

# ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΦΑΣΕΩΝ. ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

Τα διαλύματα των μακρομορίων παρουσιάζουν μεγάλη **αστάθεια** και πολύ εύκολα διαχωρίζονται σε φάσεις. Οι παράγοντες οι προκαλούντες τον διαχωρισμό σε φάσεις ενός ομογενούς μακρομοριακού διαλύματος είναι συνήθως οι ακόλουθοι :

- *ελάττωση της θερμοκρασίας του διαλύματος,*
- *προσθήκη στο διάλυμα ενός μη διαλύτη του πολυμερούς*
- *προσθήκη στο διάλυμα ενός δεύτερου πολυμερούς.*

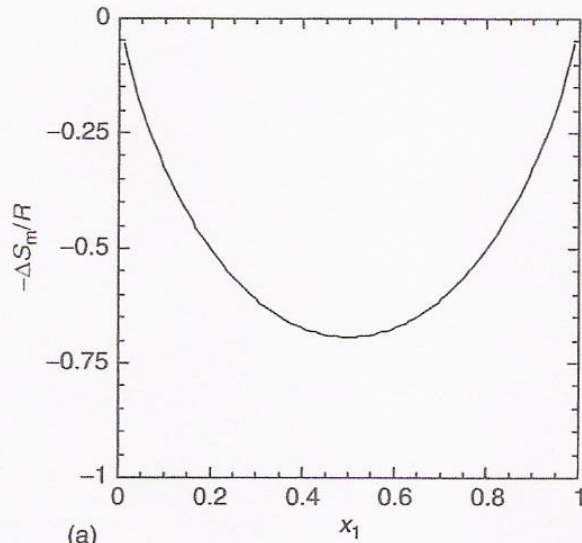
Ένα σύνθετο μεμονωμένο σύστημα παρουσιάζει ευστάθεια, και δεν διαχωρίζεται σε φάσεις, όταν οι ελεύθερες μεταβλητές του παρουσιάζουν τέτοιες τιμές ώστε να ελαχιστοποιούν την τιμή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος αυτού.

$$\Delta G_m = kT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + z\Delta w x_1 x_2$$

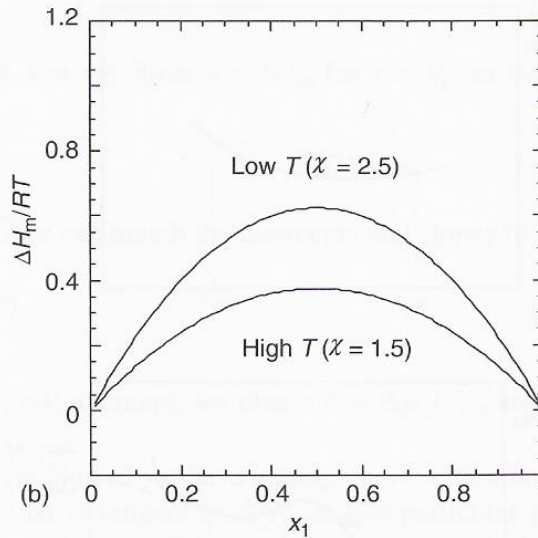
$$\Delta G_m = kT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + K T \chi x_1 x_2 \quad \text{ανα μόριο}$$

$$\Delta G_m = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + R T x_1 x_2 \chi \quad \text{ανα mole}$$

