

5.53 — tworzywa sztuczne
polimery

L. Jarecki, M. Kość, A. Ziabicki

TEORIA KRYSZALIZACJI
W ZEWNĘTRZNYM POLU ELEKTRYCZNYM

22/1990

P. 269



WARSZAWA 1990

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 10 stycznia 1990 r.



56786



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 130 egz. Ark.wyd. 1,7 Ark.druk.2,25

Oddano do drukarni w maju 1990 r.

Nr zamówienia 264/90

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Śniadeckich 8

Teoria krystalizacji w zewnętrznym polu elektrycznym

Streszczenie

Omówiono termodynamiczną teorię krystalizacji w zewnętrznym polu elektrycznym oraz sformułowano molekularny model zarodkowania i krystalizacji. Zaproponowano równanie ciągłości rozkładu agregatów z uwzględnieniem strumieni wzrostu i rotacji agregatów w polu elektrycznym. W dyskusji ograniczono się do procesu stacjonarnego. Określono wpływ zewnętrznego pola na stopień przechłodzenia kryształów w układach cząsteczek wykazujących trwałe lub indukowane momenty dipolowe. Stopień przechłodzenia kryształu zależy od orientacji w polu. Przewidywane efekty są znacznie silniejsze w przypadku kryształów wykazujących polaryzację trwałą, podczas gdy efekty polaryzacji indukowanej są małe.

I. Wstęp

Badania krystalizacji polimerów w polu elektrycznym związane są głównie z polifluorkiem winylidenu - PVDF. Wynika to z szerokiej dostępności, potencjalnych zastosowań praktycznych, a przede wszystkim z dużego momentu dipolowego wiązań C-F, co decyduje o silnym oddziaływaniu PVDF z polem elektrycznym.

Polifluorek winylidenu jest polimerem o najprostszej strukturze łańcucha typu polietylenu, z podstawionymi atomami fluoru w co drugim atomie węgla. Stąd jego wzór sumaryczny: $(CF_2H_2)_n$. Polimer ten ma temperaturę zeszklenia [1] $T_g = -45^\circ C$. Krystalizuje w dwóch podstawowych formach: jednoskośnej α i rombowej β [2]. Temperatura topnienia $T_m = 171^\circ C$ (również

podawane w literaturze są temperatury 200 i 210°C).

Forma krystaliczna α (nazywana również formą II) PVDF cechuje się konformacją łańcucha typu TGT \bar{G} o energii -23 kcal/mol. Struktura krystaliczna jest jednoskośna ze stałymi sieciowymi: $a=4.96 \text{ \AA}$, $b=9.64 \text{ \AA}$, $c=4.62 \text{ \AA}$ i $\beta=90^\circ$. Moment dipolowy monomeru rozłożyć można na moment równy $4.0 \cdot 10^{-28} \text{ C}\cdot\text{cm}$ w kierunku prostopadłym do łańcucha i $3.4 \cdot 10^{-28} \text{ C}\cdot\text{cm}$ w kierunku równoległym.

W formie krystalicznej β (lub I) łańcuchy mają konformację płaskiego zygzaka o energii -17 kcal/mol. Struktura krystaliczna odpowiada sieci rombowej o stałych $a=8.58 \text{ \AA}$, $b=4.91 \text{ \AA}$, $c=2.86 \text{ \AA}$. Wypadkowy moment dipolowy skierowany jest prostopadle do łańcucha i ma wartość $7.0 \cdot 10^{-28} \text{ C}\cdot\text{cm}$. Forma ta ma własności piezoelektryczne, a jej stała piezoelektryczna jest rzędu 10^{-2} C/m^2 [5].

Oprócz dwóch form podstawowych znane są jeszcze dwie formy zbliżone do formy β tj. γ i δ . Formy β, γ, δ otrzymuje się z fazy α za pomocą polaryzowania w polu elektrycznym i obróbki mechanicznej.

Próbki PVDF przygotowywane do badań mają zwykle postać folii o grubości rzędu $50 \mu\text{m}$. Często dodaje się do PVDF plastyfikatora.

Wstępna obróbka próbek polega na:

- polaryzowaniu w polu elektrycznym o natężeniu rzędu 0.1 MV/cm, co odpowiada przyłożeniu do typowej próbki napięcia około 500 V,
- obróbce mechanicznej, w temperaturze powyżej 75°C,

polegającej na rozciąganiu, walcowaniu lub ściskaniu.

Do podstawowych metod stosowanych w badaniach PVDF należą:

- szerokokątowe badania rentgenowskie (WAXS),
- mikroskopia polaryzacyjna,
- różnicowa kalorymetria skanningowa (DSC),
- spektroskopia w podczerwieni,
- pomiary stałych piezoelektrycznych.

Podstawowe badania morfologii krystalitów PVDF pozwoliły stwierdzić następujące fakty:

- w większości wypadków krystalizacja PVDF prowadzi do powstawania sferolitów,
- w wysokich temperaturach powstaje forma γ [3],
- pod wysokim ciśnieniem powstaje forma β [7],
- w temperaturach powyżej 150°C krystality mają formę α lub γ , a udział formy γ rośnie ze wzrostem pola od 1 do 40% [8],
- w trakcie procesu kierunkowej krystalizacji ("directional solidification") powstaje zorientowana faza α i małe sferolity β [2].

Sformułowano również wnioski dotyczące wymuszonych przejść między fazami. Stwierdzono m.in., że:

- rozciąganie lub ściskanie w temperaturze poniżej 130°C prowadzi do przejść formy α w β [6],
- w słabym polu elektrycznym, faza α przechodzi w fazę β

[4], przy czym udział fazy β rośnie z czasem polaryzowania w temperaturze 75-90°C.

Badania kinetyki krystalizacji prowadziły początkowo do rozbieżnych rezultatów. Gianotti [10] ustalił wykładnik Avramiego PVDF na poziomie 3.5 i stwierdził przy tym pogrubianie się lamelli. Późniejsze badania (Nakamura [9]) skorygowały tę wartość do przedziału 2-3. Dodatkowe wnioski z przeprowadzonych ostatnio doświadczeń kinetycznych to:

- wzrost stopnia krystaliczności z czasem polaryzowania [4].
- opóźnienie w nukleacji fazy γ [8].

Interesujące są własności piezoelektryczne PVDF. Badania prowadzone w tym kierunku obejmowały pomiary: stałej piezoelektrycznej, stałej dielektrycznej, zmian kształtu kryształów. Tasaka i Miyata [11] zaobserwowali wzrost stałej piezoelektrycznej z temperaturą i deformacją. Podobny wzrost powoduje również wydłużanie czasu polaryzowania próbek [4].

