunek  $S(\theta)/S^{izo}$  we wzorach (46) i (52) określono ze





Rys.3. Przewidywane zmiany temperatury krytycznej krystalizacji polietylenu,  $T_m - T_m^{120}$ , dla jednoosiowego przepływu rozciągającego stopu lub roztworu ( $q^*\tau = 0.8$ ) w funkcji kąta orientacji kryształu. Krzywa (1) - ustalone wektory odległości końców ( $\vec{h} = \vec{h}$ ). Krzywa (2) - przypadek "równowagowej" relaksacji wektorów odległości końców. Krzywa (3) - przewidywania wcześniejszej teorii nukleacji w układach sztywnych, izolowanych pałeczek.



Rys.4. Kątowy rozkład szybkości nukleacji stacjonarnej stopu lub roztworu polietylenu, poddanego jednoosiowemu przepływowi rozciągającemu ( $q^*\tau = 0.8$ ), odniesiony do szybkości nukleacji w stanie izotropowym i nienaprzężonym. Krzywa (1) - przewidywania proponowanego modelu nukleacji wielołańcuchowej z ustalonymi wektorami odległości końców ( $\underline{h}' = \underline{h}$ ). Krzywa (2) - z "równowagową" relaksacją wektorów odległości końców. Krzywa (3) - przewidywania teorii nukleacji w układach sztywnych, izolowanych pałeczek.



wzoru (53) dla łańcuchów gaussowskich przyjmując parametry:

- (1)  $A = \frac{2N-1}{N(N-1)}$ ,  $B = \frac{2N-1}{N-1}$  dla agregacji łańcuchów z ustalonymi wektorami odległości końców (krzywe 1 na Rys.3 i 4),
- (2)  $A = 0$ ,  $B = 1$  dla agregacji z relaksacją łańcuchów (krzywe 2 na Rys.3 i 4), oraz
- (3)  $A = 1/N$ ,  $B = 1$  dla wcześniejszego modelu nukleacji izolowanych, sztywnych segmentów, jako modelu porównawczego (krzywe 3 na Rys.3 i 4). Przyjęto  $N = 100$ ,  $Q = 0.8$ .

Brak relaksacji wektorów koniec-koniec podczas nukleacji prowadzi według przewidywań teorii do najsilniejszych efektów kinetycznych i termodynamicznych wywołanych polem orientującym. Największy wzrost temperatury krytycznej (przechłodzenia) przewiduje się dla kryształów zorientowanych zgodnie z osią rozciągania, podczas gdy w kierunku poprzecznym teoria przewiduje obniżenie przechłodzenia i szybkości nukleacji (w stosunku do stanu izotropowego). Podobny charakter zachowują zależności przewidywane dla procesu z relaksacją do stanu "równowagowego", ale efekty orientacji są znacznie słabsze. Jeszcze słabsze efekty przewidywane są przez wcześniejszą teorię dla sztywnych, izolowanych segmentów<sup>5-7</sup>.

#### Spis literatury

1. D.Turnbull, J.C.Fisher, J.Chem.Phys., 17, 71, (1949)
2. F.C.Frank, M.Tosi, Proc.Roy.Soc. (London), 263, 323, (1961)
3. J.D.Hoffman, J.I.Lauritzen, J.Res.N.B.S., 65A, 297, (1961)

4. J.Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Oxford University Press, London, 1946
5. A.Ziabicki, J.Chem.Phys., 66, 1638, (1977)
6. A.Ziabicki, L.Jarecki, Prace IPPT 20/1981
7. A.Ziabicki, L.Jarecki, Prace IPPT 1/1982
8. M.W.Wolkensztejn, Konfiguracjonna Statistika Polimernych Cepiej, Moskwa-Leningrad, 1959
9. P.J.Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, New York, 1969 (wyd.ros.)
10. A.Ziabicki, L.Jarecki, w książce "High-Speed Melt Spinning", J.Wiley, New York, 1985
11. L.Jarecki, Prace IPPT 32/1984
12. A.Ziabicki, L.Jarecki, J.Chem.Phys., 80, 5751, (1984)
13. L.Jarecki, A.Ziabicki, Polymer, 20, 411; (1979)
14. B.Wunderlich, Macromolecular Physics, vol.II, Academic Press, New York, 1976