$$-\Delta S_m/R = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2$$

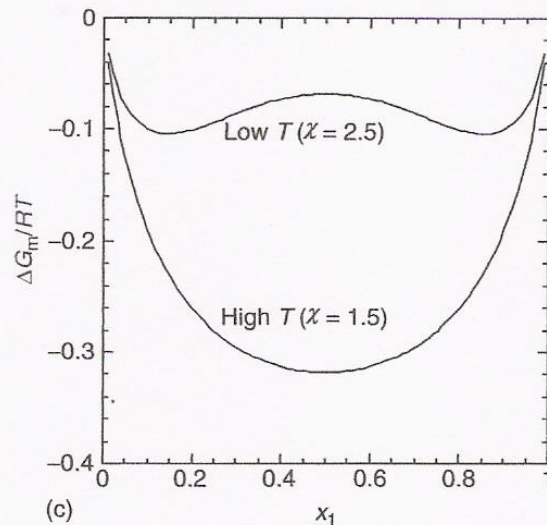


$$\Delta H_m/RT = x_1 x_2 \chi$$



$$\chi \sim 1/T$$

$$\Delta G_m/RT = \Delta H_m/RT - \Delta S_m/R$$

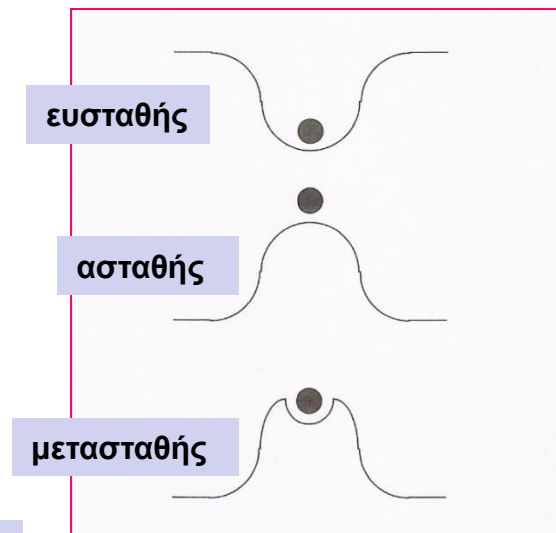
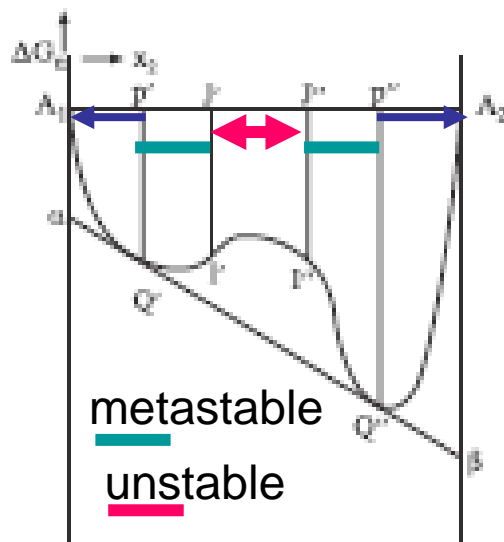
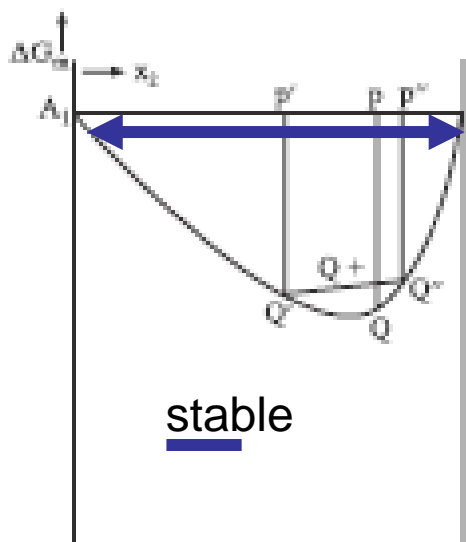


$$\Delta G_m < 0$$

αναγκαία αλλά μη ικανή συνθήκη  
(δεν σημαίνει πάντα ανάμειξη)

# Συνθήκες ευστάθειας και ισορροπίας μεταξύ φάσεων διμερών και τριμερών συστημάτων «μικρομοριακών» ενώσεων

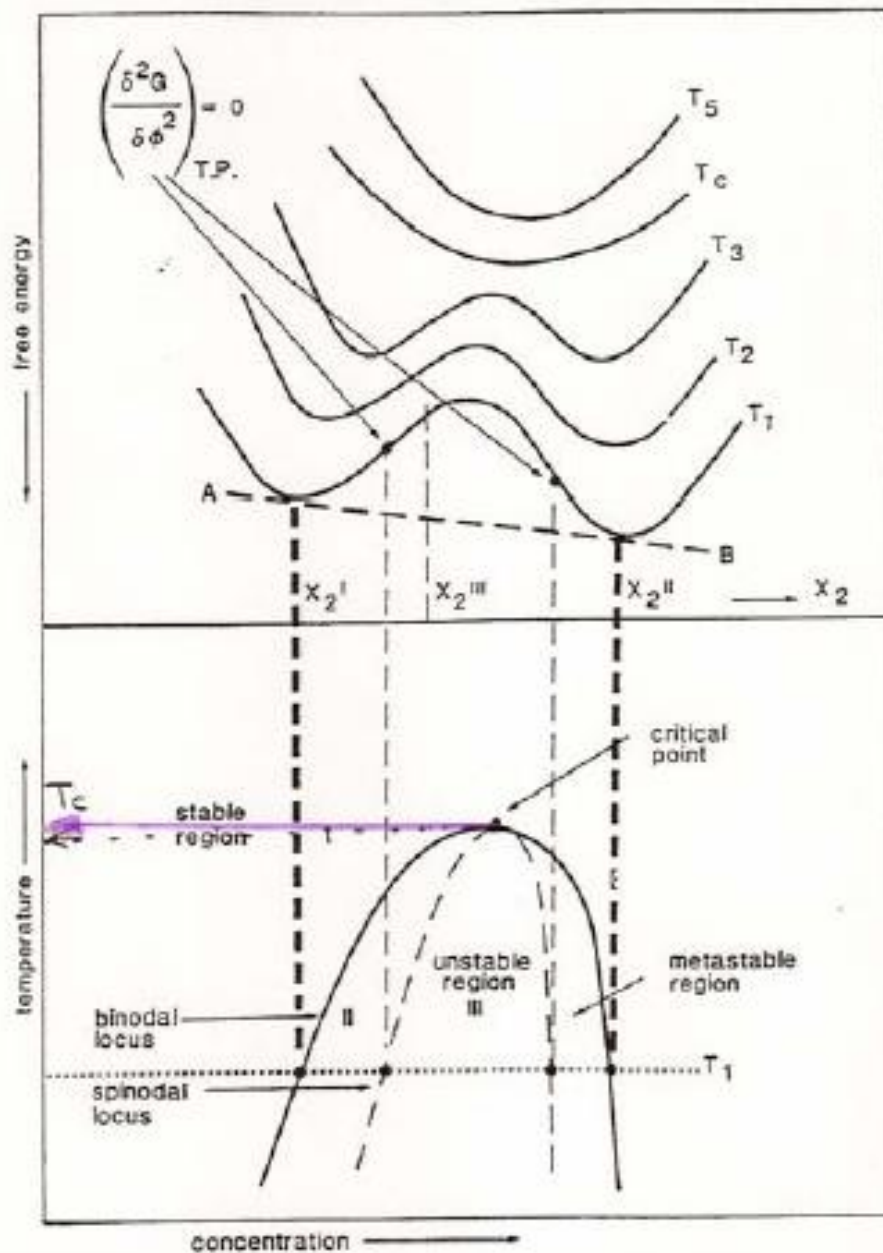
Διαχωρισμός φάσεων θα συμβεί οποτεδήποτε το σύστημα μπορεί να μειώσει την ολική ελεύθερη ενέργεια διαχωριζόμενο σε δύο φάσεις



οποιοσδήποτε διαχωρισμός αυξάνει την  $\Delta G_m$   
Κυρτή μορφή δίνει ευστάθεια

ανάμεσα στα δύο σημεία καμπής  
Η  $\Delta G_m$  είναι κοίλη  
Τότε το διάλυμα είναι ασταθές