II. Teoria termodynamiczna

Jedną z pierwszych prób wyjaśnienia niektórych aspektów krystalizacji PVDF w polu elektrycznym była praca Maranda, Steina i Stacka [8]. Autorzy oparli się w niej na klasycznej już teorii nukleacji jednorodnej wg. Turnbulla i Fischera a rozwijanej dalej m.in. przez Hoffmana i Laurizena [12]. W tym

podejściu najistotniejsza fizycznie jest energia swobodna tworzenia zarodka ΔF , która jest w ogólnym przypadku zależna od zewnętrznego pola.

Autorzy rozważają cztery możliwe stany: układ amorficzny w polu elektrycznym i bez niego oraz układ z zarodkami krystalicznym w polu i bez. Korzystając z przemienności diagramu energetycznego, energię swobodną tworzenia zarodka w polu o natężeniu E zapisać można w postaci:

$$\Delta F_E = \Delta F_0 - \Delta F_E^a + \Delta F_E^c \quad (1)$$

gdzie ΔF_0 jest energią swobodną tworzenia zarodka przy braku pola zewnętrznego, zaś ΔF_E^a i ΔF_E^c są zmianami energii swobodnej, odpowiednio dla układu amorficznego i krystalicznego, wynikającymi z przyłożenia pola o natężeniu E . Różnicę energii $\Delta F_E^c - \Delta F_E^a$ interpretować można jako zmianę energii swobodnej kondensatora, który w stanie początkowym wypełniony jest substancją amorficzną, a w końcowym - materiałem zawierającym zarodki krystaliczne.

Kluczowym punktem staje się w tym momencie obliczenie wymienionej powyżej zmiany energii kondensatora.

Elementarne zasady termodynamiki pozwalają zapisać infinitezymalną zmianę energii swobodnej w postaci:

$$dF(T,V,E) = dF_0(T,V) - V D \cdot dE \quad (2)$$

gdzie V jest objętością układu zaś D wektorem indukcji elektrostatycznej, czyli sumą zewnętrznego pola E i wektora polaryzacji -

$$D = \epsilon \epsilon_0 E + P_0 \quad (3)$$

Przy założeniu niezmienności objętości i niezmienności polaryzacji mamy stąd:

$$F(T, V, E) = F_0(T, V) - V \left[P_0 \cdot E + \frac{\epsilon \epsilon_0 E^2}{2} \right] \quad (4)$$

W rozważanym przez autorów przypadku układ w stanie końcowym nie jest jednorodny - składa się z zarodków o trwałej polaryzacji P_c i stałej dielektrycznej ϵ_c , oraz amorficznej matrycy ze stałą dielektryczną ϵ_a i zerową polaryzacją. Zmianę energii swobodnej takiego układu zapisać można w postaci:

$$\Delta F(T, V, E) = -V_c \left[P_0 \cdot E_0 + \frac{\epsilon \epsilon_0 E^2}{2} - \frac{\epsilon_a \epsilon_0 E^2}{2} \right] \quad (5)$$

gdzie V_c jest objętością kondensatora, a P_0 i ϵ są funkcjami ułamka objętościowego krystalitów w układzie, v , -

$$P_0 = v \frac{2\epsilon_a}{\epsilon_a + \epsilon_c} P_c \quad (6)$$

$$\epsilon = \epsilon_a \frac{\epsilon_a + \epsilon_c + v(\epsilon_a - \epsilon_c)}{\epsilon_a + \epsilon_c - v(\epsilon_c - \epsilon_a)} \quad (7)$$

Istotnym krokiem było wprowadzenie przez autorów uproszczenia - założenia, że objętość zarodków jest mała w porównaniu z objętością kondensatora tj. $v \ll 1$.

Rozwinięcie ΔF względem v do wyrazu liniowego prowadzi ostatecznie do

$$\Delta F(T, V, E) = \Delta F_0 - NV_z \frac{2\epsilon_a}{\epsilon_a + \epsilon_c} \left[P_c \cdot E + \frac{\epsilon_0 (\epsilon_a - \epsilon_c) E^2}{2} \right] \quad (8)$$

gdzie N , V_z są odpowiednio ilością i objętością zarodków.

Podstawowy wniosek omawianej teorii wynika bezpośrednio z postaci ΔF_E . Otóż, zwykle $\epsilon_a > \epsilon_c$ i wartość energii ΔF_E w istotny sposób zmienia się w zależności od polaryzacji krystalitów. Dla krystalitów niepolarnych ($P_c \cong 0$) poprawka wnoszona do energii swobodnej przez oddziaływanie z polem jest dodatnia; w przypadku $P_c \neq 0$ może mieć znak przeciwny. Stąd też wytłumaczalne stają się:

- wzrost szybkości nukleacji fazy γ ($P_c > 0$) ze wzrostem pola,
- obniżenie szybkości nukleacji fazy α ($P_c = 0$).

Model Maranda, Steina i Stacka [8] nie uwzględnia jednak anizotropii molekularnej elementów kinetycznych (segmentów łańcucha) podlegających krystalizacji oraz stanu orientacji molekularnej w polu elektrycznym. Wynika to z przyjęcia makroskopowego modelu materiału izotropowego bez uwzględnienia anizotropii molekularnej segmentów. Dotyczy to trwałych i indukowanych momentów dipolowych w fazie amorficznej i krystalicznej, oraz stanu ich orientacji w polu elektrycznym. Konieczne jest podejście do tego zagadnienia na poziomie molekularnym, co pozwoliłoby uwzględnić efekty wynikające z molekularnej anizotropii polaryzowalności oraz molekularnej polaryzacji trwałej w stanie amorficznym i krystalicznym.

III. Teoria molekularna

1. Model molekularny agregacji

Przyjmuje się, że pojedyncze elementy kinetyczne biorące udział w procesie zarodkowania i krystalizacji wykazują w polu elektrycznym \underline{E} elektryczny moment dipolowy \underline{p} . W polimerach mogą to być segmenty łańcucha obdarzone momentem dipolowym trwałym, indukowanym lub sumą tych momentów:

$$\underline{p} = \mu_a \underline{u} + \underline{\alpha} \cdot \underline{E} \quad (9)$$

gdzie μ_a jest trwałym elektrycznym momentem dipolowym, $\underline{\alpha}$ - tensorem polaryzowalności elementu pojedynczego, \underline{u} - wektorem jednostkowym.

