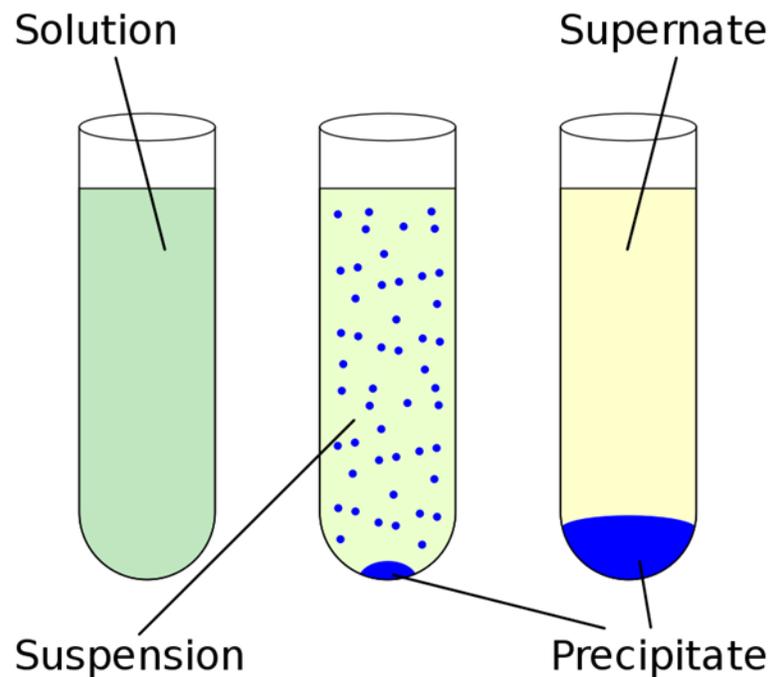


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 2.



Фазовое расслоение

Контрольные вопросы.

1. О чем уравнение Пуассона-Больцмана?
2. Основные положения теории Дебая-Хюккеля. Ее слабые места.
3. Что такое радиус Дебая? Чему он может быть равен в полимерной системе.
4. Что такое сильный-слабый полиэлектролит? Примеры.
5. Что такое поликатион и полианион?
6. Что такое константа диссоциации? От чего она зависит.
7. На какие ионы диссоциирует вода?
8. Что такое длина Бьеррума? Чему она равна в воде.
9. Почему происходит конденсация противоположно заряженных ионов? Какой критерий?
10. Что такое осмотическое набухание? Как им управлять.

Теория Дебая-Хюккеля

Вокруг каждого заряда есть облако противоположного знака. Оно экранирует всю электростатику на размерах порядка r_D .

$$\begin{cases} \nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \rho(\vec{r}) \sim e^{-\frac{\phi(\vec{r})}{kT}} \end{cases}$$

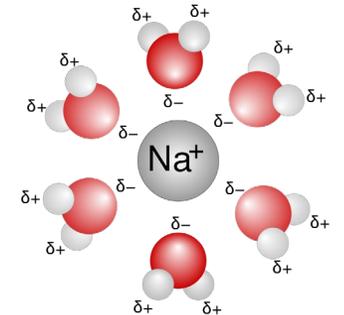
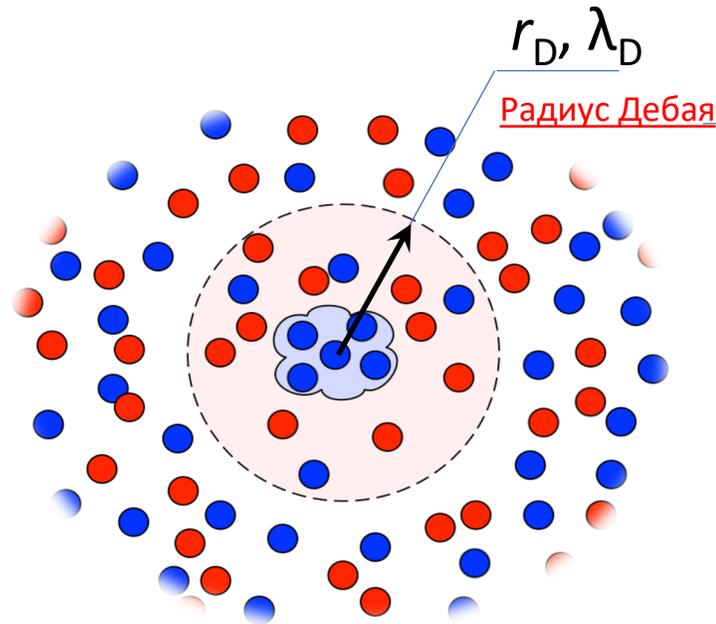
Решение уравнения Пуассона Больцмана в приближении слабого поля и точечных зарядов:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{e}{\epsilon r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right), \text{ где } r_D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{4\pi n e^2}}$$

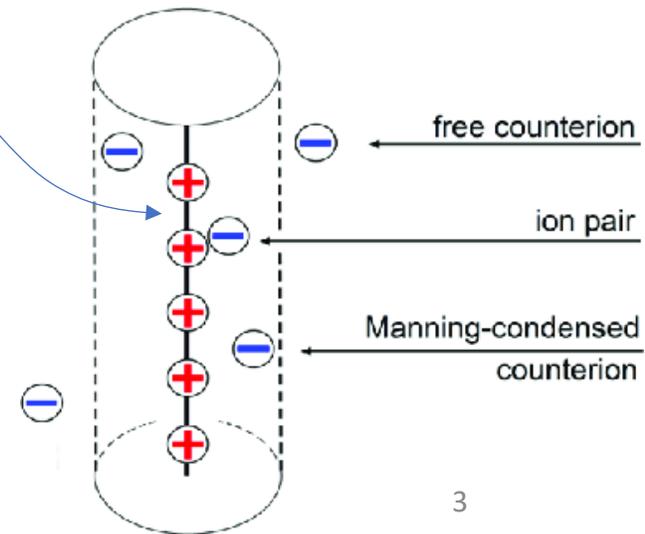
Общая концентрация зарядов

Ограничения:

1. Сильно разбавленные растворы, до 0.01 М
2. Полная диссоциация, все противоионы отдельно.
3. Модель точечных зарядов.



Три типа противоионов:

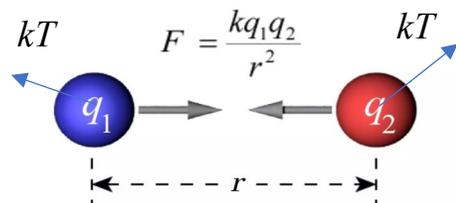


Конденсация противоионов

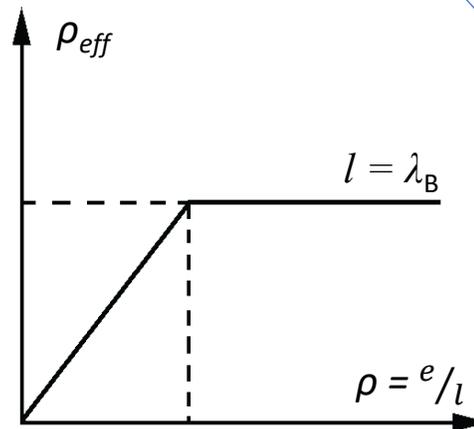
Плотность линейного заряда не может быть выше λ_B .

Длина Бьеррума:

