

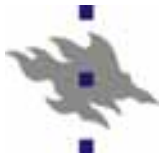


HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 Material fysik vt 2007

4. Fasta ämnens termodynamik 4.5 Polymerers termodynamik

[Mitchell 2.3]



Polymerers termodynamik

- Polymerers termodynamik följer givetvis grundlagarna för termodynamik på samma sätt som andra material
 - Fria energin minimeras
- Men sättet med vilken den fria energin formas avviker starkt från sättet den formas i enkla material
- Avgörande för polymerers egenskaper är rollen av lösningsmedlet ("solvent")

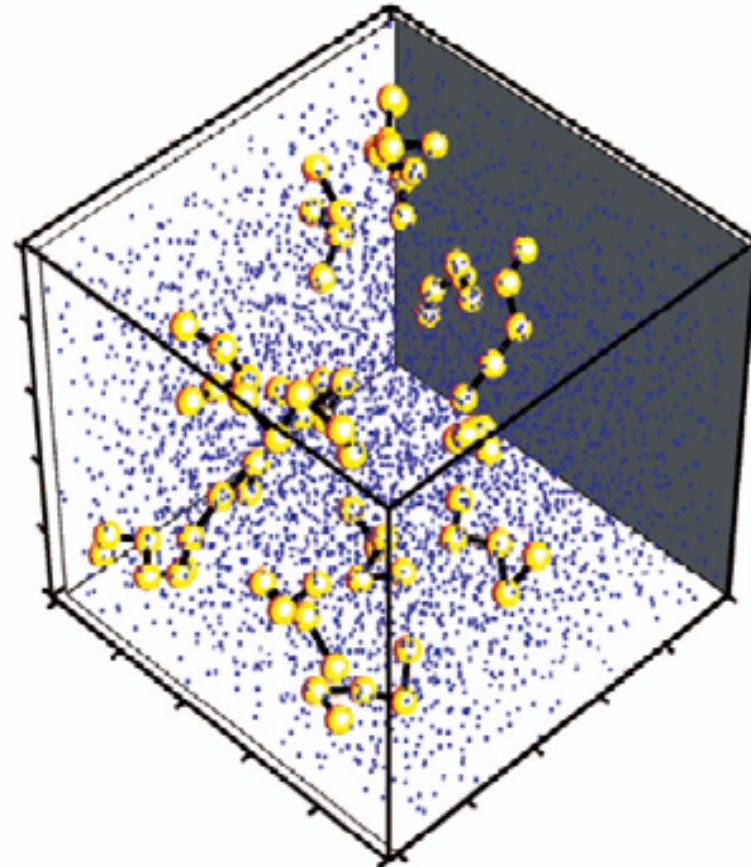


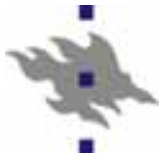
Figure 1. Dilute polymer solutions. Polymer chains (tethered spheres) are suspended in a solvent of dissipative particle dynamics (DPD) particles (smaller dots).

[<http://www.cfm.brown.edu/crunch/projects.html>]
2



Polymerer vs. Lösningsmedel

- Polymerer syntetiseras och processeras i allmänhet i ett lösningsmedel
- Lösningsmedlet är oftast någon relativt enkel molekyl
 - Vatten, koltetraklorid, bensen, ...
- Dessa molekyler är mycket mindre än själva polymeren
- Det visar sig att avgörande för polymerens termodynamik blir förhållandet mellan polymerernas och lösningsmedlets *volym*
- Det är uppenbart att om man t.ex. låter lösningsmedlet avdunsta bort under polymerprocessering, kommer ena volymandelen gå till noll



Fria energin för polymerer i lösning, 1

- Fria blandningsenergin är fortsättningsvis

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$$

- Men nu bestäms blandningsentropin med

$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln v_A + X_B \ln v_B) = -k_B(N_A \ln v_A + N_B \ln v_B)$$

där v_A och v_B är volymfraktionerna av lösningsmedel och polymer.

- Denna entropi är liknande i form (och härleds på liknande sätt) som den för atomlegeringar, med skillnaden att termerna i logaritmen är nu volymandelar och inte atom/molandelar!



Fria energin för polymerer i lösning, 2

- Blandningsentalpin blir nu

$$\Delta H_{mix} = k_B T \chi N_A v_B = RT \chi v_A v_B$$

- Denna har liknande form som tidigare, med den avgörande skillnaden att den är beroende av T, och att det finns en ny parameter χ som heter **Flory-Huggins-växelverkningsparameter**
- Parametern χ är ett mått på hur bra en polymer växelverkar med ett lösningsmedel
- För ideala lösningar är $\chi = 0$, för endoterma (olösliga) system positiv, för exoterma negativ
- Så kallade "dåliga" lösningsmedel har $\chi \sim 0.5$, "bra" lösningsmedel $\chi < 0.5$ (inklusive negativa värden)



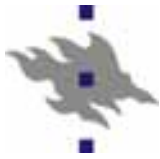
Fria energin för polymerer i lösning, 3

- Så kallade "dåliga" lösningsmedel har $\chi \sim 0.5$, "bra" lösningsmedel $\chi < 0.5$ (inklusive negativa värden)
 - Notera att detta inte är konsistent med den direkt energetiska definitionen som skiljer mellan lösliga och olösliga system, utan är ett praktiskt mått som beaktar effekten av praktiska temperaturområden mm.