Rozkład elementów pojedynczych w przestrzeni translacji i rotacji opisany jest funkcją ciągłą $c(\underline{r}, \underline{u})$, dwukrotnie różniczkowalną względem zmiennej położenia \underline{r} i orientacji \underline{u} . Zmienna \underline{r} określa położenie środka masy elementu pojedynczego w przestrzeni translacji, zmienna \underline{u} będąca wektorem jednostkowym określa orientację elementu w polu. Rozkład ten można przedstawić w postaci:

$$c(\underline{r}, \underline{u}) = c(\underline{r})w(\underline{r}, \underline{u}) \quad (10)$$

gdzie $c(\underline{r})$ określa rozkład koncentracji środków masy pojedyn-

czych elementów kinetycznych, $w(\underline{r}, \underline{u})$ jest znormalizowanym do jedności rozkładem orientacji tych elementów w punkcie \underline{r} . W zakresie niniejszego opracowania dyskutowane będą układy jednorodnie translacyjnie, ale wykazujące anizotropię funkcji rozkładu orientacji molekularnej. Nie przewiduje się istotnych niejednorodności układu w przestrzeni translacji i związane z tym strumienie translacji znikają. Wtedy można przyjąć $c(\underline{r})=c$ oraz $w(\underline{r}, \underline{u})=w(\underline{u})$.

W warunkach równowagi termodynamicznej rozkład orientacji elementów pojedynczych jest rozkładem Boltzmann'a, kontrolowanym przez energię potencjalną elementu pojedynczego $U_1(\underline{u})$ w polu:

$$w(\underline{u}) = C e^{-U_1(\underline{u})/kT} \quad (11)$$

gdzie C jest stałą normalizacyjną.

Elementy pojedyncze tworzą agregaty uporządkowane, które w odpowiednich warunkach termodynamicznych (poniżej temperatury krytycznej) mogą rosnąć tworząc zarodki i kryształy. Rozkład agregatów określony jest funkcją $\rho(g, \underline{u})$ w przestrzeni wielkości agregatu (g) i orientacji (\underline{u}). Zmienna g określa liczbę elementów pojedynczych tworzących agregat (lub objętość agregatu). Wersor \underline{u} określa wyróżniony kierunek agregatu. Zakłada się symetrię jednoosiową powstających agregatów.

Gęstość strumienia agregatów \underline{j} w przestrzeni wielkości agregatu (g) i orientacji (\underline{u}) można przedstawić przez następujące strumienie składowe:

$$\dot{j} = (j_{gr}, j_{rot}) \quad (12)$$

gdzie j_{gr} jest gęstością strumienia w przestrzeni wielkości agregatów i określa kinetykę wzrostu agregatów, j_{rot} jest gęstością strumienia rotacji agregatów w polu. Ze względu na przyjętą translacyjną jednorodność układu, strumień translacyjny agregatów znika i nie jest brany pod uwagę.

Równanie ciągłości na rozkład gęstości agregatów w przestrzeni wzrostu i orientacji ma ogólną postać:

$$\partial\rho/\partial t + \text{Div}(j_{gr}, j_{rot}) = 0 \quad (13)$$

gdzie Div jest operatorem dywergencji określonym w przestrzeni wzrostu i obrotów.

Gęstość strumienia wzrostu przyjmuje postać [13,14]:

$$j_{gr} = k_{g-1}^+ \rho(g-1, \underline{u}) - k_g^- \rho(g, \underline{u}) \cong -k_g^- [\partial\rho/\partial g + \rho \partial(\Delta F)/\partial g] \quad (14)$$

gdzie stała kinetyczna reakcji odłączenia elementu pojedynczego od zarodka o wielkości g dla zarodków regularnych [13] $k_g^- = g^{2/3} k^-$. Stała k^- ma sens gęstości powierzchniowej stałej kinetycznej reakcji odłączenia. Operator $\partial/\partial g$ jest operatorem gradientu w przestrzeni wielkości agregatu. ΔF jest entalpią swobodną utworzenia pojedynczego (izolowanego) agregatu o wielkości g i orientacji \underline{u} w polu elektrycznym, wyrażoną w jednostkach kT :

$$\Delta F(g, \underline{u}) = F_c(g, \underline{u}) - gF_1 \quad (15)$$

F_c jest entalpią swobodną w jednostkach kT izolowanego agregatu wielkości g i orientacji \underline{u} w polu, F_1 jest entalpią swobodną w jednostkach kT elementu pojedynczego w polu elektrycznym:

$$F_1 = -\ln(Z/c) \quad (16)$$

gdzie Z jest sumą statystyczną

$$Z = (4\pi)^{-1} \int e^{-U_1(\underline{u})/kT} d\underline{u} \quad (17)$$

$U_1(\underline{u})$ jest energią potencjalną elementu pojedynczego o orientacji \underline{u} w zewnętrznym polu elektrycznym. c jest stężeniem elementów pojedynczych w fazie amorficznej.

Składowa rotacyjna gęstości strumienia agregatów wynika z niezerowego gradientu kąтового energii swobodnej agregatu $\ln \rho + E_c$ w zbiorze agregatów, poddanych działaniu zewnętrznego pola elektrycznego (lub magnetycznego) i wynosi:

$$j_{\text{rot}} = -\underline{D}_{\text{rot}} \cdot (\nabla_{\text{rot}} \rho + \rho \nabla_{\text{rot}} E_c) \quad (18)$$

gdzie $\underline{D}_{\text{rot}}$ jest tensorem dyfuzji rotacyjnej agregatu. Dla uproszczenia przyjmuje się jednoosiową symetrię tego tensora, tzn. jednoosiowe agregaty. Wtedy także operator gradientu obrotowego upraszcza się istotnie i przyjmuje postać:

$$\nabla_{\text{rot}} = \underline{u} \times (\partial / \partial \underline{u}) \quad (19)$$

Energia wewnętrzna izolowanego agregatu, E_c (wyrażona w jednostkach kT) zależy od wielkości agregatu i jego orientacji w polu, $E_c = E_c(g, \underline{u})$.

Równanie ciągłości (13) na funkcję rozkładu agregatów w przestrzeni wielkości i orientacji w polu, po podstawieniu składowych wzrostu i rotacji (14), (18), przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \partial \rho / \partial t - k^- \bar{\partial} [g^{2/3} (\partial \rho / \partial g + \rho \partial \Delta F / \partial g)] / \partial g + \\ - D_{rot} \nabla_{rot} \cdot (\nabla_{rot} \rho + \rho \nabla_{rot} E_c) = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

Przyjęto, że agregaty mają symetrię jednoosiową. D_{rot} jest stałą dyfuzji rotacyjnej wokół osi prostopadłej do osi głównej agregatu. k^- jest gęstością powierzchniową stałej kinetycznej reakcji odłączenia elementu pojedynczego.