$$\lambda_B = \frac{e^2}{\epsilon_r kT}$$



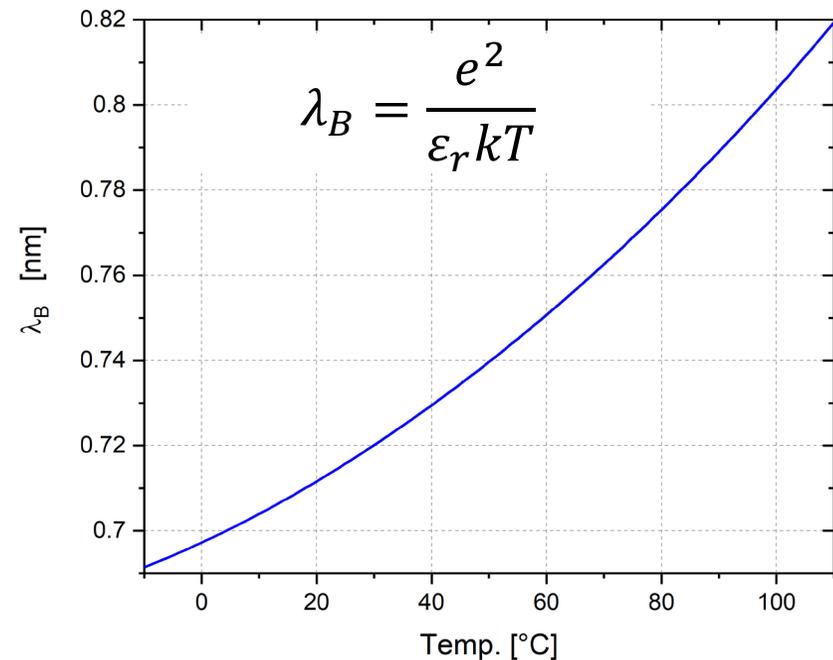
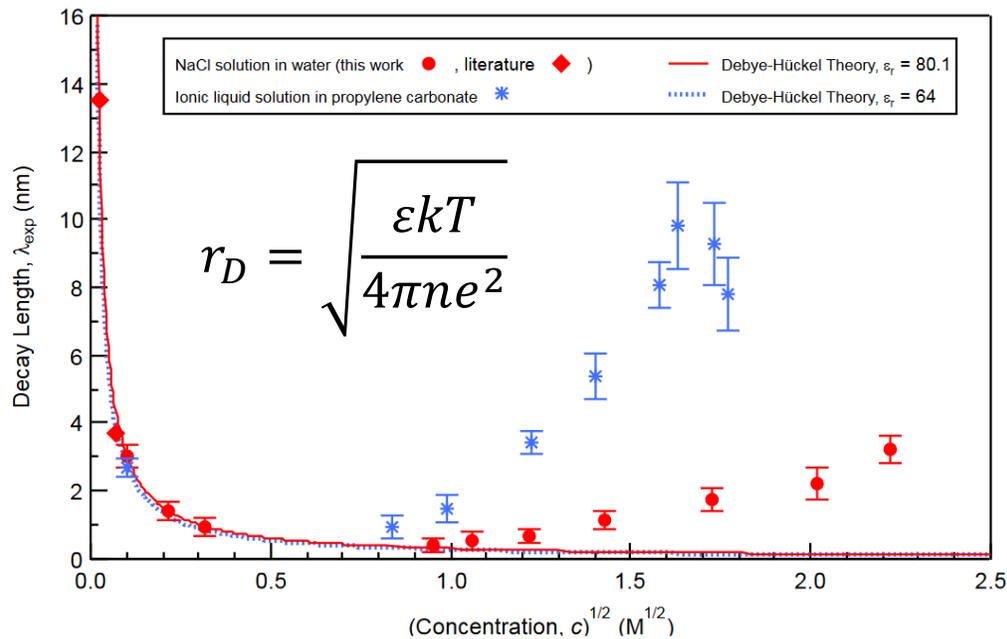
$$\rho^* = \frac{\epsilon kT}{e}$$



Электростатика сравнивается с тепловыми флуктуациями.

Задачи:

- Чему равен радиус Дебая для 10^{-3}M раствора поваренной соли при комнатной температуре? $r_D = 9.6 \text{ nm}$. При увеличении концентрации до 0.1M $r_D = 0.96 \text{ nm}$ – сравнимо с размером мономерного звена, применять теорию Дебая-Хюккеля уже нельзя.
- Чему равна длина Бьеррума для этилового спирта ($\epsilon=24$)? $\lambda_B = 2 \text{ nm}$. Для воды 0.7 nm .
- Насколько отличается число анионов и катионов в воде при $\text{pH}=8$? Анионов в 10 раз больше.
- Какая доля противоионов PSS выйдет в свободный раствор в воде при 100C ? 50%
- Как изменится упругость геля на основе PAA при добавлении соли магния?



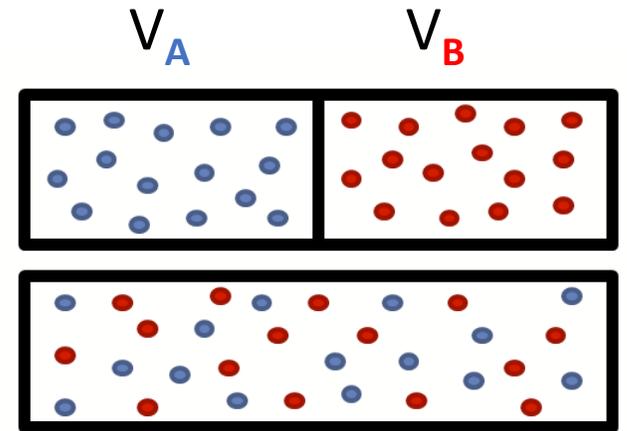
Энтропия бинарного смешения

Смешаем объем V_A , содержащий n_A молекул **A** и V_B , содержащий n_B молекул **B** в общем объеме V_A+V_B .
 φ_A и φ_B – доля молекул A и B в общей смеси.

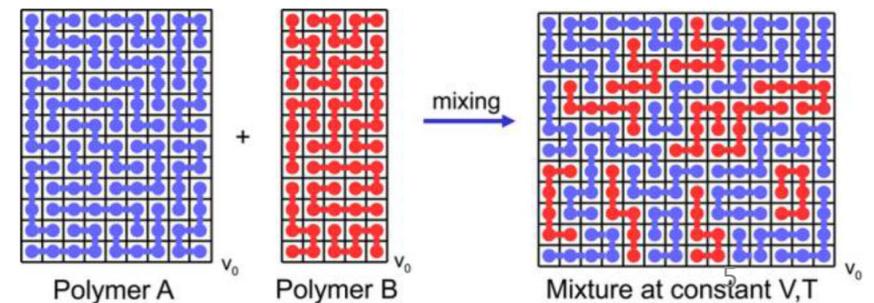
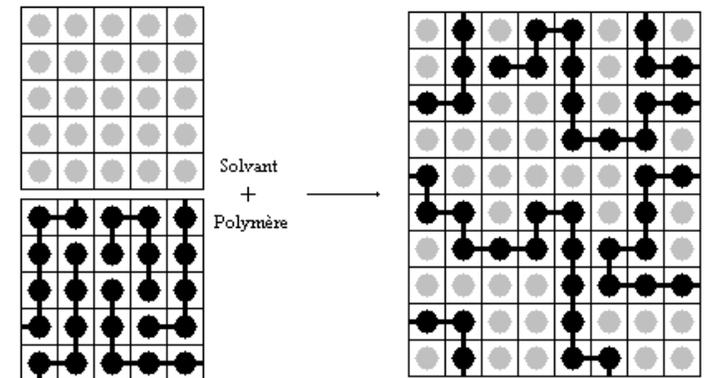
Рассмотрим систему на решетке из N ячеек с координационным числом Z и объемом одной ячейки V_0 .

Молекулы не взаимодействуют.

Молекулы A и B могут быть как полимерными цепями, так и частицами растворителя. Объем молекул: $v_A=N_A v_0$, $v_B=N_B v_0$.



$$V_A + V_B$$



	N_A	N_B
Растворы низкомолекулярных веществ	1	1
Раствор полимера	N	1
Смесь двух полимеров	N_A	N_B

Энтропия бинарного смешения

$$S = k \ln \Omega$$

Количество способов расположить молекулы в пространстве, или на решетке

Для одиночной молекулы A:

$$\Delta S_A = k \ln \Omega_{AB} - k \ln \Omega_A = k \ln(\Omega_{AB} / \Omega_A) = k \ln(1/\varphi_A) = -k \ln \varphi_A$$

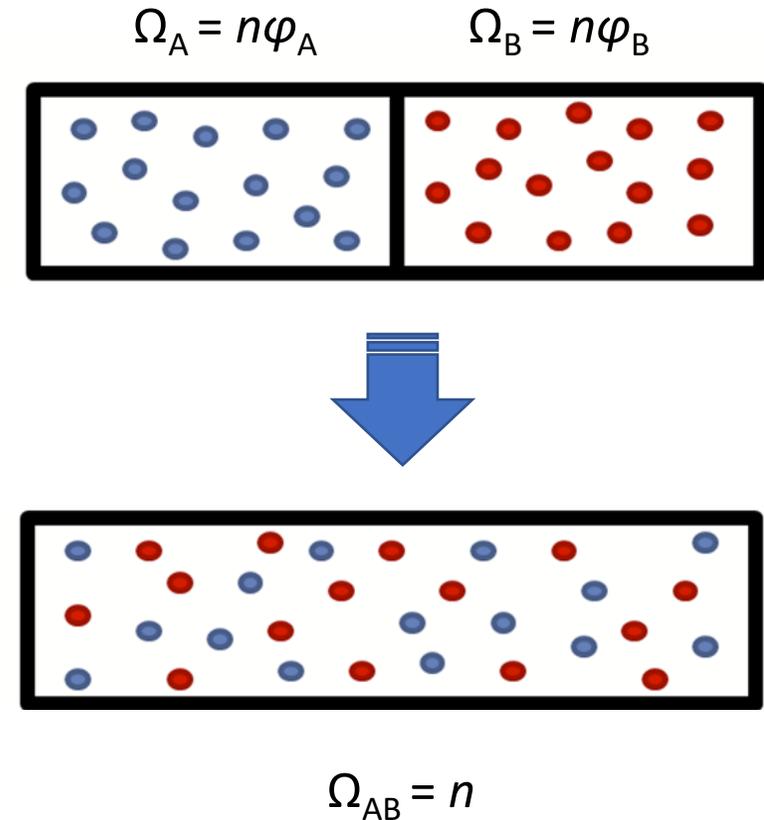
Поскольку $\varphi_A < 1$, при смешении $\Delta S_A > 0$

Для всей системы:

$$\Delta S_{\text{mix}} = n_A \Delta S_A + n_B \Delta S_B = -k (n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B)$$

Для единицы объема (в расчете на ячейку): $n_A = \frac{n\varphi_A}{N_A}$ и принимая $\varphi_A = \varphi$, $\varphi_B = (1 - \varphi_A) = (1 - \varphi)$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k (\varphi/N_A \ln \varphi + (1-\varphi)/N_B \ln(1-\varphi))$$