στις περιοχές j'P', j''P'' που η καμπύλη είναι τοπικά κυρτή έχουμε μετασταθή κατάσταση μιας και είμαστε σε περιοχή συνύπαρξης δύο φάσεων υγρού-υγρού



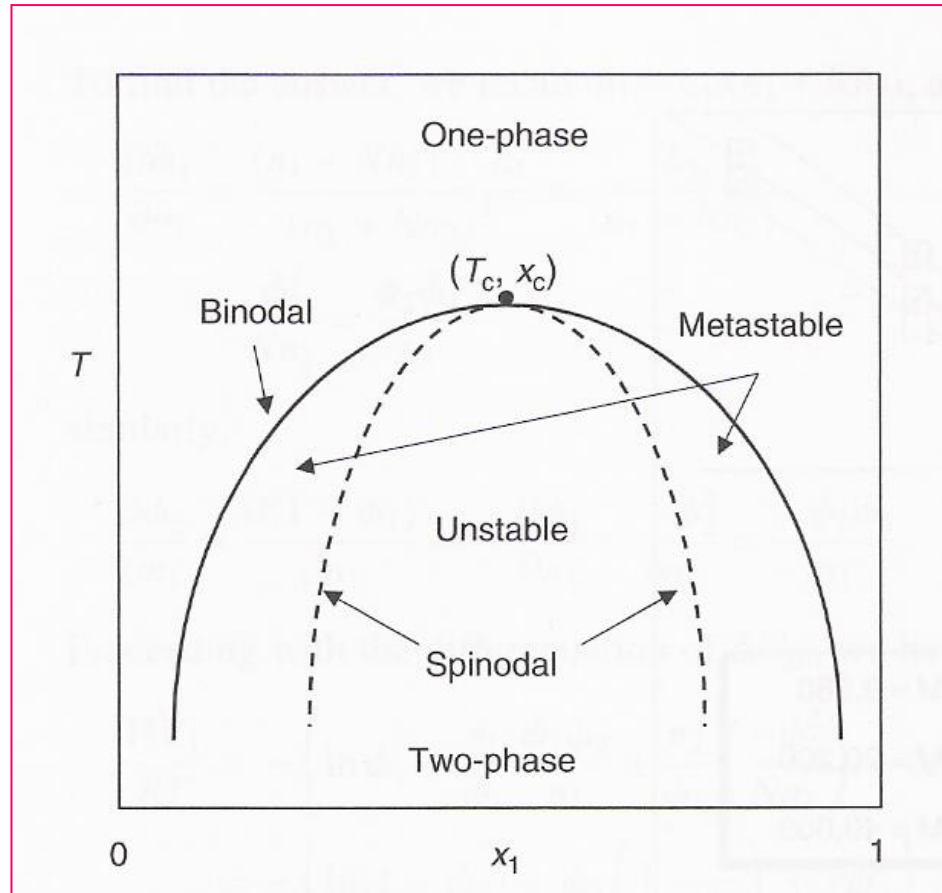
Το σημείο εις το οποίο η καμπύλη της  $\Delta G_m$  με το τοπικό μέγιστο (κοίλη) μεταπίπτει στην καμπύλη με ένα ελάχιστο (κυρτή), ονομάζεται **κρίσιμο σημείο**. Στο κρίσιμο σημείο, ή την **κρίσιμη θερμοκρασία**, το μίγμα των δύο συστατικών του συστήματος δεν διαχωρίζεται πλέον σε δύο φάσεις σε καμία περιοχή συστάσεων του.

Binodal: καμπύλη συνύπαρξης ή ισορροπίας

Spinodal: καμπύλη αστάθειας ή όριο ευστάθειας

οι καμπύλες ισορροπίας και αστάθειας συναντώνται στο κρίσιμο σημείο

## Διάγραμμα φάσεων κανονικού διαλύματος



$$\chi = z \Delta w / kT$$

$$\chi \sim 1/T$$

$$T_c = z \Delta w / k \chi_c$$

Η καμπύλη συνύπαρξης (binodal) διαχωρίζει την περιοχή δύο φάσεων από την μονοφασική περιοχή. Η καμπύλη αστάθειας (spinodal) διαχωρίζει την ασταθή από την μετασταθή περιοχή του χώρου των δύο φάσεων.

## κρίσιμο σημείο

βρίσκεται στην καμπύλη αστάθειας

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0 \quad \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x} \right)_{T,P} = 0 \quad (1)$$

Η  $\Delta G_m$  αλλάζει πρόσημο στο σημείο καμπής

Στο κρίσιμο σημείο τα σημεία καμπής των καμπυλών με τοπικό μέγιστο εξαφανίζονται

$$\left( \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x^3} \right)_{T,P} = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

Ο ρυθμός αλλαγής του σημείου καμπής μηδενίζεται όταν η T συναντά την  $T_c$

Η γενική συνθήκη για την ευστάθεια δύο φάσεων, οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία, ενός διμερούς συστήματος, εκφράζεται με την ισότητα των χημικών δυναμικών, καθενός συστατικού, στις δύο φάσεις

$$\mu_1 = \mu_1' \quad \mu_2 = \mu_2' \quad (3)$$

## Διμερή συστήματα

αποτελούμενα από ένα πολυμερές και από έναν διαλύτη

Ο διαχωρισμός σε δύο φάσεις του διαλύματος ενός πολυμερούς μέσα σε ένα διαλύτη, αντιστοιχεί στην **καθίζηση του πολυμερούς**.