W niniejszym opracowaniu ograniczamy się do dyskusji stacjonarnego procesu zarodkowania, tzn. procesu charakteryzującego się ustalonym w czasie rozkładem agregatów:

$$\partial \rho / \partial t = 0 \quad (21)$$

Stacjonarne równanie ciągłości można zapisać w postaci:

$$[L_{gr} + (D_{rot}/k^-) L_{rot}] \rho = 0 \quad (22)$$

gdzie L_{gr} , L_{rot} są liniowymi operatorami różniczkowymi drugiego rzędu, opisującymi proces wzrostu i rotacji agregatów w polu zewnętrznym. Operatory te są zdefiniowane następująco:

- operator wzrostu agregatu

$$L_{gr}\rho \equiv \partial [g^{2/3} (\partial\rho/\partial g + \rho\partial\Delta F/\partial g)]/\partial g \quad (23)$$

- operator obrotu agregatu

$$L_{rot}\rho = \sin^{-1}\theta \partial [\sin\theta (\partial\rho/\partial\theta + \rho\partial E_c/\partial\theta)]/\partial\theta \quad (24)$$

Rozwiązania stacjonarnego równania ciągłości poszukuje się dla następujących warunków brzegowych:

(1) dla $g=1$ rozwiązanie powinno przechodzić w funkcję rozkładu elementów pojedynczych:

$$\rho(g=1, \underline{u}) = cw(\underline{u}) \quad (25)$$

(2) agregaty przyjmują rozmiary skończone, tzn.

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \rho(g, \underline{u}) = 0 \quad (26)$$

Względem zmiennej orientacji \underline{u} funkcja rozkładu agregatów powinna być ciągła i periodyczna odpowiednio do symetrii energii potencjalnej elementów w polu zewnętrznym.

Przyjmuje się, że entalpia swobodna utworzenia agregatu ΔF w polu elektrycznym zależy nie tylko od natężenia pola \underline{E} i wielkości agregatu g , ale także od orientacji agregatu \underline{u} w tym polu $\Delta F = \Delta F(g, \underline{u}; \underline{E})$. Stąd też warunek termodynamiczny $\partial\Delta F/\partial g = 0$ prowadzi do uzależnienia wielkości krytycznej agregatu od orientacji w polu elektrycznym $g^* = g^*(\underline{u}; \underline{E})$.

Szybkość zarodkowania w układzie zdefiniowana jest jako całkowity strumień agregatów przez granicę rozmiarów krytycznych $g^*(\underline{u}; E)$ dzielącą przestrzeń wielkości i orientacji agregatów na obszar agregatów podkrytycznych i nadkrytycznych

$$\dot{N} = \int \frac{j}{g^*(\underline{u})} d\underline{u} \quad (27)$$

Rozkładając gęstość strumienia j na składowe wzrostu j_{gr} i obrotu j_{rot} otrzymuje się szybkość zarodkowania wyrażoną przez sumę członu wynikającego ze wzrostu i członu rotacyjnego

$$\dot{N} = \dot{N}_{gr} + \dot{N}_{rot} \quad (28)$$

Człon wynikający ze wzrostu - $\dot{N}_{gr} = \int \frac{j_{gr}}{g^*(\underline{u})} d\underline{u}$, a człon

rotacyjny - $\dot{N}_{rot} = \int \frac{j_{rot}}{g^*(\underline{u})} d\underline{u}$.

Człon rotacyjny kinetyki zarodkowania w zewnętrznym potencjalnym polu orientującym jest analogiczny do znanego pojęcia nukleacji atermicznej z tą różnicą, że bezwzrostowe przekształcenie agregatu w zarodek następuje nie w wyniku zmiany temperatury, lecz w wyniku zmiany orientacji w tym polu.

Uzyskanie rozwiązania analitycznego stacjonarnego równania ciągłości (22) jest możliwe metodą małego parametru, przyjmując jako mały parametr równania $\epsilon = D_{rot}/K^-$. Wtedy poszukuje się rozwiązania ρ tego równania w postaci rozwinię-

cia w szereg względem małego parametru

$$\rho = \rho_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon^i \rho_i \quad (29)$$

gdzie ρ_0 jest rozkładem agregatów jaki wynikałby z izolowanego procesu wzrostu, bez efektów dyfuzji rotacyjnej i jest rozwiązaniem równania:

$$L_{gr}\rho_0 = 0 \quad (30)$$

ρ_i ($i=1,2,3,\dots$) są poprawkami wyższych rzędów względem małego parametru ϵ , wynikającymi ze sprzężenia wzrostu agregatów i dyfuzji rotacyjnej w polu zewnętrznym. Poprawki te są rozwiązaniami układu liniowych równań różniczkowych drugiego rzędu

$$L_{gr}\rho_i + L_{rot}\rho_{i-1} = 0 \quad (31)$$

Warunki brzegowe dla rozwiązania podstawowego ρ_0 przyjmują postać

$$\rho_0(g=1, \underline{y}) = c w(\underline{y}) \quad (32)$$

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \rho_0(g, \underline{y}) = 0 \quad (33)$$

a dla poprawek ρ_i ($i=1,2,3,\dots$)

$$\rho_i(g=1, \underline{y}) = 0 \quad (34)$$

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \rho_i(g, \underline{y}) = 0 \quad (35)$$

Przyjmując rozwiązanie z dokładnością do członu liniowego względem małego parametru, otrzymuje się następujące wyrażenia na gęstość strumienia wzrostu i rotacji agregatów

$$\frac{j_{gr}}{k_g^{-2/3}} = -(\partial\rho_0/\partial g + \rho_0 \partial\Delta F/\partial g) - \epsilon (\partial\rho_1/\partial g + \rho_1 \partial\Delta F/\partial g) + o(\epsilon^2) \quad (36)$$

$$\frac{j_{rot}}{k^-} = -\epsilon (\nabla_{rot}\rho_0 + \rho_0 \nabla_{rot} E_c) + o(\epsilon^2) \quad (37)$$

Taka postać gęstości strumienia wzrostu i rotacji wskazuje, że zasadniczym członem w kinetyce zarodkowania jest człon wynikający ze wzrostu. Człon rotacyjny jest o rząd małego parametru niższy. Z dokładnością do członów liniowych względem małego parametru szybkość zarodkowania wyraża się więc

$$\dot{N} = \dot{N}_{gr}(\rho_0) + \epsilon [\dot{N}_{gr}(\rho_1) + \dot{N}_{rot}(\rho_0)] + o(\epsilon^2) \quad (38)$$

gdzie podstawowy człon rozwinęcia, $\dot{N}_{gr}(\rho_0)$, wynika wyłącznie ze wzrostu agregatów i zależy od rozwiązania podstawowego ρ_0 . W tym przybliżeniu poprawka wynikająca z dyfuzji rotacyjnej, $\epsilon \dot{N}_{rot}(\rho_0)$, jest liniowa względem małego parametru i zależy wyłącznie od rozkładu podstawowego ρ_0 . Określenie poprawek wyższych rzędów w kinetyce zarodkowania w zewnętrznym polu elektrycznym, wynikających zarówno ze wzrostu jak też dyfuzji rotacyjnej agregatów, wymaga wyznaczenia poprawek ρ_1 rozkładu agregatów z układu równań różniczkowych (31) z warunkami brzegowymi (34,35).