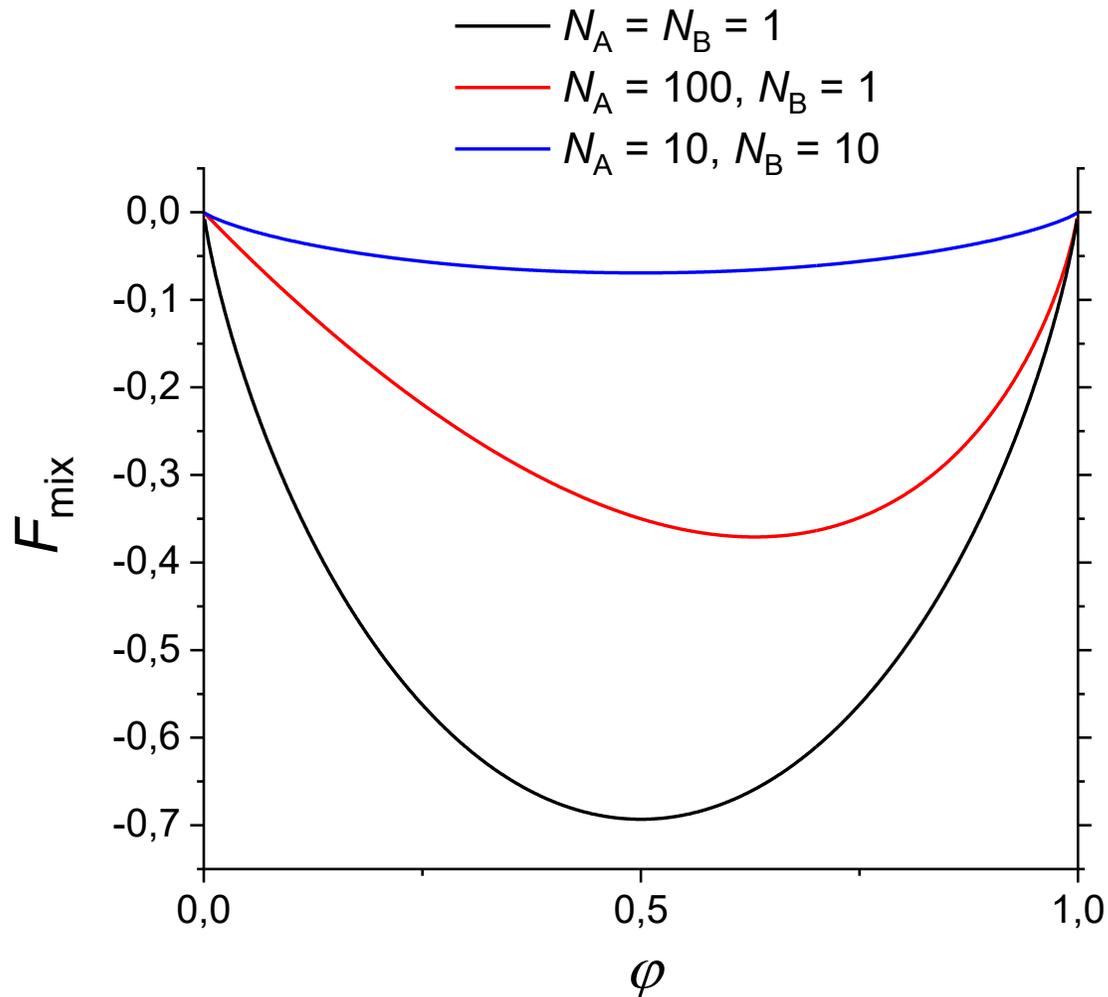


NB: решетка из n ячеек с координационным числом z и объемом одной ячейки v_0 , все ячейки заняты.

Энтропия бинарного смешения

Свободная энергия

$$\Delta F_{mix} = -T\Delta S_{mix} = kT \left(\frac{\varphi}{N_A} \ln \varphi + \frac{1-\varphi}{N_B} \ln(1-\varphi) \right)$$



Учитывается только трансляционная энтропия, предполагая что конформация не меняется!

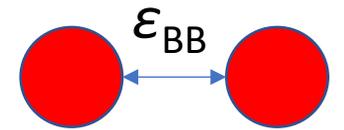
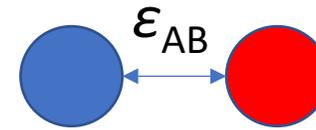
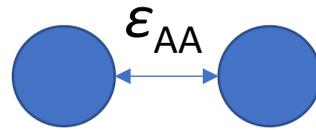
- Смешение всегда энтропийно выгодно.
- Полимеризация уменьшает выигрыш в энтропии.
- Полимер + растворитель = несимметричная зависимость.

Энергия бинарного смешения

Добавим взаимодействия

Энергия парного контакта на решетке:

$$\epsilon_{AB}, \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$$



Все в «приближении среднего поля»:

молекулы и их звенья равномерно распределены в объеме.

Вероятность частицы A (мономера A) быть в контакте с другой частицей A: φ_A , а вероятность быть в контакте с частицей B: φ_B

Средняя энергия одной частицы A: $E_A = \epsilon_{AA} \varphi_A + \epsilon_{AB} \varphi_B$, для частицы B: $E_B = \epsilon_{BB} \varphi_B + \epsilon_{AB} \varphi_A$

Полная энергия в смеси A+B: $E_{A+B} = n/2(E_A \varphi_A + E_B \varphi_B)$

Чтобы не учитывать все контакты дважды

Полная энергия до смешения:

$$E_{A+B} = \frac{n}{2} (\epsilon_{AA} \varphi^2 + 2\epsilon_{AB} \varphi(1 - \varphi) + \epsilon_{BB} (1 - \varphi)^2)$$

$$E_0 = \frac{n}{2} (\epsilon_{AA} \varphi^2 + \epsilon_{BB} (1 - \varphi)^2)$$

Энергия смешения в расчете на 1 ячейку:
$$\Delta E_{mix} = \frac{E_{A+B} - E_0}{n} = \frac{1}{2} \varphi(1 - \varphi)(2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) = \chi \varphi(1 - \varphi)kT$$

Теория Флори-Хаггинса (1941)

P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 9, 660 (1941);
M. L. Huggins, *J. Chem Phys.* 9, 440 (1941);

$$\Delta F_{mix} = \Delta E_{mix} - T\Delta S_{mix} = kT \left(\frac{\varphi}{N_A} \ln \varphi + \frac{1-\varphi}{N_B} \ln(1-\varphi) + \chi\varphi(1-\varphi) \right)$$

Справедливо для:

- Обычных растворов ($N_A = N_B = 1$, Regular Solution Theory Гильдербранта)
- Раствора полимера в растворителе ($N_A = N$, $N_B = 1$, как «хорошем», так и «плохом»)
- Смеси двух полимеров ($N_A \neq N_B \neq 1$)
- + Может быть расширена на более сложные случаи (трех полимеров, химических реакций и т.д.)

Параметр Флори-Хаггинса:

$$\chi = \frac{1}{2} (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB})$$

Показывает насколько взаимодействие между «своими» более выгодное, чем с «чужими».

Может быть как положительным, так и отрицательным. На практике часто зависит от температуры.

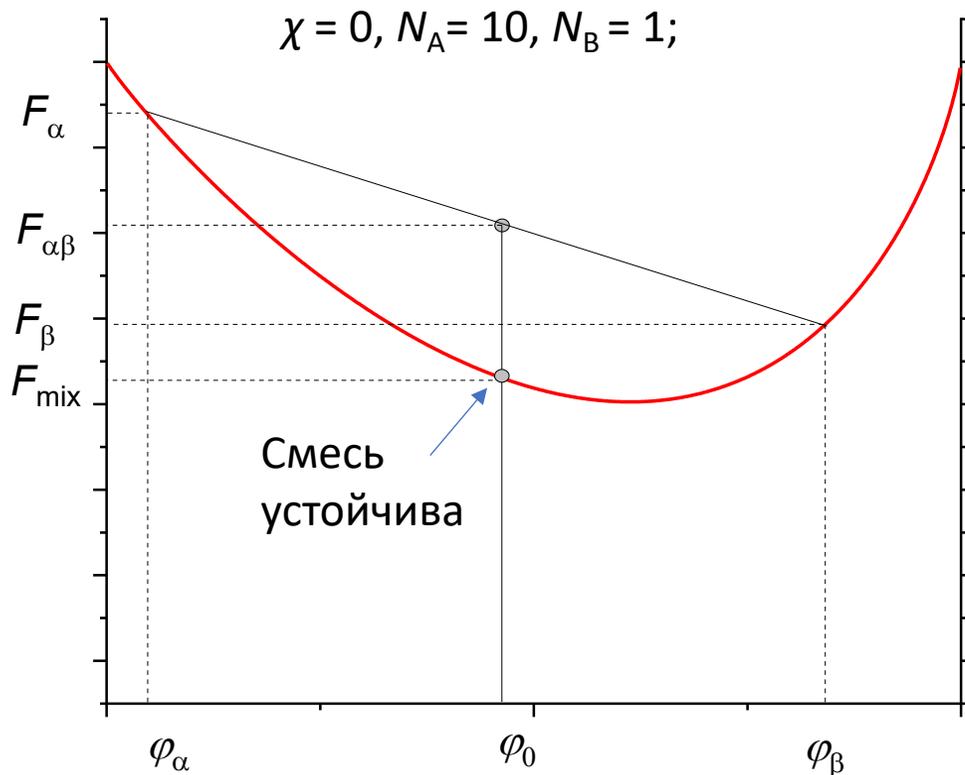
Polymer blend	A	B (K)	T range (C)
PS/PMMA	0.0129	1.96	100-200
PS/PPO	0.059	-32	180-330
PEO/PMMA	-0.0021	-	80-160