D O D A T E K

Potencjał chemiczny agregacji

Zmiana potencjału chemicznego towarzysząca reakcji addycji-dysocjacji pomiędzy agregatem  $i-1$  elementowym a pojedynczym elementem kinetycznym określona jest przez funkcję partycji substratów,  $f_1$ ,  $f_{i-1}$ , oraz produktu,  $f_i$ , następującym wzorem

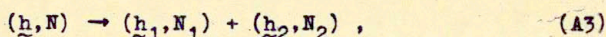
$$\frac{\delta\mu_i}{kT} = \ln \frac{f_{i-1} f_1(\underline{h})}{f_i \sum_0^{\infty} n_i} . \quad (A1)$$

Zakładamy, że funkcje partycji poszczególnych elementów biorących udział w reakcji są iloczynami funkcji partycji translacji ( $f^t$ ), rotacji ( $f^r$ ), wibracji ( $f^v$ ) oraz energii elektronowej ( $f^e$ ), określonymi następującymi wzorami<sup>7</sup>

$$\begin{aligned} f_1 &= (f_1^t)^3 f_1^v f_1^r(\underline{h}) f_1^e , \\ f_{i-1} &= (f_{i-1}^t)^3 f_{i-1}^v f_{i-1}^r f_{i-1}^e , \\ f_i &= (f_i^t)^3 f_i^v f_i^r(\underline{h}_1, \underline{h}_2) f_i^e . \end{aligned} \quad (A2)$$

Funkcja partycji rotacji  $f_1^r(\underline{h})$  wiąże się z możliwością przyjmowania przez makrocząsteczkę łańcuchową konformacji opisanych funkcją rozkładu wektora odległości końców,  $W(\underline{h})$ .

Przyłączenie dowolnego segmentu łańcucha do agregatu prowadzi do podzielenia makrocząsteczki na dwa subłańcuchy wg schematu



gdzie pary typu  $(\underline{h}, N)$  symbolizują łańcuchy  $N$  segmentowe o wektorze odległości końców  $\underline{h}$ . Spełniony jest związek

$$N = N_1 + N_2 + 1 . \quad (A4)$$

Funkcja partycji rotacji agregatu  $i$ -elementowego jako produktu reakcji addycji przyjmuje postać

$$f_1^R(\underline{h}_1, \underline{h}_2) = f_{i-1}^R f_1^R(\underline{h}_1, N_1) f_1^R(\underline{h}_2, N_2) . \quad (A5)$$

Wobec tego potencjał chemiczny reakcji addycji wyrazić można następującym wzorem, gdzie wydzielony został człon konformacyjny

$$\delta\mu_i = \delta\mu_i^0 + \delta f_{\text{konf}}(\underline{h}, \underline{h}_1, \underline{h}_2) , \quad (A6)$$

$$\delta\mu_i^0 = \delta E^0 + kT \ln \left[ \left( \frac{f_1^t f_{i-1}^t}{f_1^t} \right)^3 \frac{f_1^v f_{i-1}^v}{f_1^v \sum_0 n_i} \right] , \quad (A7)$$

$$\delta f_{\text{konf}}(\underline{h}, \underline{h}_1, \underline{h}_2) = kT \ln \frac{f_1^R(\underline{h}, N)}{f_1^R(\underline{h}_1, N_1) f_1^R(\underline{h}_2, N_2)} . \quad (A8)$$



Translacyjne i wibracyjne funkcje partycji oraz ich rola w określeniu kąta tolerancji dezorientacji,  $\Delta$ , dyskutowane były w pracy<sup>7</sup>.  $\delta E^0$  jest zmianą energii elektronowej, która w przypadku agregacji nie odgrywa istotnej roli.

Dla łańcuchów gaussowskich funkcje partycji  $f_1^T$  wyrażają się następująco<sup>13</sup>

$$f_1^T(\underline{h}, N) = 8 \left( \frac{3}{2N} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{3h^2}{2Na^2} \right), \quad (A9)$$

oraz

$$e^{-\delta f_{\text{konf}}(\underline{h}, \underline{h}_1, \underline{h}_2)/kT} = \left( \frac{N}{N_1 N_2} \right)^{3/2} \exp \left[ - \frac{3}{2a^2} \left( \frac{h_1^2}{N_1} + \frac{h_2^2}{N_2} - \frac{h^2}{N} \right) \right]. \quad (A10)$$

Spełniony jest następujący warunek

$$\underline{h}_1 + \underline{h}_2 + \underline{a} = \underline{h}', \quad (A11)$$

gdzie  $\underline{h}'$  jest wektorem odległości końców pełnego łańcucha  $N$  segmentowego po przyłączeniu jednego segmentu do agregatu.