Człon podstawowy rozwinięcia rozkładu agregatów (29) względem małego parametru, będący rozwiązaniem równania różniczkowego (30) z warunkami brzegowymi (32,33), przyjmuje postać

$$\rho_0(g, \underline{u}) = cw(\underline{u}) e^{-\Delta F(g, \underline{u})} \int_g^{\infty} e^{\Delta F} dg / \int_1^{\infty} e^{\Delta F} dg \quad (39)$$

Ograniczając się do członu podstawowego ρ_0 , gęstość strumienia wzrostu agregatów otrzymuje się w następującej postaci

$$j_{gr}(g, \underline{u}) = k^- g^{2/3} cw(\underline{u}) / \int_1^{\infty} e^{\Delta F} dg \quad (40)$$

Entalpia swobodna tworzenia agregatu $\Delta F(g, \underline{u})$ wyrażona jest w jednostkach kT . Stosując dla całki w mianowniku wzoru (40) przybliżenie analogiczne do przybliżenia sumy przez maksymalny składnik, otrzymuje się

$$j_{gr}(g, \underline{u}) = k^- g^{2/3} cw(\underline{u}) e^{-\Delta F^*(\underline{u})} \quad (41)$$

gdzie $\Delta F^*(\underline{u})$ jest energią tworzenia agregatu krytycznego o orientacji \underline{u} w polu elektrycznym (lub magnetycznym).

2. Temperatura krytyczna krystalizacji

Efektywny wzrost agregatu o określonej wielkości g i orientacji \underline{u} w polu następuje przy warunku termodynamicznym

$$\partial\Delta F(g, \underline{u})/\partial g < 0 \quad (42)$$

W granicy termodynamicznej dla krystalizacji ($g \rightarrow \infty$) otrzymuje się warunek krytyczny przemiany dla kryształu o orientacji \underline{u} w polu zewnętrznym

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \partial\Delta F(g, \underline{u})/\partial g = 0 \quad (43)$$

z którego można wyznaczyć temperaturę krytyczną przemiany. Rozpisując szczegółowo energię tworzenia agregatu ΔF , warunek krytyczny (43) przyjmuje postać

$$\lim_{g \rightarrow \infty} [\mu_g^0 - \mu_{g-1}^0 - \mu_1^0 + U_g(\underline{u}) - U_{g-1}(\underline{u}) + kT \ln(Z/c)] = 0 \quad (44)$$

$\mu_g^0 - \mu_{g-1}^0 - \mu_1^0$ jest zmianą potencjału chemicznego agregatu, towarzyszącą elementarnemu procesowi wzrostu o jeden element bez obecności pola zewnętrznego. $U_g(\underline{u}) - U_{g-1}(\underline{u})$ jest zmianą energii potencjalnej agregatu o orientacji \underline{u} w polu przy wzroście o jeden element. $-kT \ln(Z/c)$ jest energią swobodną pojedynczego elementu kinetycznego w zewnętrznym polu elektrycznym w fazie amorficznej, gdzie Z jest całką statystyczną określoną wzorem (17), c jest stężeniem elementów pojedynczych

w fazie amorficznej.

W granicy termodynamicznej ($g \rightarrow \infty$) zmianę potencjału chemicznego $\mu_g^0 - \mu_{g-1}^0 - \mu_1^0$ można wyrazić przez entalpię i entropię krystalizacji w warunkach bez pola zewnętrznego

$$\lim_{g \rightarrow \infty} (\mu_g^0 - \mu_{g-1}^0 - \mu_1^0) = \delta h_0 - T \delta s_0 \quad (45)$$

Podobnie,

$$\lim_{g \rightarrow \infty} U_g(\underline{u}) - U_{g-1}(\underline{u}) = \delta U_c(\underline{u}) \quad (46)$$

jest zmianą energii potencjalnej kryształu o orientacji \underline{u} w polu, towarzyszącą przyłączeniu pojedynczego elementu z fazy amorficznej. Ostatecznie otrzymuje się następujące równanie na temperaturę krytyczną dla kryształu o orientacji \underline{u} w polu elektrycznym (lub magnetycznym)

$$T_m^0 / T_m + (k T_m / |\delta h_0|) \ln Z(E, T_m) = 1 - \delta U_c / |\delta h_0| \quad (47)$$

gdzie $T_m^0 = \delta h_0 / (\delta s_0 + k \ln c)$ jest temperaturą krytyczną przemiany w warunkach bez pola zewnętrznego ($E=0$).

Przyjmując, że elementy pojedyncze w fazie amorficznej w zewnętrznym polu elektrycznym wykazują trwały elektryczny moment dipolowy μ_a , oraz moment indukowany, scharakteryzowany molekularnym tensorem polaryzowalności $\underline{\alpha}_a$ elementu pojedynczego, otrzymuje się dla pola elektrostatycznego o natężeniu \underline{E}

$$\ln Z \cong (1/6) \mu_a^2 E^2 / kT + (1/6) E^2 \text{tr} \underline{\alpha}_a \quad (48)$$

Drugi człon zależny od pola zewnętrznego w wyrażeniu na temperaturę krytyczną przemiany wynika z potencjału kryształu w tym polu. Przyjmując jednoosiowy tensor polaryzowalności elementu pojedynczego (segmentu łańcucha) w kryształach oraz zakładając brak polarności trwałej kryształu (tzn. kryształ niepolarny), otrzymuje się

$$\delta U_c(\underline{u}) = -(1/2)\Delta\alpha_c(\underline{E}\cdot\underline{u})^2 + (1/2)\alpha_{\perp,c}E^2 \quad (49)$$

gdzie $\Delta\alpha_c = \alpha_{\parallel,c} - \alpha_{\perp,c}$ jest różnicą polaryzowalności osiowych elementu pojedynczego w kryształach.

Dla kryształów wykazujących polaryzację trwałą

$$\delta U_c(\underline{u}, \underline{u}') = -\mu_c \underline{E}\cdot\underline{u}' - (1/2)\Delta\alpha_c(\underline{E}\cdot\underline{u})^2 + (1/2)\alpha_{\perp,c}E^2 \quad (50)$$

gdzie \underline{u} jest wektorem osi głównej jednoosiowego tensora polaryzowalności segmentu w kryształach, \underline{u}' wektorem trwałego momentu dipolowego segmentu w kryształach. W przypadku współosiowości polaryzowalności molekularnej i trwałego momentu dipolowego, $\underline{u} = \underline{u}'$ i problem jest jednoosiowy. W przypadku silnych efektów polaryzacji trwałej, efekty indukowane mogą być pominięte. Wtedy również zagadnienie redukuje się do jednoosiowego.