$$\chi(T) \cong A + \frac{B}{T}$$

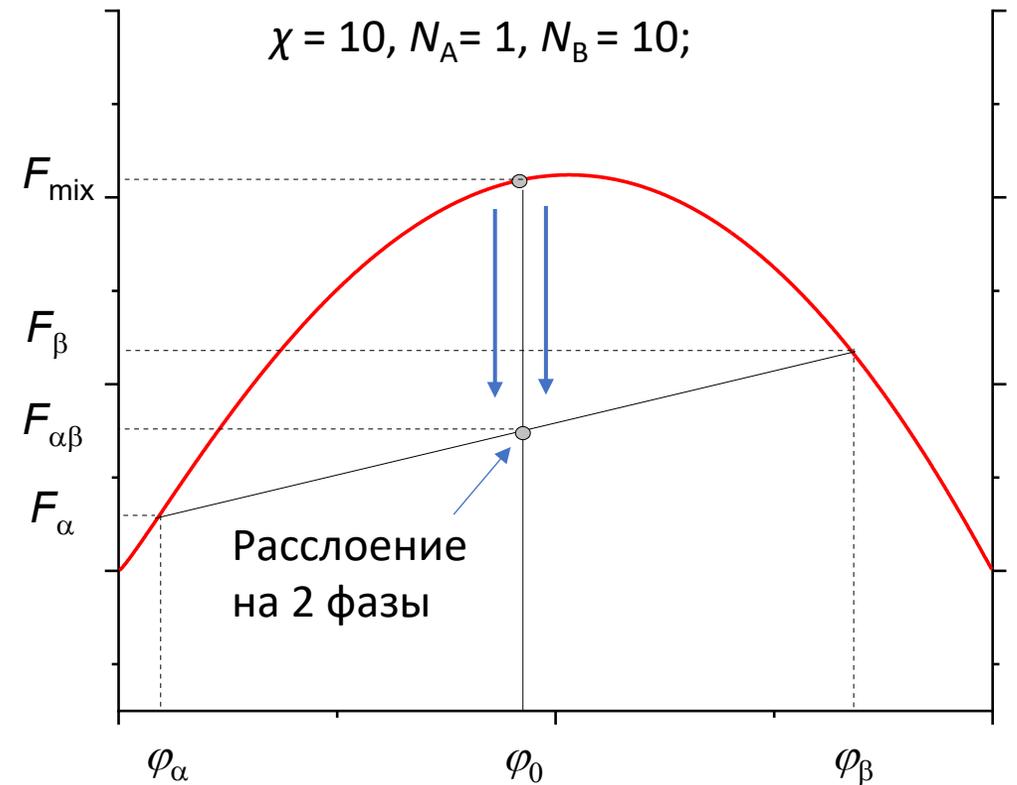
Устойчивость и расслоение смесей

Для проверки устойчивости смеси состава φ_0 нужно сравнить свободную энергию расслоенного $F_{\alpha\beta}$ и смешанного F_{mix} состояний.

$$F_{\alpha\beta}(\varphi_0) = f_{\alpha}F_{\alpha} + f_{\beta}F_{\beta} = \frac{(\varphi_{\beta} - \varphi_0)F_{\alpha} + (\varphi_0 - \varphi_{\alpha})F_{\beta}}{\varphi_{\beta} - \varphi_{\alpha}}$$

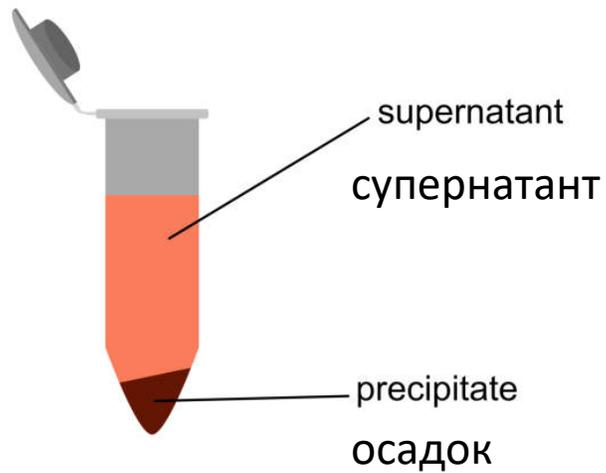


Локально вогнутая зависимость – нет расслоения

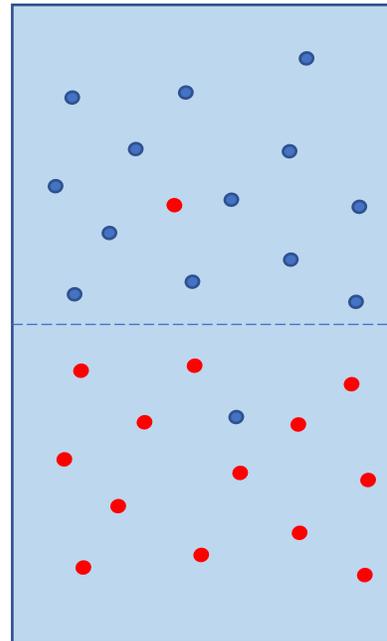


Локально выпуклая зависимость – две фазы

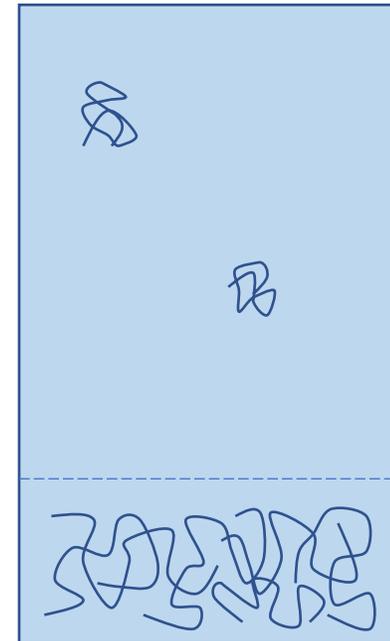
На какие фазы расслаиваются изначально гомогенные системы?