Całkowanie wyrażenia (A10) po całym zakresie wektorów odległości końców subłańcuchów spełniających związek (A11) prowadzi do kreślenia części konformacyjnej potencjału chemicznego reakcji addycji,  $\delta f_{\text{konf}}$ , jako funkcji stanu początkowego ( $\underline{h}$ ) i końcowego ( $\underline{h}'$ ) łańcucha.

$$e^{-\delta f_{\text{konf}}(\underline{h}, \underline{h}')/kT} = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\delta f_{\text{konf}}(\underline{h}, \underline{h}_1, \underline{h}')/kT} d\underline{h}_1/\Delta V =$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{6}} \left( \frac{4}{3} \pi a^3/\Delta V \right) \left( \frac{N}{N-1} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3}{2a^2} \left( \frac{(\underline{h}' - \underline{a})^2}{N-1} - \frac{h^2}{N} \right)\right] \quad (\text{A12})$$

W tym przybliżeniu  $\delta f_{\text{konf}}$  nie zależy od kolejności przyłączonego segmentu w łańcuchu, a tylko od pełnej długości łańcucha ( $N$ ), oraz początkowego i końcowego wektora odległości końców tego łańcucha.

W przypadku  $\underline{h}' = \underline{h}$ , kiedy końce łańcuchów są unieruchomione, wyrażenie (A12) przyjmuje postać

$$\exp[-\delta f_{\text{konf}}^{\text{fix}}(\underline{h})/kT] = \left( \frac{\pi}{6} \right)^{3/2} \left( \frac{N}{N-1} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3}{2a^2} \frac{h^2 - 2N \underline{h} \cdot \underline{a} + Na^2}{N(N-1)}\right].$$

(A13)

Przyjęto jednostkę miary taką, aby  $\frac{4}{3} \pi a^3/\Delta V = 1$ .

Dyskutowany będzie także przypadek "równowagowy", odpowiadający zmianie energii  $\delta f_{\text{konf}} = \frac{1}{N} F_{\text{konf}}(\underline{h}, N)$ , gdzie  $F_{\text{konf}}(\cdot)$  określa energię swobodną łańcucha  $(\underline{h}, N)$ . Przypadkowi temu towarzyszy relaksacja konformacji makrocząsteczki prowadząca do następującego związku między  $\underline{h}'$  i  $\underline{h}$

$$\frac{(\underline{h}' - \underline{a})^2}{h^2} = \left( \frac{N-1}{N} \right)^2 + \frac{(N-1)a^2 \ln N}{Nh^2} + \frac{(N-1)}{2} \frac{a^2}{h^2} \ln \pi/6 \quad (\text{A14})$$



W tym przypadku wyrażenie (A12) redukuje się do postaci

$$\exp[-\delta f_{\text{konf}}^{\text{eq}}(\underline{h}/kT)] = \left[ \frac{1}{8} \left( \frac{2N}{3} \right)^{3/2} \right]^{1/N} \exp\left( \frac{3h^2}{2N^2 a^2} \right). \quad (\text{A15})$$

Funkcja  $S(\underline{\theta})$  dla jednoosiowej orientacji molekularnej

Przyjmując znormalizowany rozkład wektorów odległości końców,  $W(\underline{h})$  o symetrii jednoosiowej z dokładnością do wyrazów gaussowskich, typowy dla jednoosiowego przepływu rozciągającego<sup>10</sup>

$$W(\underline{h}) = C \exp\left[ -\frac{3h^2}{2Na^2} + \frac{3Q}{2Na^2} (x^2 - \frac{1}{2} y^2 - \frac{1}{2} z^2) \right], \quad (\text{A16})$$

oraz kątowy rozkład segmentów statystycznych

$$w(\underline{\theta}; \underline{h}) = \frac{1}{4\pi} \exp\left( \frac{3\underline{h} \cdot \underline{a}}{N a^2} \right) \quad (\text{A17})$$

funkcja  $S(\underline{\theta})$ , określająca kątową zależność potencjału termodynamicznego agregacji (porównaj wzory 14 i 19), wyraża się następująco