Po podstawieniu wyrażen (48), (49) do równania (47), otrzymuje się w przybliżeniu następujące wyrażenie na temperaturę krytyczną krystalizacji dla kryształów niepolarnych (bez polaryzacji trwałej) o orientacji \underline{u} w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu \underline{E}

$$\frac{T_m(\underline{u}; \underline{E})}{T_m^0} \cong 1 - \frac{\mu_a^2 E^2}{6kT_m^0 |\delta h_0|} + [3(\Delta\alpha_c / \Delta\alpha_a) (\underline{E} \cdot \underline{u} / E)^2 - 1] \frac{\Delta\alpha_a E^2}{6|\delta h_0|} +$$

$$+(\alpha_{\perp, c} / \alpha_{\perp, a} - 1) \frac{\alpha_{\perp, a} E^2}{2|\delta h_0|} \quad (51)$$

Analogicznie, po podstawieniu wyrażeń (48), (50) do równania (47), otrzymuje się następujące wyrażenie na temperaturę krytyczną w polu elektrycznym dla kryształów wykazujących istotną polaryzację trwałą

$$\frac{T_m(\underline{u}; \underline{E})}{T_m^0} \cong 1 + \frac{\mu_c \underline{E} \cdot \underline{u}}{|\delta h_0|} - \frac{\mu_a^2 E^2}{6kT_m^0 |\delta h_0|} \quad (52)$$

We wzorze tym pominięto efekty polaryzacji indukowanej jako znacznie słabsze od efektów polaryzacji trwałej:

Momenty dipolowe trwałe (μ_a , μ_c) oraz anizotropie polaryzowalności molekularnej ($\Delta\alpha_a$, $\Delta\alpha_c$) i wartości główne tensora polaryzowalności molekularnej ($\alpha_{\perp, a}$, $\alpha_{\perp, c}$) pojedynczych elementów kinetycznych w fazie amorficznej i krystalicznej, występujące we wzorach na temperaturę krytyczną są wielkościami efektywnymi, uwzględniającymi wewnętrzne i kierunkowe pola elektryczne, różniące się od pola zewnętrznego [15]. Stosując podejście Onsagera [15, 16] biorące pod uwagę wpływ pola kierunkowego dipoli, trwały dipol elektryczny elementu pojedynczego o momencie dipolowym μ przyjmuje następującą wartość

efektywną w fazie amorficznej lub krystalicznej:

$$\mu_a = (\epsilon_a + 2)\mu/3 \quad (53)$$

$$\mu_c = (\epsilon_c + 2)\mu/3$$

ϵ_a , ϵ_c są średnimi wartościami przenikalności dielektrycznej fazy amorficznej i krystalicznej.

Stosując podobne przybliżenia dla określenia efektywnej polaryzowalności molekularnej otrzymuje się dla fazy amorficznej i krystalicznej [17]

$$\alpha_a = (\epsilon_a + 2)\alpha/3 \quad (54)$$

$$\alpha_c = (\epsilon_c + 2)\alpha/3$$

Stosując wzory (53), (54) otrzymuje się następujące wyrażenie na temperaturę krytyczną krystalizacji dla kryształów niepolarnych

$$\frac{T_m(\underline{u}, E)}{T_m^0} \cong 1 - \frac{(\epsilon_a + 2)^2 \mu^2 E^2}{54kT_m^0 |\delta h_0|} + \left[\frac{3(\epsilon_c + 2)(\underline{E} \cdot \underline{u}/E)^2}{\epsilon_a + 2} - 1 \right] \frac{\Delta \alpha E^2}{|\delta h_0|} + \frac{(\epsilon_c - \epsilon_a) \alpha_{\perp} E^2}{6|\delta h_0|} \quad (55)$$

Podobnie dla kryształów o polaryzacji trwałej wzór (52) przyjmuje postać

$$\frac{T_m^0(\underline{u}, \underline{E})}{T_m^0} \cong 1 + \frac{(\epsilon_c + 2)\mu \underline{E} \cdot \underline{u}}{3|\delta h_0|} - \frac{(\epsilon_a + 2)^2 \mu^2 E^2}{54kT_m^0|\delta h_0|} \quad (56)$$

3. Obliczenia numeryczne

Obliczenia numeryczne krytycznej temperatury krystalizacji w zewnętrznym polu elektrycznym przeprowadzono wg. wzoru (55) dla kryształów niepolarnych. Przyjęto przykładowo dane dla p,p'-druheptylazobenzenu [15]:

$$\epsilon_a = 2.45$$

$$\epsilon_c = 2.48$$

$$\mu = 0$$

$$\Delta\alpha = 52.5 \times 10^{-40} \text{ Fm}^2$$

$$\alpha_{\perp} = 46.8 \times 10^{-40} \text{ Fm}^2$$

$$|\delta h_0| = 1.02 \text{ J/N}_A \quad (\text{N}_A - \text{l. Avogadro})$$

$$T_m^0 = 397^\circ \text{K}$$

Wyniki obliczeń przedstawione są na rys.1, gdzie wykreślono zależności przechłodzenia $T_m - T_m^0$ indukowanego zewnętrznym polem elektrostatycznym, w zależności od natężenia tego pola E. Przedstawiono przykładowo dwie zależności, tj. dla kryształów

zorientowanych równoległe (\parallel) i prostopadle (\perp) do pola. Dla orientacji pośrednich, przechłodzenia indukowane polem leżą w zakresie ograniczonym tymi krzywymi. Wnioskuje się, że efekty polaryzacji indukowanej są niewielkie, nawet przy stosunkowo silnych polach, a przewidywane przesunięcia temperatury krytycznej wynoszą $2-3^{\circ}\text{C}$ dla pól elektrycznych o natężeniu $(5-10)\times 10^7$ V/m. Pole elektryczne indukuje wzrost przechłodzenia dla kryształów zorientowanych osią główną tensora polaryzowalności zgodnie z kierunkiem pola, oraz spadek przechłodzenia dla kryształów zorientowanych poprzecznie. Granicę pomiędzy indukowanym wzrostem i spadkiem przechłodzenia ocenia się dla kąta orientacji

$$\vartheta = \arccos \left[\frac{\epsilon_a + 2}{3(\epsilon_c + 2)} \right]^{1/2} \quad (57)$$

Znacznie silniejsze efekty zewnętrznego pola elektrycznego przewiduje się dla kryształów o polaryzacji trwałej. Obliczenia numeryczne temperatury krytycznej krystalizacji dla przypadku kryształów wykazujących polaryzację trwałą, przeprowadzono przykładowo wg. wzoru (56) dla formy polarnej β kryształów polifluorku winylidenu, przyjmując następujące dane [8]