μπορούμε να πάρουμε παραγώγους ως προς  $\phi$

$$\left( \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \phi_2} \right)_{T,P} = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta\mu_1}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (4)$$

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = RT \left\{ \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 \left( 1 - \frac{1}{x} \right) + \chi \phi_2^2 \right\}$$

Η παρουσία του  $\chi$  παράγει ασυμετρία στο διάγραμμα φάσεων

Παίρνοντας την πρώτη και δεύτερη παράγωγο ως προς  $\phi_2$

$$\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \phi_2} = -\frac{1}{1-\phi_2} + \left(1 - \frac{1}{x}\right) + 2\chi\phi_2 = 0 \quad (5)$$

$$\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial^2 \Delta\mu_1}{\partial \phi_2^2} = -\frac{1}{(1-\phi_2)^2} + 2\chi = 0 \quad (6)$$

Επιλύοντας ως προς  $\chi$  και εξισώνοντας τις δύο νέες σχέσεις παίρνουμε για την κρίσιμη συγκέντρωση του πολυμερούς

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1+x^{1/2}} \quad (7)$$

$$\phi_{2c} = \frac{1}{x^{1/2}} \quad (8)$$

Το κρίσιμο κατ' όγκον κλάσμα πλησιάζει το 0 όσο το MB του πολυμερούς μεγαλώνει



Αντικαθιστώντας την τιμή του  $\varphi_{2c}$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(1-\varphi_2)^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{1+x^{1/2}}\right)^2}$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{x^{1/2}}\right)^2 \quad (9)$$

Για  $x \rightarrow \infty$  τότε  $\chi_c \rightarrow 1/2$

Για  $x \rightarrow 1$  τότε  $\chi_c \rightarrow 2$

$$T_c = 2(z-2)\Delta w/k$$

$$T_c = z\Delta w/2k$$

$$T_c \text{ μακρο} \approx 4T_c \text{ μικρο}$$

## κρίσιμη θερμοκρασία $T_c$

κάτω από την οποία ένα ομογενές σύστημα πολυμερές +διαλύτης διαχωρίζεται σε δύο φάσεις.

$$\chi = \frac{1}{2} - \psi \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right)$$

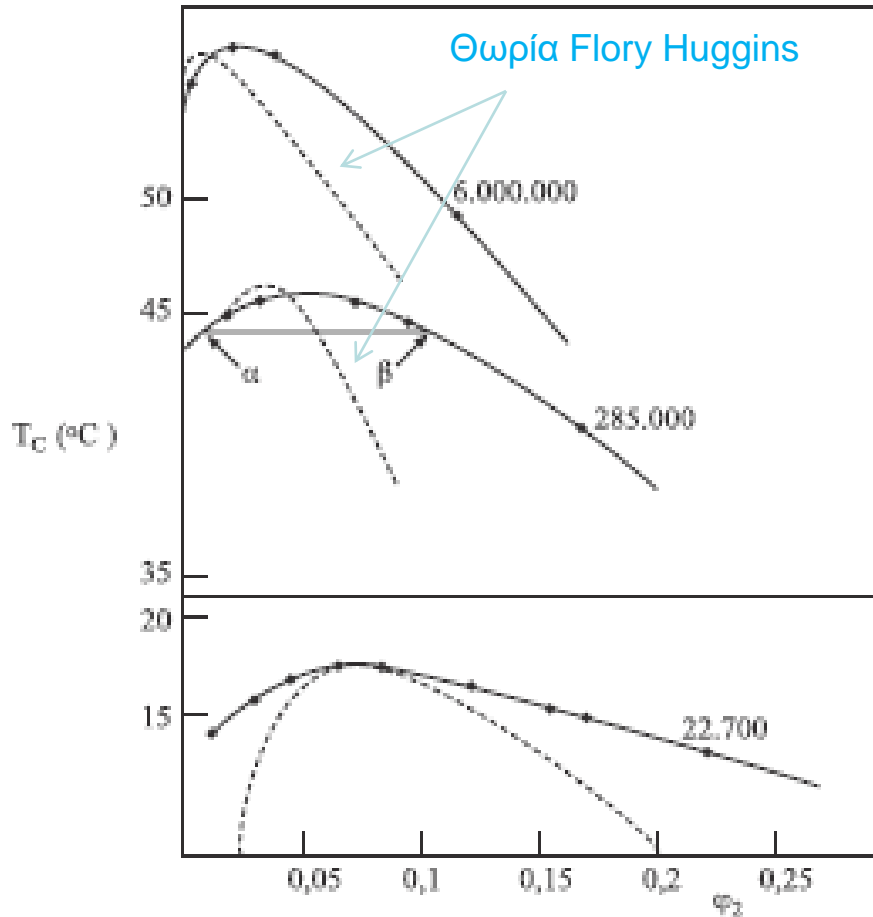
Για  $x \rightarrow \infty$  τότε  $\chi_c = \frac{1}{2}$ , άρα πρέπει  **$1 - (\theta/T_c) = 0$**   
**η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  ισούται με τη θερμοκρασία  $\theta$**   
για ένα συγκεκριμένο πολυμερές απείρου μάζας

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{x^{1/2}} \right)^2 \quad \hookrightarrow \quad \chi_c = \frac{1}{2} - \psi \left( 1 - \frac{\theta}{T_c} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{x^{1/2}} \right)^2 \quad (10)$$

$$\frac{1}{2x} + \frac{1}{x^{1/2}} = -\psi \left( 1 - \frac{\theta}{T_c} \right)$$

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\psi} \frac{1}{\theta} \left( \frac{1}{x^{1/2}} + \frac{1}{2x} \right) \quad (11)$$