- χ självt kan bero på temperaturen. Den kan ofta beskrivas i formen

$$\chi = a + \frac{b}{T}$$

- Denna form innebär att då temperaturen ökar, minskar χ och alltså ökar lösligheten



Fria energin för polymerer i lösning, 4

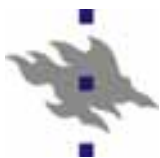
- Den totala fria energin är alltså

$$\Delta G_{mix} = k_B T [\chi N_A v_B + N_A \ln v_A + N_B \ln v_B]$$

- Detta kan jämföras med det tidigare resultatet för blandning av atomer:

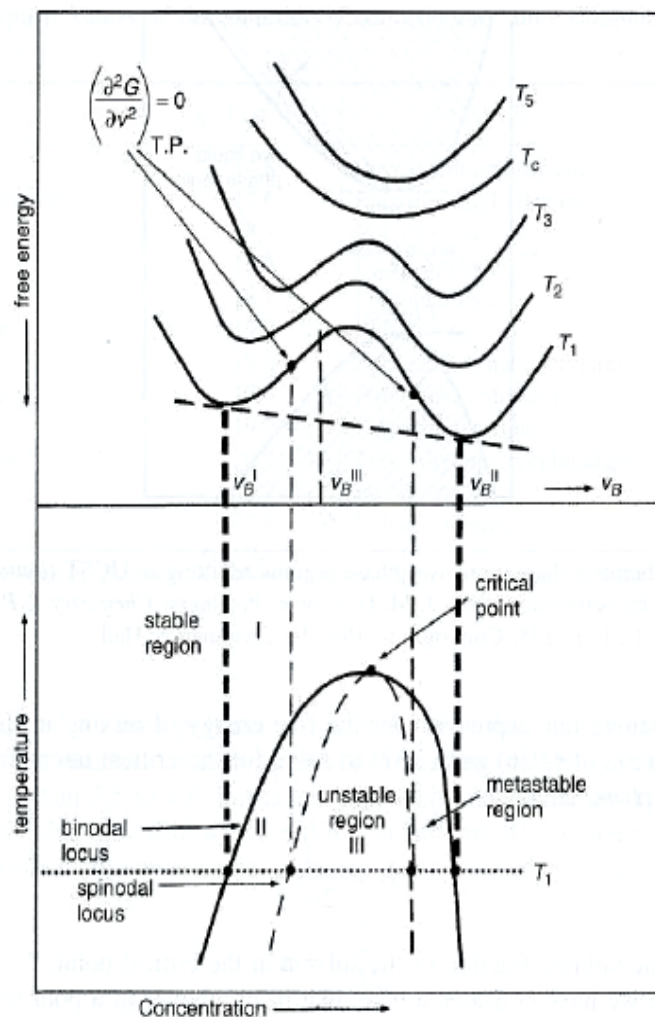
$$\Delta G_{mix} = \alpha X_A X_B + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

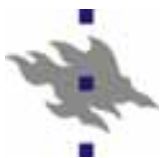
- Det finns två stora skillnader: grundargumenten är volymerna, och entalpidelen är nu temperaturberoende
- Denna form kan nu användas till att slutleda sig till ett enkelt fasdiagram för polymerer



Fasdiagram för polymerer i lösning

- Fasdiagrammet bildas på följande sätt
- G får två minima vid sjunkande T
- Då bildas i likhet med metaller ett tvåfasområde p.g.a. tangentkonstruktionen
 - polymeren segregeras ur vätskan
- Kurvan som omger detta kallas **binodala kurvan**