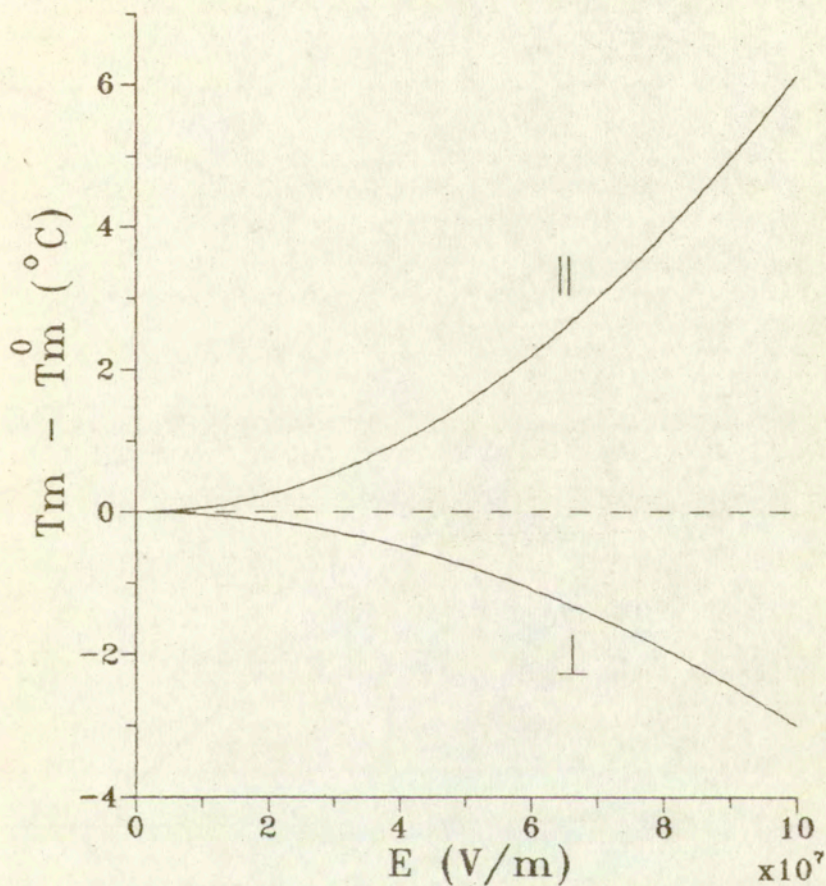
$$\epsilon_a = 12.5$$

$$\epsilon_c = 4.0$$

$$\mu = 7.6 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

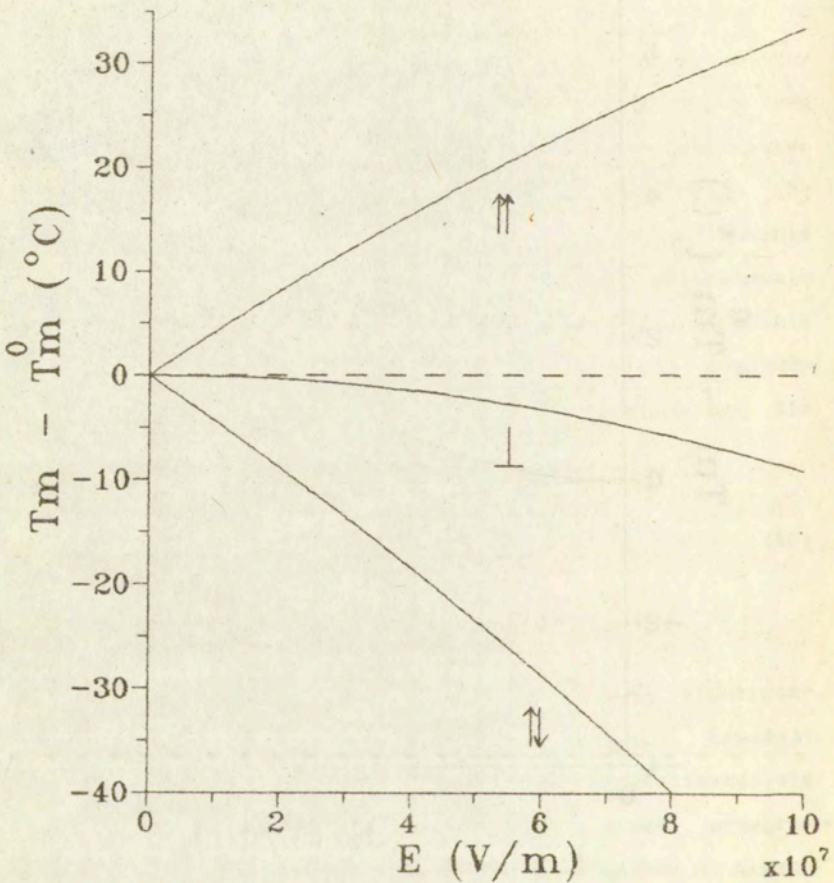
$$|\delta h_0| = 10.6 \times 10^3 \text{ J}/N_A$$

$$T_m^0 = 493^{\circ}\text{K}$$



Rys. 1.

Zależność przechłodzenia indukowanego zewnętrznym polem elektrycznym, $T_m - T_m^0$, wyrażonego w $^{\circ}\text{C}$, od natężenia pola elektrycznego E , dla kryształów niepolarnych (na przykładzie p.p'-druheptylazobenzenu). Krzywa (||) dla orientacji kryształu równoległej do kierunku pola, krzywa (\perp) dla orientacji prostopadłej.



Rys. 2.

Zależność przechłodzenia indukowanego zewnętrznym polem elektrycznym, $T_m - T_m^0$, wyrażonego w °C, od natężenia pola elektrycznego E , dla kryształów o polaryzacji trwałej (na przykładzie polifluorku winylidenu). Krzywa ($\uparrow\uparrow$) dla orientacji równoległej z polem, krzywa (\perp) dla orientacji prostopadłej, krzywa ($\downarrow\downarrow$) dla orientacji antyrównoległej.