## διάγραμμα φάσεων του διμερούς συστήματος πολυμερές + διαλύτης



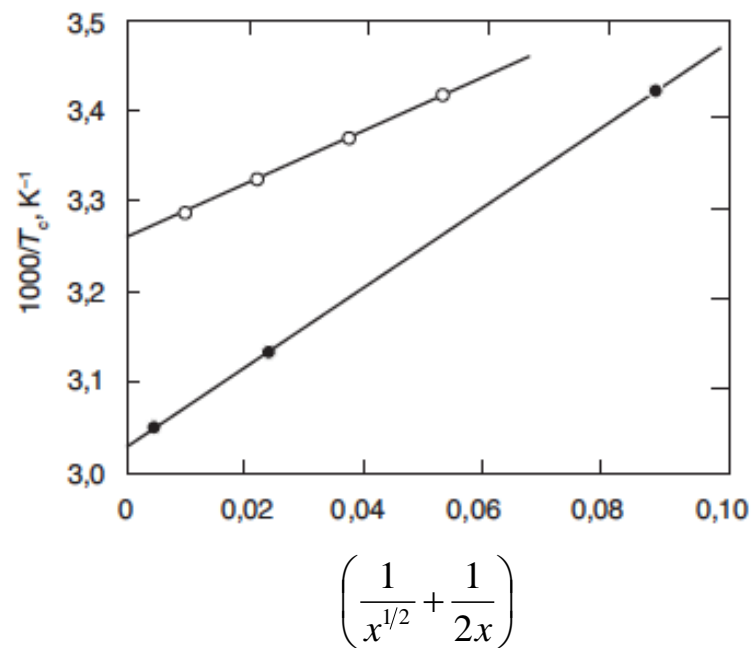
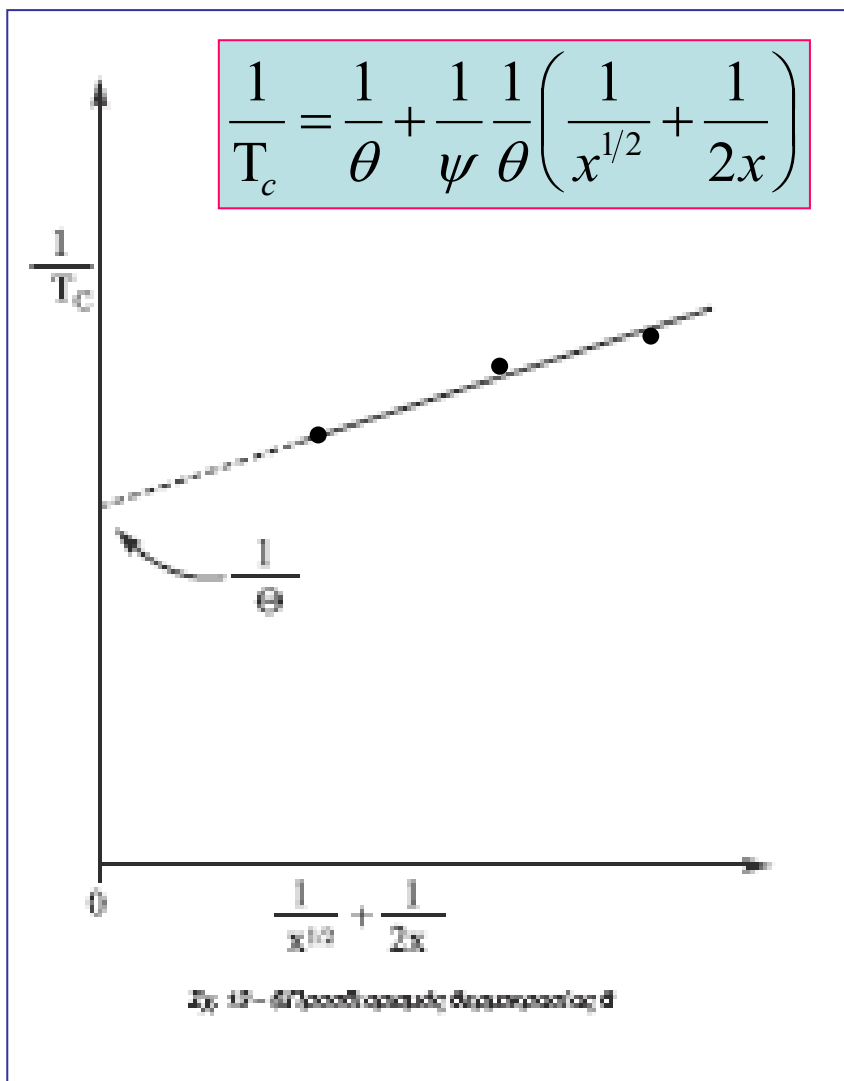
η πλούσια σε διαλύτη φάση αποτελείται σχεδόν από καθαρό διαλύτη, ιδίως για τα μεγάλα μοριακού βάρους μακρομόρια. Φαινόμενο καθιζήσεως