$$S(\underline{\theta}) = D \frac{\int \exp\left[ -\frac{3}{2Na^2} ((1+A)h^2 - 2\underline{h} \cdot \underline{a} - Q(x^2 - \frac{1}{2} y^2 - \frac{1}{2} z^2)) \right] d\underline{h}}{\int \exp\left[ -\frac{3}{2Na^2} (h^2 - Q(x^2 - \frac{1}{2} y^2 - \frac{1}{2} z^2)) \right] d\underline{h}}, \quad (\text{A18})$$

gdzie  $Q = q^* \cdot \tau$  jest iloczynem podłużnego gradientu prędkości przepływu rozciągającego ( $q^*$ ) i czasu relaksacji polimeru ( $\tau$ ). Współczynniki A, B i D zależą od postaci  $\delta f_{\text{konf}}(\underline{h})$  (porównaj wzory A13 i A15).

Dla przypadku z ustalonymi położeniami końców łańcucha ( $\underline{h}' = \underline{h}$ ) współczynniki te wynoszą

$$A = \frac{2N-1}{N(N-1)}, \quad B = \frac{2N-1}{N-1},$$

$$D = (\Delta/4 \sqrt{6\pi}) \left( \frac{N}{N-1} \right)^{3/2} c \exp\left[-\frac{3}{2(N-1)}\right]. \quad (\text{A19})$$

W przypadku "równowagowym"

$$A = 0, \quad B = 1, \quad D = \frac{\Delta}{4\pi} \left[ \frac{1}{6} \left( \frac{2N}{3} \right)^{3/2} \right]^{1/N} c \quad (\text{A20})$$

Po scałkowaniu wyrażenie (A18) przyjmuje postać

$$S(\theta) = D \frac{(1-Q)^{\frac{1}{2}}(1+Q/2)}{(1+A-Q)^{\frac{1}{2}}(1+A+Q/2)} \exp\left[ \frac{3B^2(1+A-Q/2)}{2N(1+A-Q)(1+A+Q/2)} \right] \times \\ \times \exp\left[ \frac{3B^2Q P_2(\cos\theta)}{2N(1+A-Q)(1+A+Q/2)} \right], \quad (\text{A21})$$

gdzie  $P_2(\cos\theta) = (3\cos^2\theta - 1)/2$ .



## Streszczenie

Zaproponowano model nukleacji w układach giętkich łańcuchów polimerowych, zakładając mechanizm wielołańcuchowy. Stanowi to rozszerzenie wcześniejszego modelu sformułowanego dla nukleacji w układach sztywnych, asymetrycznych cząsteczek, w którym wprowadzono pojęcie kąta tolerancji dezorientacji jako jedno z założeń modelowych. Według założenia, zgodność orientacji w zakresie kąta tolerancji jest warunkiem koniecznym do zajścia reakcji pomiędzy rosnącym agregatem wielołańcuchowym a segmentem kolejnego przyłączanego łańcucha. Sformułowano układ równań kinetyki agregacji (7), którego rozwiązanie w przybliżeniu stacjonarnym doprowadziło do określenia kąтового rozkładu szybkości nukleacji w systemach poddanych działaniu zewnętrznych sił orientujących (wzory (35) i (36)). Określono potencjał termodynamiczny kontrolujący proces nukleacji wielołańcuchowej (wzór (19)) oraz temperaturę krytyczną (wzór (28)).

Termodynamiczne i kinetyczne charakterystyki zarodkowania w układach poddanych orientacji molekularnej są, w ujęciu tego modelu, zależne od kąta orientacji. Szczegółowe wyrażenia opisujące kątowe zróżnicowanie kinetyki nukleacji oraz równowagowej temperatury topnienia wyprowadzono przykładowo dla stopów lub roztworów polimerów poddanych jednoosiowemu przepływowi rozciągającemu (wzory (46), (52), (53)) w przybliżeniu łańcuchów gaussowskich.

Przewidywane przez model efekty orientacji molekularnej zależą od stopnia relaksacji konformacji łańcuchów podczas agregacji. W przypadku braku relaksacji teoria przewiduje najsilniejsze zróżnicowanie kątowe szybkości nukleacji stacjonarnej i temperatury krytycznej. Przyjmując tzw. "równowagowe" przejście konformacyjne, któremu towarzyszy pewna relaksacja, otrzymuje się łagodniejsze zróżnicowanie kątowe, zbliżone do przewidywanych przez wcześniejszą teorię nukleacji w układach izolowanych, sztywnych pałeczek (Rys.3 i 4).