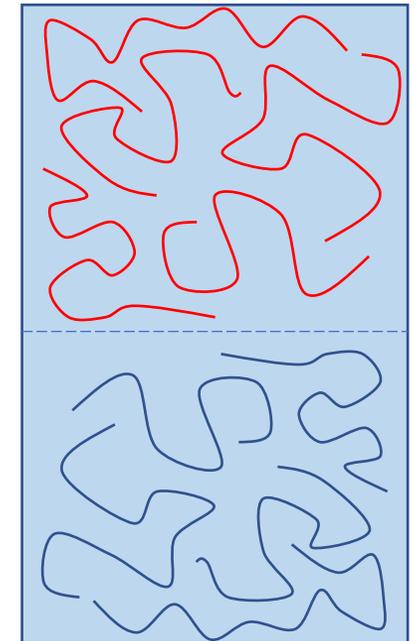
$$N_A = N_B = 1$$



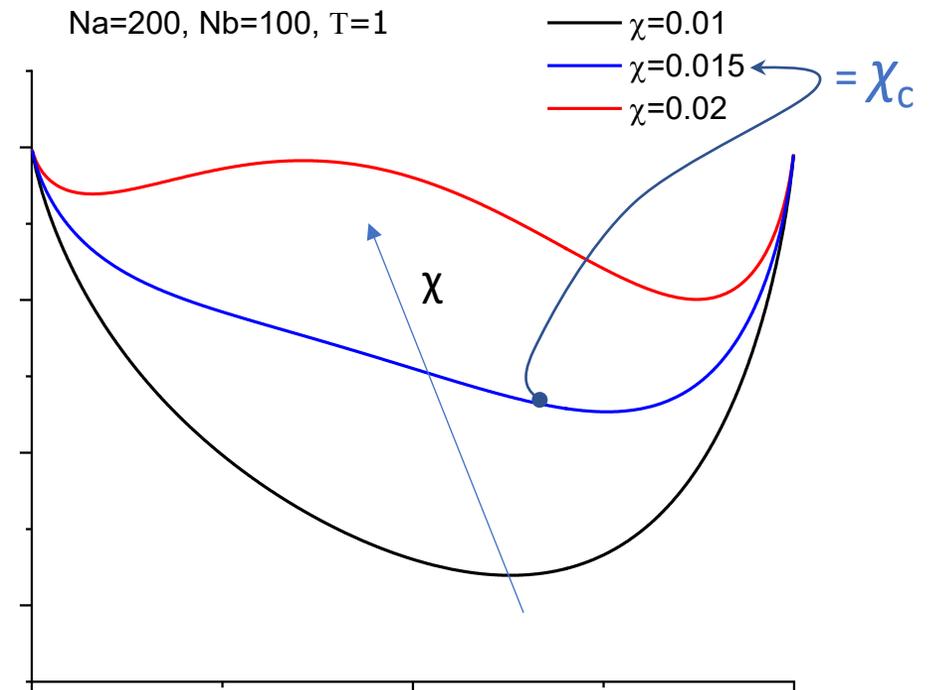
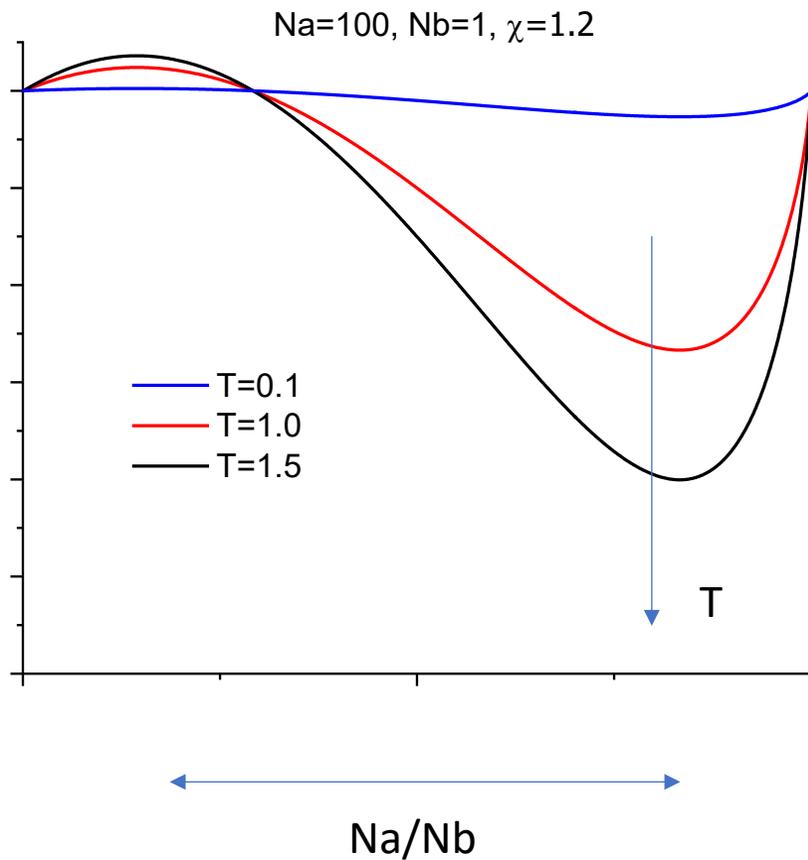
$$N_A = N, N_B = 1$$



$$N_A = N_B = N$$



СВОЙСТВА
$$\Delta F_{mix} = kT \left(\frac{\varphi}{N_A} \ln \varphi + \frac{1-\varphi}{N_B} \ln(1-\varphi) + \chi\varphi(1-\varphi) \right)$$

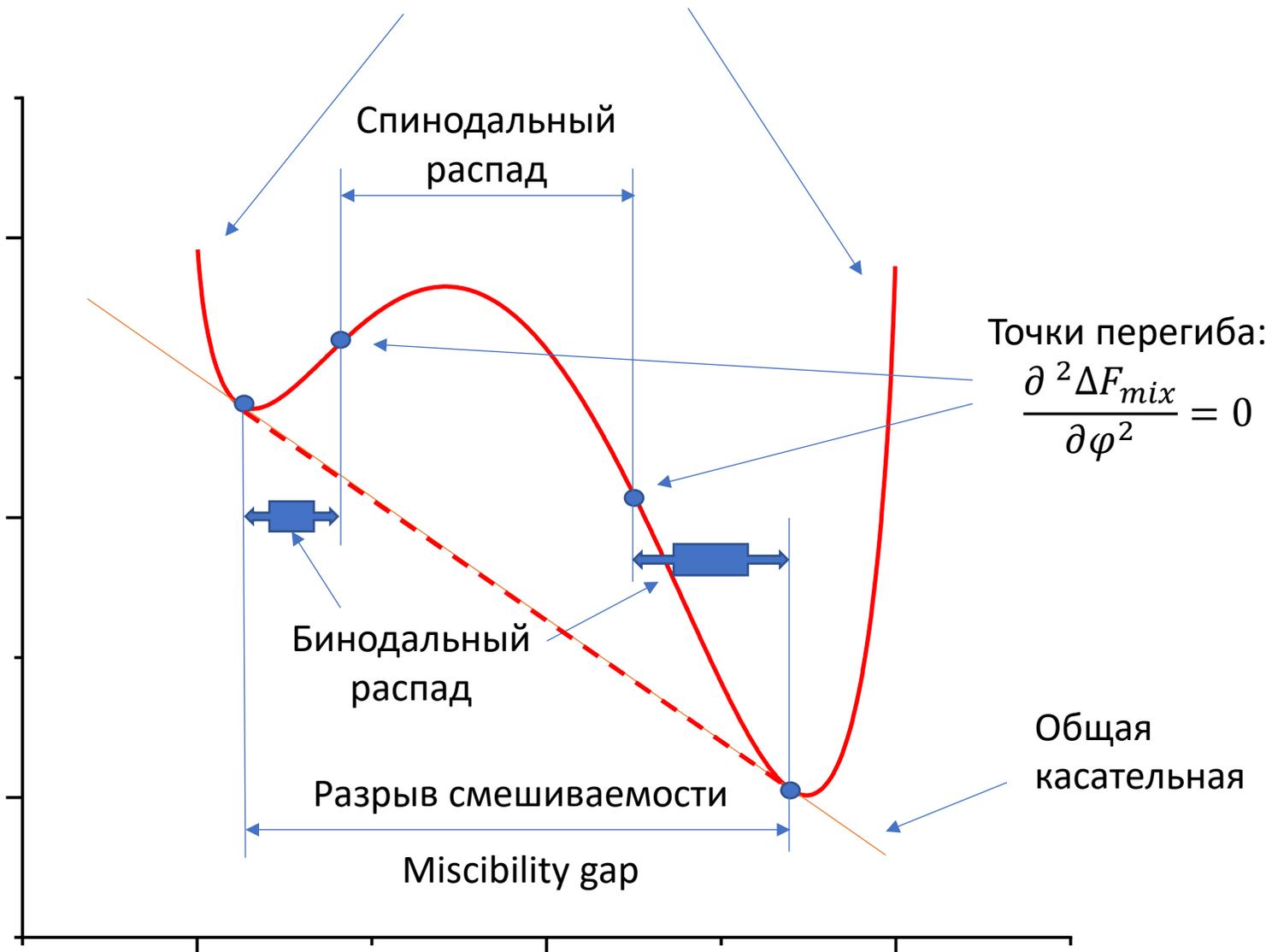


Свойства ΔF_{mix}

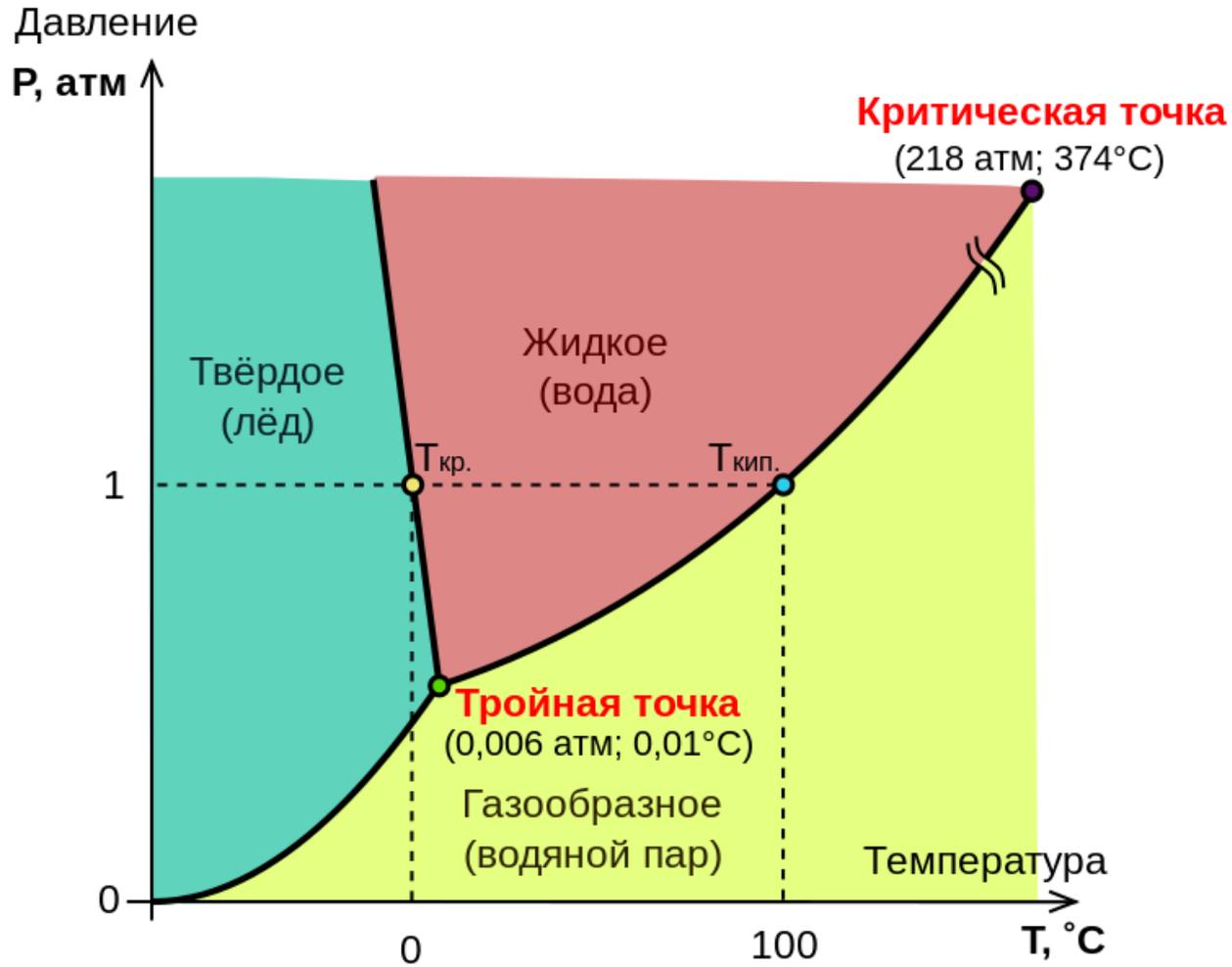
Спинодальный распад – смесь термодинамически нестабильна, расслоение идет по всему объему, лимитируется только диффузией.