**Η κρίσιμη θερμοκρασία εξαρτάται από το μοριακό βάρος του πολυμερούς**

**ΚΛΑΣΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ**

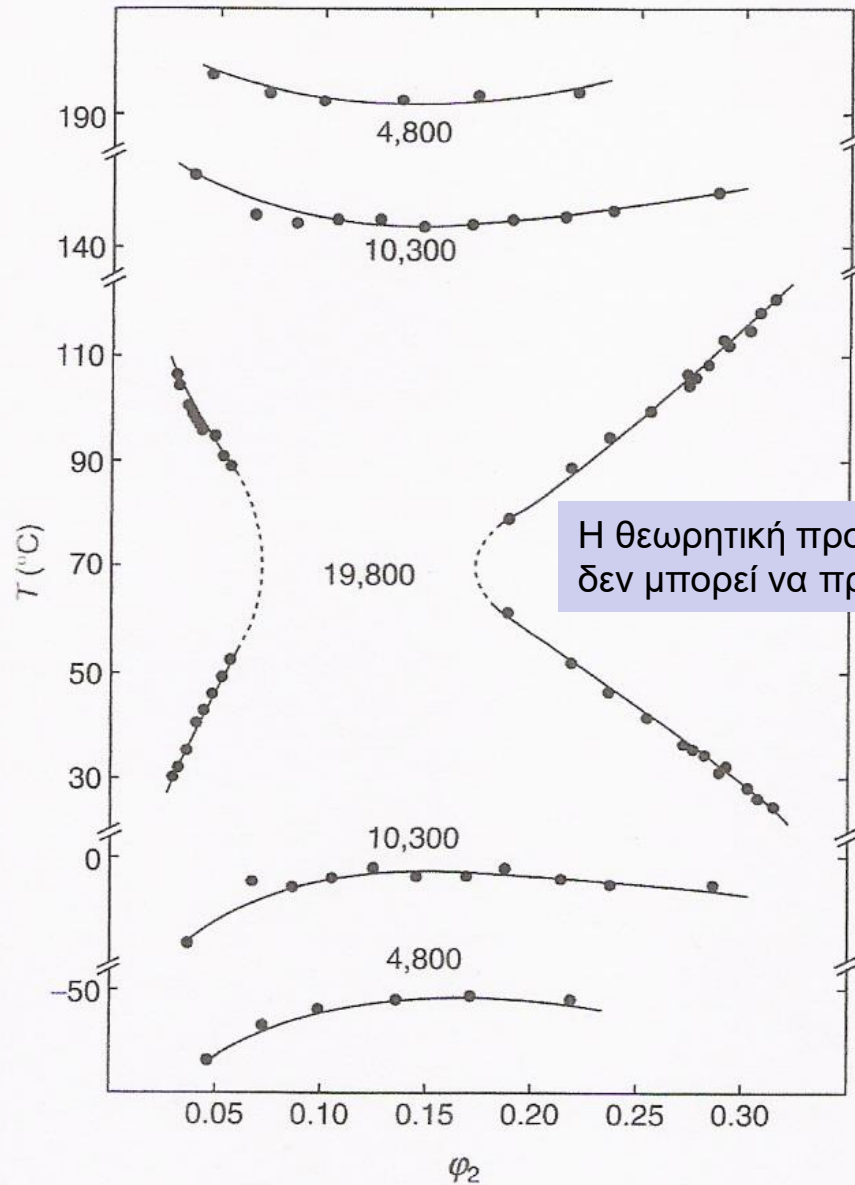
Τα μικρού μοριακού βάρους πολυμερή παρουσιάζουν χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία, είναι δηλαδή πιο ευδιάλυτα.

## Προσδιορισμός της θερμοκρασίας $\Theta$



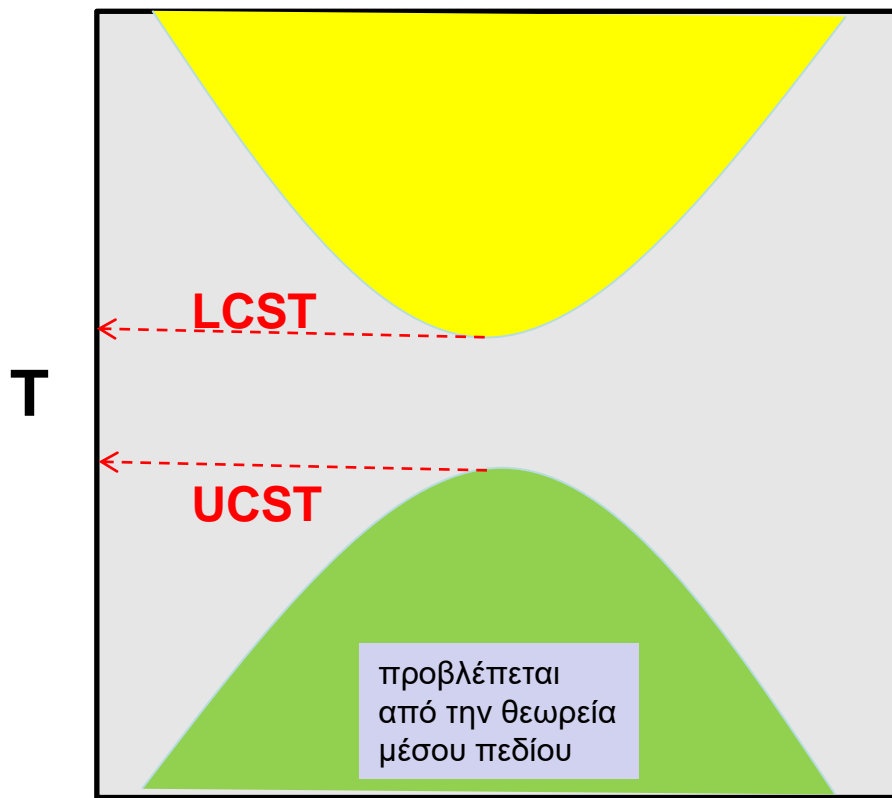
Η μέθοδος επιτρέπει αξιόπιστο προσδιορισμό της  $\Theta$

# ασύνηθες διάγραμμα φάσεων πολυστυρολίου ακετόνης



Η θεωρητική προσέγγιση (Flory-Huggins) δεν μπορεί να προβλέψει την συμπεριφορά αυτή

# Ανώτερη UCST και Κατώτερη LCST κρίσιμη θερμοκρασία διαλύσεως



προβλέπεται από την θεωρία μέσου πεδίου

$\psi_2$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

UCST: $\Delta S > 0$	PS/CH	$\Psi = 1,05$
LCST: $\Delta S < 0$	PAA/DIOX	$\Psi = -0,31$