Wyniki obliczeń numerycznych przedstawiono na rys.2, gdzie wykreślono zależność przechłodzenia $T_m - T_m^0$, indukowanego zewnętrznym polem elektrycznym, od natężenia tego pola E dla kryształów zorientowanych osią polaryzacji trwałej równoległe do pola (||), prostopadłe (⊥) i antyrównoległe (≡). Wnioskuje się, że wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na temperaturę krytyczną krystalizacji jest w przypadku kryształów polarnych znacznie silniejszy niż dla kryształów wykazujących wyłącznie polarność indukowaną. Przewidywane zależności od natężenia pola mają w przypadku kryształów o polaryzacji trwałej przebieg liniowy, podczas gdy dla przypadku polaryzacji indukowanej przebieg paraboliczny. Potwierdzają to wyniki doświadczalne pomiarów kinetyki zarodkowania krystalizacji polifluorku winylidenu w polu elektrycznym, przeprowadzone przez autorów pracy [8]. Najsilniejsze efekty pola elektrycznego w tym przypadku przewiduje się dla orientacji zgodnej z kierunkiem pola i orientacji antyrównoległej, przy czym dla orientacji zgodnej przewiduje się wzrost, a dla antyrównoległej spadek przechłodzenia. Najsłabsze efekty pola przewiduje się dla orientacji zbliżonych do poprzecznych. Wnioskuje się, że zarówno kryształy o polaryzacji trwałej jak też indukowanej są termodynamicznie bardziej stabilne (przechłodzone) w polu elektrycznym wtedy, jeśli są zorientowane osią polaryzacji zgodnie z kierunkiem pola. Dezorientacja prowadzi do obniżenia stabilności termodynamicznej kryształów w polu elektrycznym.

Niniejsza teoria przewiduje przykładowo, że przesunięcie krytycznej temperatury krystalizacji o $2-3^{\circ}\text{C}$ w kryształach polarnym, takim jak np. forma β polifluorku winylidenu, nastę-

puje pod wpływem pola o natężeniu $(5-10) \times 10^6$ V/m. Natężenie to jest o jeden rząd wielkości niższe od natężenia wymaganego dla porównywalnych efektów w kryształach niepolarnych, wykazujących jedynie polaryzację indukowaną polem.

IV. Podsumowanie i wnioski

Sformułowano równanie ciągłości dla rozkładu wielkości i orientacji agregatów powstających w procesie zarodkowania krystalizacji w układach poddanych działaniu zewnętrznych potencjalnych pól orientujących. Wynikające stąd strumienie agregatów w przestrzeni wielkości i orientacji określają kinetykę zarodkowania i krystalizacji. Proponowany model ma charakter molekularny i przewiduje efekty dyfuzji rotacyjnej o charakterze atermicznym w kinetyce zarodkowania w układach poddanych działaniu zewnętrznych pól orientujących. Efekty te mogą odgrywać istotną rolę w przypadku stosunkowo powolnych procesów zarodkowania (małe przechłodzenia) lub silnej dyfuzji rotacyjnej agregatów (małe zarodki). Przewiduje się jednak, że zasadniczym członem decydującym o kinetyce procesu jest człon wynikający ze wzrostu agregatów, a człon wynikający z dyfuzji rotacyjnej jest o rząd małego parametru D_{rot}/k^- niższy. Człon rotacyjny w kinetyce zarodkowania może być pominięty w przypadku szybszych procesów zarodkowania i krystalizacji i dla powolnej dyfuzji rotacyjnej agregatów.

Model zastosowano przykładowo do określenia wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na przechłodzenie w układach cząstek wykazujących trwałe lub indukowane elektryczne momenty dipolowe. Podobnie, model ten można stosować dla krystalizacji w polu magnetycznym. Stwierdza się, że stopień przechłodzenia kryształu w zewnętrznym polu elektrycznym zależy od kąta orientacji kryształu w tym polu. Przewiduje się, że efekty pola elektrycznego są znacznie silniejsze w przypadku kryształów wykazujących polaryzację trwałą, podczas gdy efekty związane z polaryzacją indukowaną polem są stosunkowo małe.

W przypadku kryształów o polaryzacji trwałej, największe przechłodzenia przewiduje się dla orientacji kierunku polaryzacji zgodnie z kierunkiem pola, a najniższe dla orientacji antyrównoległej. Przy tym przewiduje się, że w zakresie orientacji poprzecznej i antyrównoległej następuje osłabienie przechłodzenia pod wpływem pola, a w zakresie orientacji zgodnej z polem, podwyższenie.

W przypadku kryształów niepolarnych, wykazujących jedynie polaryzację indukowaną polem zewnętrznym, kryształy zorientowane osią polaryzowalności zgodnie z kierunkiem pola będą wykazywały większe przechłodzenie niż kryształy zorientowane poprzecznie.

Zaproponowany model wymaga rozwinięcia dla procesów zarodkowania stosunkowo powolnych lub dla znacznej dyfuzji rotacyjnej agregatów, kiedy np. agregaty krytyczne są stosunkowo małe, o silniej zaznaczonej dyfuzji rotacyjnej. Wymaga to wyznaczenia poprawek wyższych rzędów rozkładu agregatów z zaproponowanych w tej pracy równań różniczkowych. Model ten

można wykorzystać także dla oceny efektów kinetycznych, związanych bezpośrednio z przechłodzeniem, tzn. do numerycznego wyznaczenia efektów pola na szybkość zarodkowania i krystalizacji. Ponadto stosunkowo łatwo można niniejszą teorię zastosować dla innych pól zewnętrznych, np. pola magnetycznego. Proponowany model ten wymaga dalszego rozwinięcia, tak ze względu na morfologię zarodków i kryształów, jak też ze względu na stosowane przybliżenia wewnętrznych i kierunkowych pól elektrycznych (lub magnetycznych).

Praca wykonana została w ramach programu CPBP 01.14

Literatura

1. "Macromolecules - An Introduction to Polymer Science", Academic Press, New York, San Francisco, London, 1979
2. Lovinger A.J., Wang T.T., Polymer, 20, 725, 1979
3. Lovinger A.J., Keith H.D., Macromolecules, 12, 919, 1979
4. Scheinbeim J.I., Newman B.A., Sen A., Macromolecules, 19, 1454, 1986
5. Kawai H., Jpn.J.Appl.Phys., 8, 975, 1969
6. Matsushige K. et al., Polymer, 21, 1391, 1980
7. Doll W.W., Lando J.B., J.Macromol.Sci. (B), 4, 309, 1970
8. Marand H.L., Stein R.S., 1985
9. Nakamura S. et al., Makromol.Chem., 176, 3471, 1975

10. Gianotti G., Capizzi A., Zamboni V., Chim. e Industr., 55, 501, 1973
11. Miyata S. et al., 1980
12. Lauritzen J.I., Hoffman J.D., J.Res.Nat.Bur.Std., 64a, 73, 1960
13. Ziabicki A., J.Chem.Phys. 85, 3042, 1986
14. Ziabicki A., Jarecki L. Prace IPPT Nr.1, 1982
15. de Jeu W.H., "Physical properties of liquid crystalline materials", Gordon and Breach Sci. Publ. (1980)
16. Boettcher C.J., "Theory of electric polarization", Elsevier, vol.I (1973), vol.II (1978)
17. Vuks M.F., Optics Spectr. 20, 361, 1966