Бинодальный распад – смесь в метастабильном состоянии, расслоение идет по механизму зародышеобразования, контролируется флуктуациями.

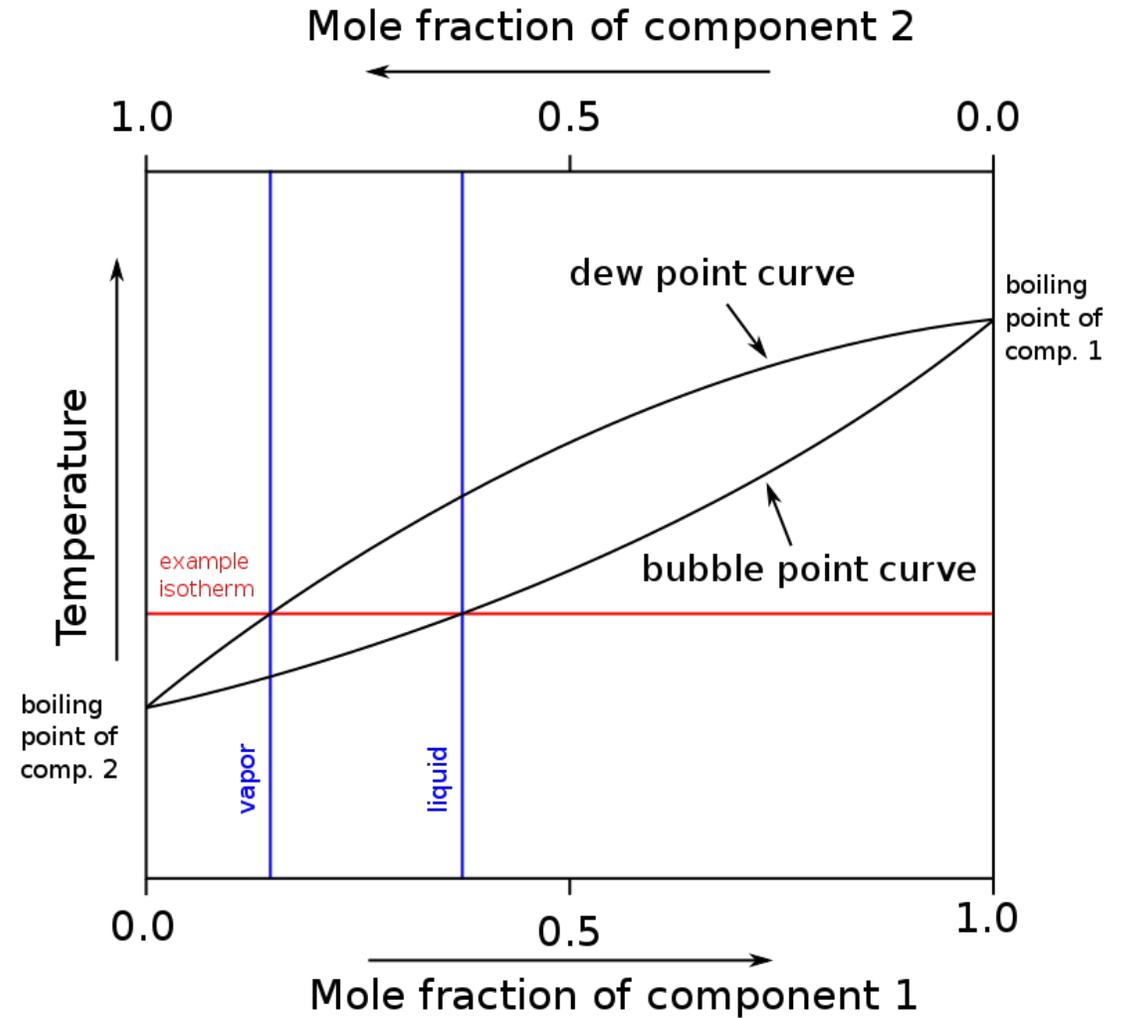
На концах всегда выгнута вверх:
небольшие концентрации всегда совместимы



Какие бывают фазовые диаграммы?



Boiling-point diagram



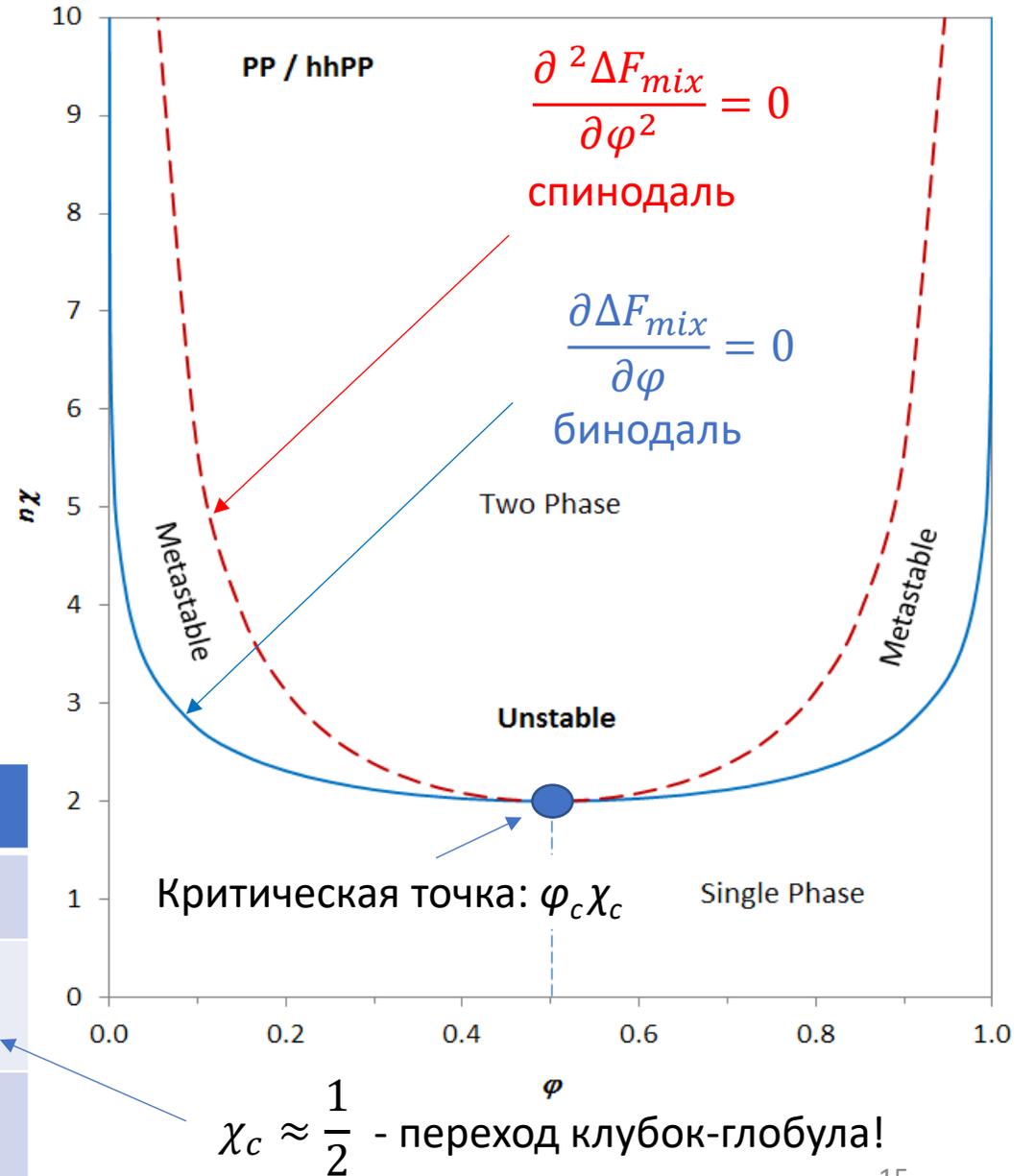
Фазовая диаграмма

Фазовая диаграмма - обобщенное представление фазового поведения системы, линии спинодали и бинодали разделяют метастабильную и двухфазную области. Обычно строится в координатах φ - χ или T - φ .