Με αύξηση της θερμοκρασίας προσεγγίζουμε την περιοχή φασικού διαχωρισμού



$$\Psi < 0$$

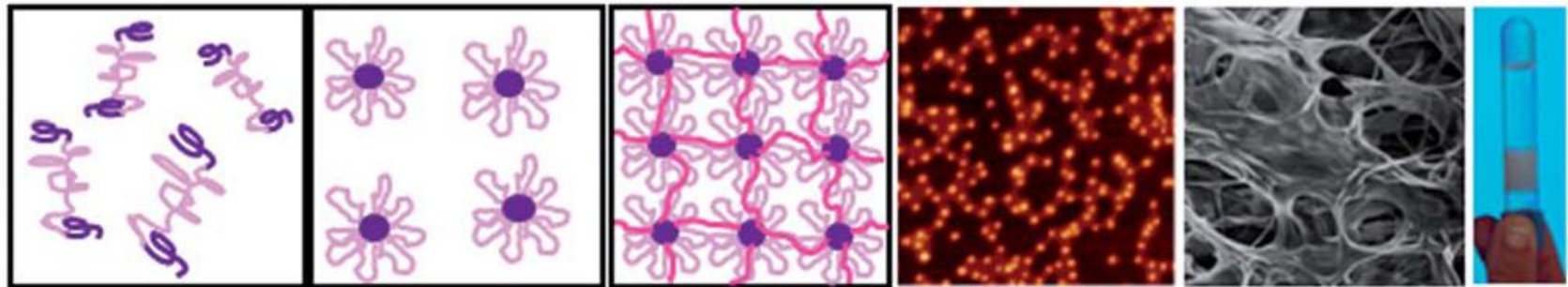
$$\chi = \frac{1}{2} - \psi \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right)$$



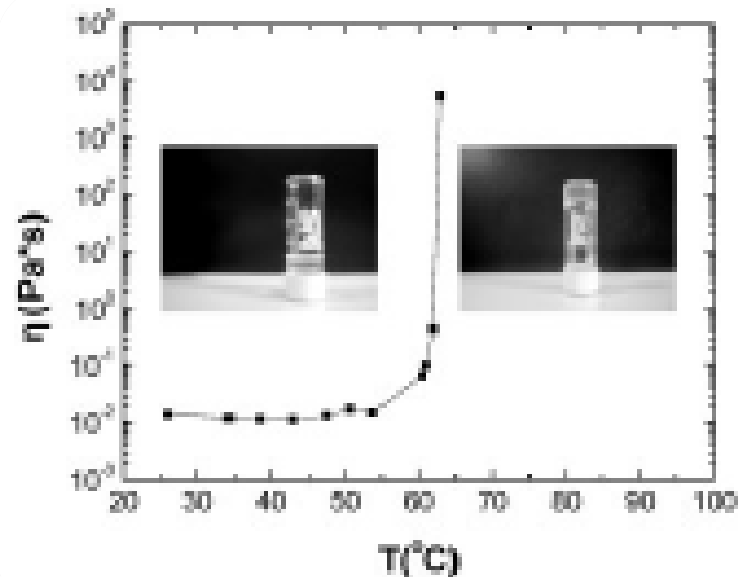
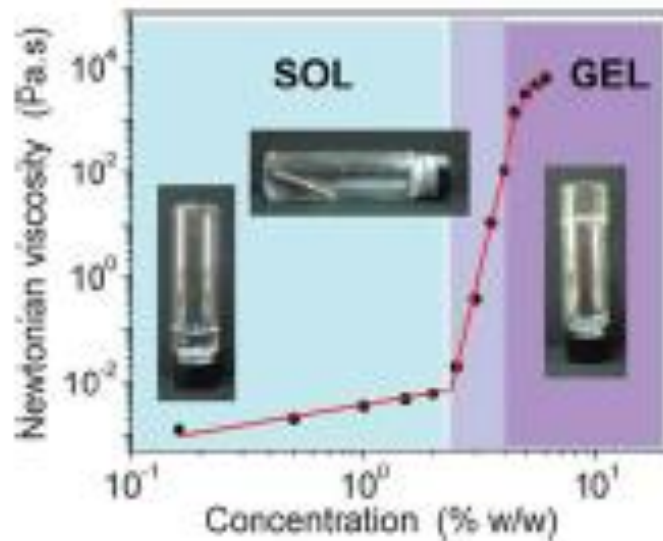
$$\Psi > 0$$

Με μείωση της θερμοκρασίας προσεγγίζουμε την περιοχή φασικού διαχωρισμού

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ: «έξυπνα» υδροπηκτώματα



συγκέντρωση →



Ένα ABA τρισυσταδικό συμπολυμερές με Β διαλυτή συστάδα και με Α συστάδες που εμφανίζουν LCST αυτό-οργανώνεται με ύψωση της θερμοκρασίας δημιουργώντας αντιστρεπτά δίκτυα (πηκτώματα)

## Διμερή συστήματα αποτελούμενα από δύο πολυμερή διαφορετικής χημικής συστάσεως

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Δεδομένου ότι η  $\Delta S_m$  είναι πάντα θετική, για να ικανοποιείται η συνθήκη ευστάθειας του συστήματος θα πρέπει να έχουμε  $\Delta S_m \geq \Delta H_m / T$ .

Η τιμή της  $\Delta S_m$  είναι πολύ μικρότερη στα διμερή συστήματα δύο πολυμερών και ο όρος  $-T\Delta S_m$  δεν μπορεί να υπερβεί, κατ' απόλυτη τιμή, την τιμή της  $\Delta H_m$ .

Το φαινόμενο του διαχωρισμού σε φάσεις των διμερών συστημάτων πολυμερές-1 + πολυμερές-2 ονομάζεται **ασυμβατότητα**.

Η μικρή σχετικά τιμή της  $\Delta S_m$  ως προς την τιμή της  $\Delta H_m$ , στην περίπτωση των μακρομοριακών αλυσίδων οφείλεται στο ότι ενώ η ενθαλπία αναμίξεως εξαρτάται από τον αριθμό των μονομερών στοιχείων, η εντροπία αναμίξεως εξαρτάται από τον αριθμό των μακρομοριακών αλυσίδων, οι οποίες είναι πολύ λιγότερες.