Нижняя точка спинодали и спинодали – критическая точка. В ней происходит фазовый переход второго рода, все остальные переходы – первого рода.

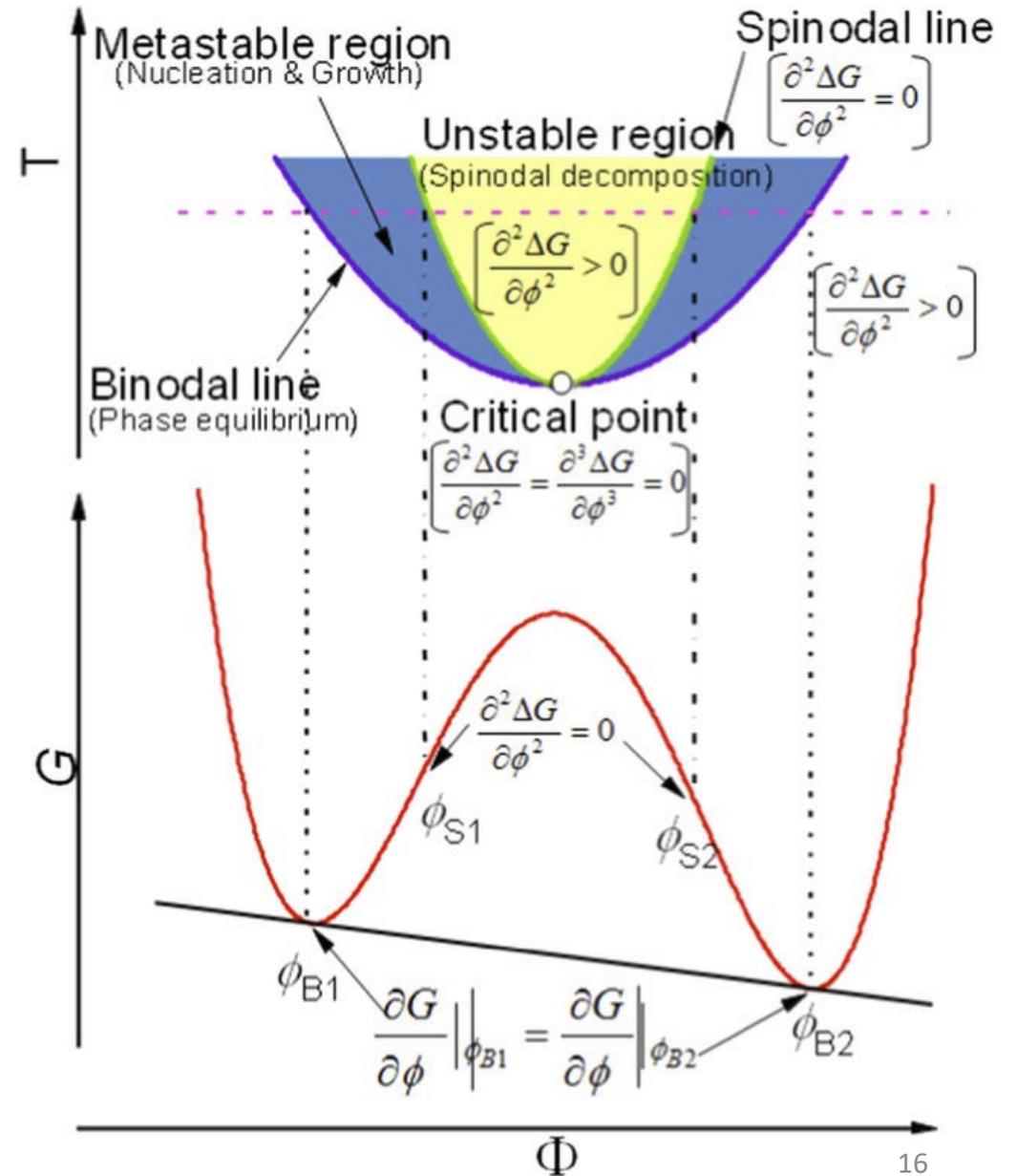
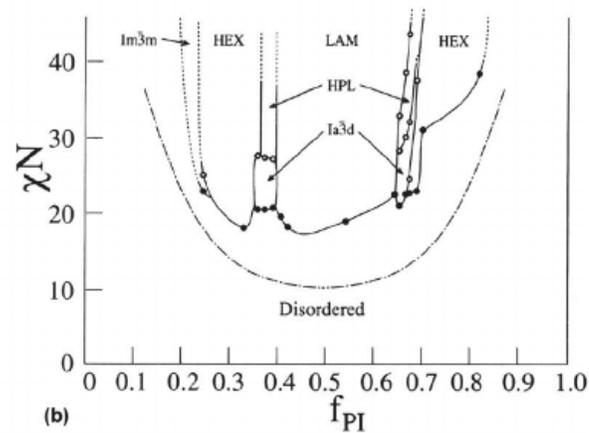
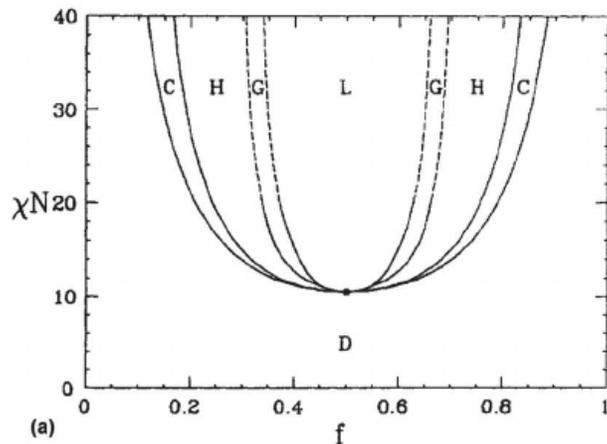
$$\varphi_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}} \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2$$

	φ_c	χ_c
Простой раствор ($N_A=N_B=1$)	0.5	2
Раствор полимера ($N_A=N, N_B=1$)	$\frac{1}{\sqrt{N}}$	$\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}}$
Симметричная смесь двух полимеров ($N_A=N_B=N$)	0.5	$\frac{2}{N}$

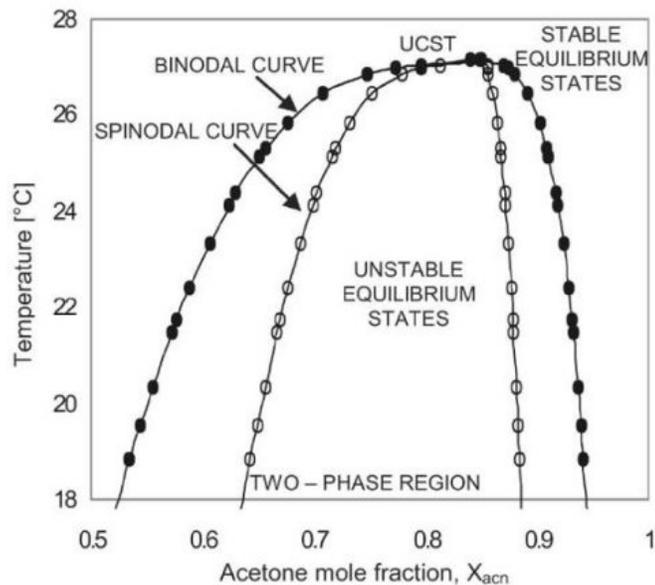


Как работают теоретики?

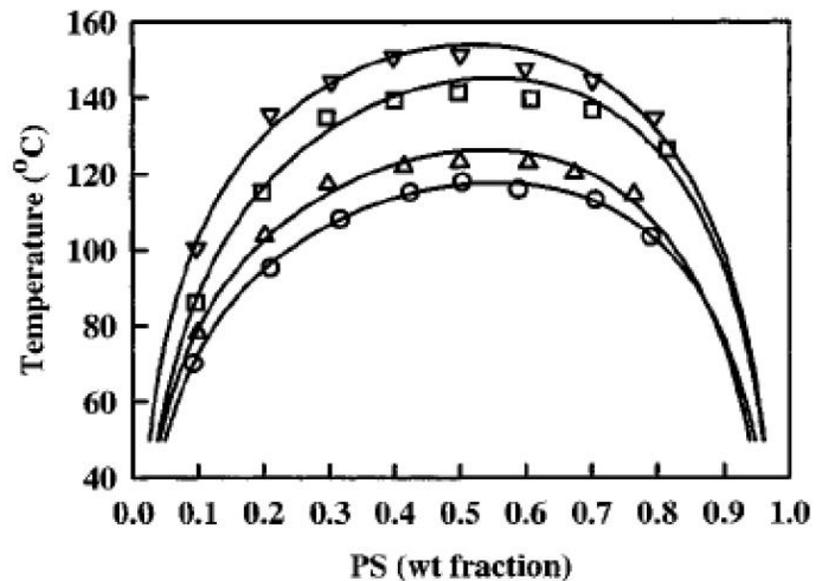
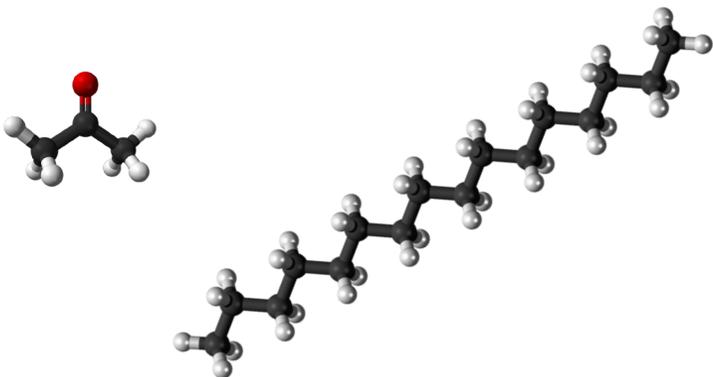
1. Выбирают модель и взаимодействия (Гамильтониан).
2. Выписывают свободную энергию от параметров модели.
3. Рассчитывают экстремумы, первую и вторую производные для определения бинодалей и спинодалей.
4. Строят свободную энергию для различных вариантов (фаз) в области неустойчивости гомогенной фазы.
5. Сравнивают энергии разных состояний и строят фазовую диаграмму.



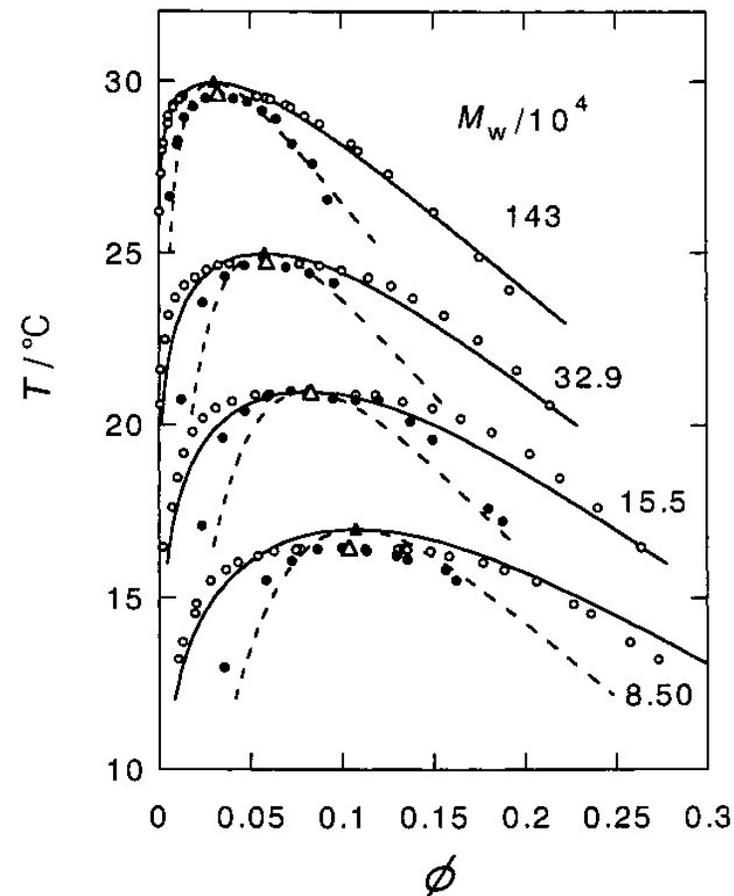
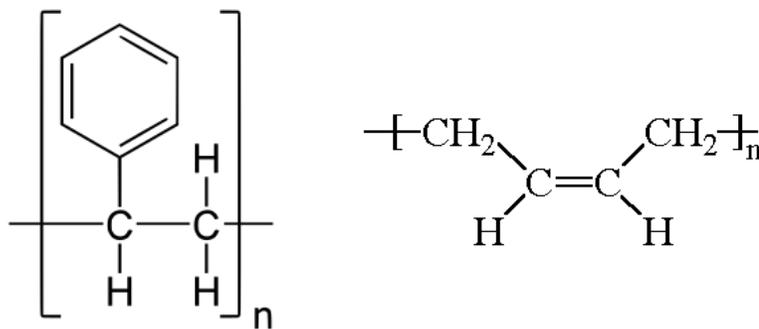
Примеры экспериментальных фазовых диаграмм



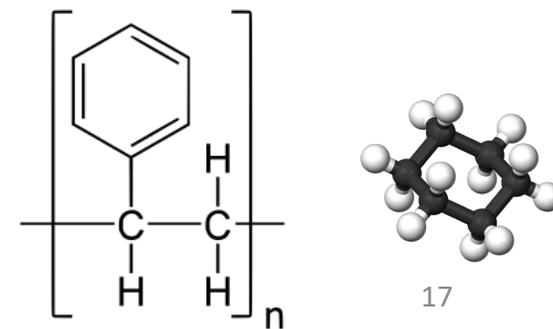
Acetone/Hexadecane mixture



Polystyrene/Polybutadiene blend



Polystyrene/Cyclohexane solution

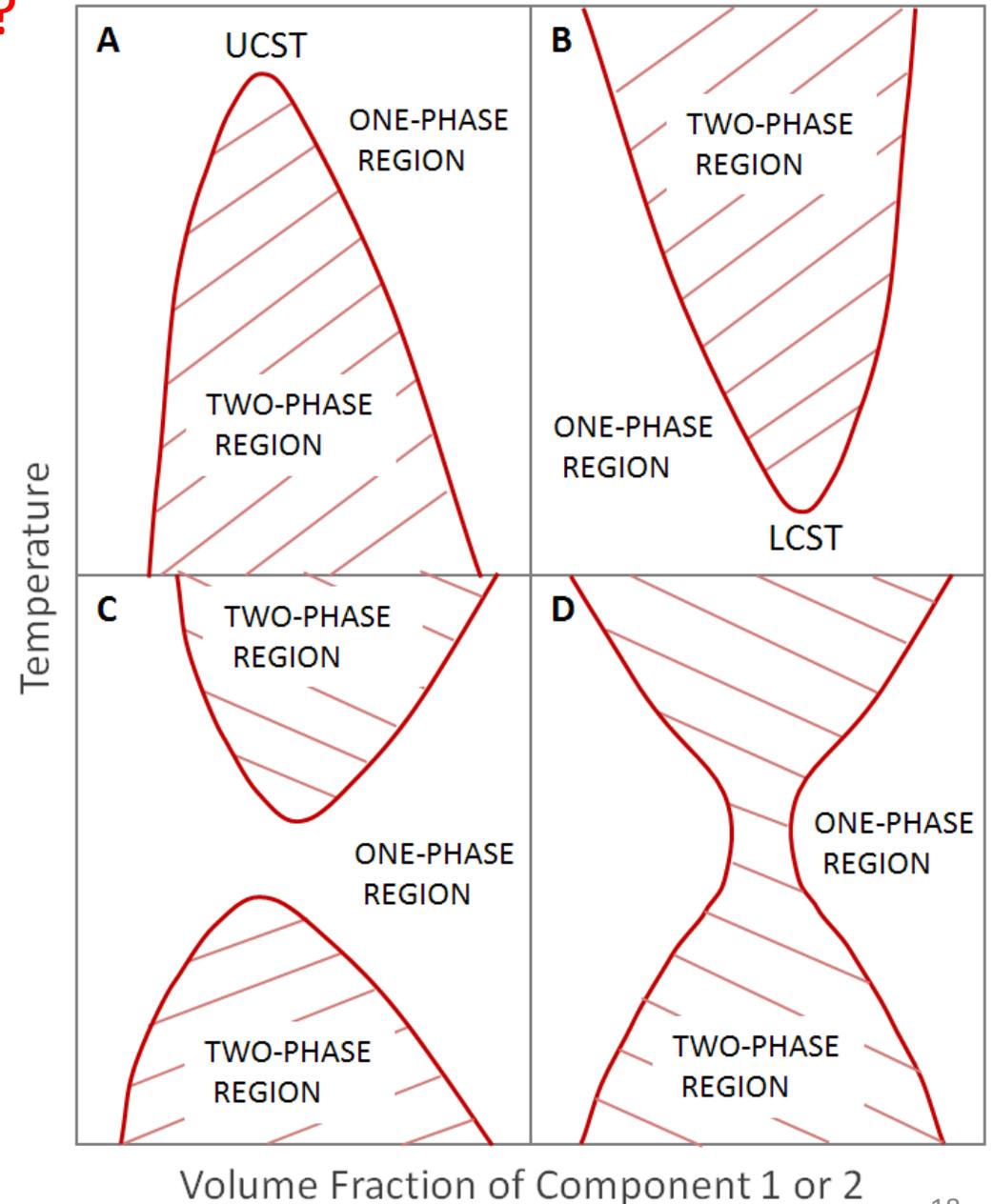


Какие еще бывают фазовые диаграммы?

Все зависит от $\chi(T, V, P)$

ВКТР – верхняя критическая температура
растворения
= UCST – upper critical solution temperature

НКТР – нижняя критическая температура
растворения
= LCST – lower critical solution temperature



Контрольные вопросы:

1. Что такое энтропия смешения? Какие у нее свойства?
2. Как записывается свободная энергия в теории Флори-Хаггинса?
3. Что такое параметр Флори-Хаггинса? Его формула и типичные значения?
4. Кто такие бинодаль и спинодаль? Как их найти?
5. Что такое критическая точка? Как выглядят фазовые диаграммы?
6. Чему равны критические состав и взаимодействие для простого раствора? Раствора полимера? Для смеси двух полимеров?