Θεωρούμε ότι ο διαλύτης είναι μία αλυσίδα βαθμού πολυμερισμού  $x_1$

αριθμός  
επαφών

$$x_2(z-2) \frac{n_1}{n_0}$$

για ένα μακρομόριο

$n_1 x_1$

$$x_2(z-2)n_2 \frac{n_1 x_1}{n_0}$$

για όλα τα μακρομόρια

$$\phi_2 = \frac{x_2 n_2}{n_0}$$

$$\Delta H_m = (z-2)\Delta w \phi_2 n_1 x_1 \quad (12)$$

$$\Delta G_m = kT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) + \Delta w(z-2)n_1 \phi_2 x_1$$

βαθμός  
πολυμερισμού

$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) + \Delta w(z-2)N_1 \phi_2 x_1$$

$$\chi = (z-2) \Delta w / RT$$

$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi N_1 \phi_2 x_1) \quad (13)$$

$$\Delta G_m = RT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi N_1 \phi_2)$$

## Κρίσιμο σημείο

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0 \quad \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x} \right)_{T,P} = 0$$

$$\left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \phi_2} \right)_{T,P} = 0$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 n_1}{x_1 n_1 + x_2 n_2}$$

$$\left( \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x^3} \right)_{T,P} = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} = 0$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 n_2}{x_1 n_1 + x_2 n_2}$$

$$\phi_{2c} = \frac{x_1^{1/2}}{x_1^{1/2} + x_2^{1/2}} \quad (15)$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{x_1^{1/2}} + \frac{1}{x_2^{1/2}} \right)^2 \quad (16)$$



$\chi > \chi_c$

Περισσότερα πολυμερικά  
μίγματα ασύμβατα

Για  $x_1=1$  (διαλύτης)  $\phi_{2c} = \frac{1}{1+x^{1/2}} \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{x^{1/2}} \right)^2$

Για την ανάμιξη δύο ασύμβατων πολυμερών χρησιμοποιούμε  
κατά συστάδες συμπολυμερή σαν συμβατοποιητές

## Σύνοψη κεφαλαίου

Με βάση τη θερμοδυναμική θεώρηση του προηγούμενου κεφαλαίου, δείχνεται ο τρόπος με τον οποίο παράγεται ένα πλήρες διάγραμμα φάσεων ( $T, \Phi$ ) για ένα δυαδικό σύστημα πολυμερούς/διαλύτη χρησιμοποιώντας την έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης. Τα κύρια χαρακτηριστικά του διαγράμματος φάσεων είναι: το κρίσιμο σημείο, η καμπύλη συνύπαρξης (καμπύλη ισορροπίας) και το όριο ευστάθειας (καμπύλη αστάθειας).

Εξάγεται η σχέση της κρίσιμης τιμής της παραμέτρου αλληλεπίδρασης  $\chi_c$  με τον βαθμό πολυμερισμού  $x$  και της  $\chi_c$  με την κρίσιμη θερμοκρασία διαχωρισμού φάσεων  $T_c$  και την θερμοκρασία  $\Theta$ . Η τελευταία σχέση χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας  $\Theta$ .

Ορίζονται οι έννοιες της *κατώτερης* κρίσιμης θερμοκρασίας διαλύσεως (LCST) και της *ανώτερης* κρίσιμης θερμοκρασίας διαλύσεως (UCST) και παρουσιάζονται παραδείγματα διαγραμμάτων φάσεων.

Τέλος εξετάζεται η περίπτωση των διμερών συστημάτων πολυμερές 1/πολυμερές 2 και εξάγεται η έκφραση της κρίσιμης παραμέτρου αλληλεπίδρασης  $\chi_c$  με τους βαθμούς πολυμερισμού  $x_1$  και  $x_2$  των πολυμερών του μίγματος. Η σχέση αυτή δείχνει ότι τα περισσότερα πολυμερικά μίγματα είναι ασύμβατα.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

$$\text{από (5)} \quad 2\chi \varphi_2 = \frac{1}{1-\varphi_2} + \left(\frac{1}{x} - 1\right) \quad \text{από (6)} \quad 2\chi = \frac{1}{(1-\varphi_2)^2}$$

$$\text{άρα} \quad \frac{1}{(1-\varphi_2)^2} = \frac{1}{(1-\varphi_2)\varphi_2} + \frac{\left(\frac{1}{x} - 1\right)}{\varphi_2} \quad \text{πολλαπλασιάζουμε με } (1-\varphi_2)^2 \varphi_2$$

$$\varphi_2 = 1-\varphi_2 + \left(\frac{1}{x} - 1\right)(1-\varphi_2)^2 \quad \left(\frac{1}{x} - 1\right)(1-2\varphi_2 + \varphi_2^2) + 1 - 2\varphi_2 = 0$$

$$\frac{1}{x} - 1 - 2\left(\frac{1}{x} - 1\right)\varphi_2 + \left(\frac{1}{x} - 1\right)\varphi_2^2 + 1 - 2\varphi_2 = 0 \quad \left(\frac{1}{x} - 1\right)\varphi_2^2 - 2\left(\frac{1}{x} - 1 + 1\right)\varphi_2 + \frac{1}{x} = 0$$

$$\left(\frac{1}{x} - 1\right)\varphi_2^2 - \frac{2}{x}\varphi_2 + \frac{1}{x} = 0$$

$$\Delta = \sqrt{\frac{4}{x^2} - 4\left(\frac{1}{x} - 1\right)\frac{1}{x}} = \frac{2}{x^{1/2}} \quad \Phi_2 = \frac{\frac{2}{x} \pm \sqrt{\frac{4}{x}}}{2\left(\frac{1}{x} - 1\right)}$$

$$\Phi_2 = \frac{\frac{2}{x} - \frac{2}{x^{1/2}}}{2\left(\frac{1}{x} - 1\right)} = \frac{\frac{1}{x} - \frac{1}{x^{1/2}}}{\frac{1}{x} - 1} = \frac{1-x^{1/2}}{1-x}$$

$$\Phi_2 = \frac{1-x^{1/2}}{(1-x^{1/2})(1+x^{1/2})} \Rightarrow \Phi_2 = \frac{1}{1+x^{1/2}}$$