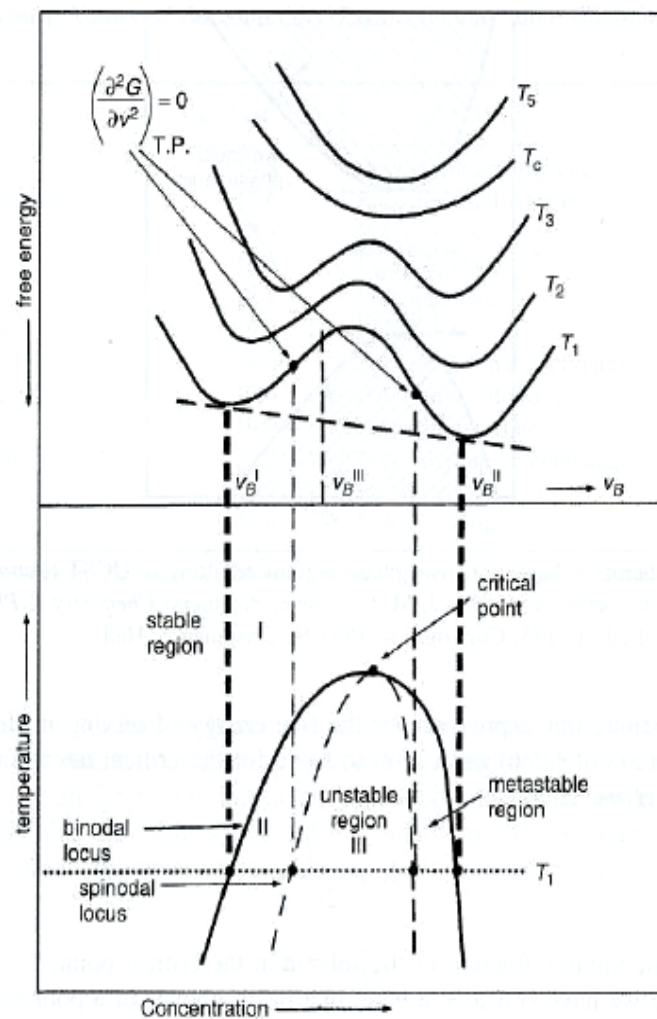
Fasdiagram för polymerer i lösning

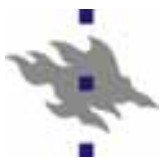
- Dessutom kan man genom att följa med inflexionspunkterna

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial v_B^2} \right) = 0$$

generera den så kallade ***spinodala kurvan***

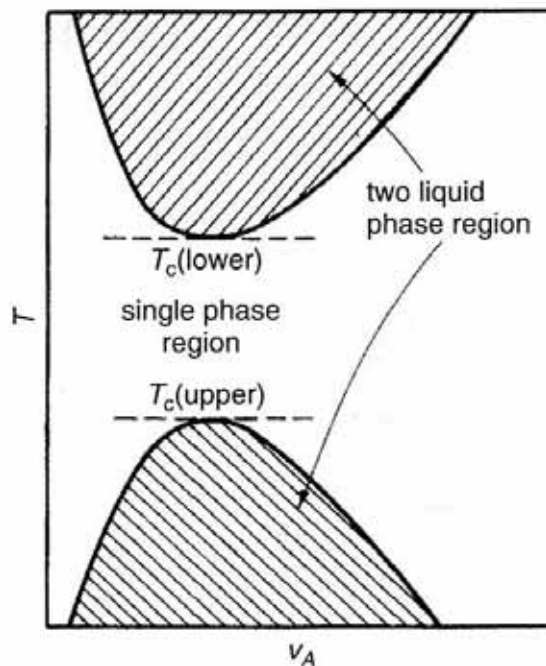
- Området mellan binodala och spinodala kurvan är metastabil





UCST och LCST

- Fasdiagrammet ovan hade alltså egenskapen att ovan någon viss temperatur är polymeren fullt löslig i lösningsmedlet
 - Denna temperatur kallas "Upper critical solution temperature", UCST
- Men det visar sig att i vissa system sjunker lösligheten igen vid ännu högre temperatur, och ett tvåfasområde bildas åter
 - Den nedre gränsen kallas Lower critical solution temperature
- Alltså är $T_{UCST} < T_{LCST}$!

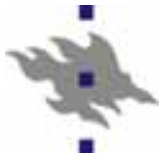




4.5. Ytors termodynamik

- Kompositer består per definition av flera olika material i kontakt med varandra
- Därmed är inte bara de rena materialens termodynamik, utan också energin för gränsytorna mellan dem är av avgörande betydelse
- Vi betraktar först en yta mot vakuum
 - För att atomerna på ytan saknar några bindningar, har de högst sannolikt högre potentialenergi än bulk-atomerna
 - Det krävs alltså energi för att forma en yta
- Denna s.k. **ytenergi** γ definieras med det reversibla arbetet dW som krävs per ytarea dA för att forma en yta:

$$dW_S = \gamma dA$$



Ytenergi och ytspänning

- Då man talar om vätskeytor kallas samma storhet också ofta **ytspänning**
- Dessa energier är analoga med defekternas energier: hela ytan kan anses vara en defekt för den makroskopiska kristallen!
- Med att använda relationerna som gavs tidigare på kursen: $dU = dQ + dW$ (I grundlagen), $dH = dU$ och entropings definition $dS = dQ/T$ får man $dW = dU - dQ = dH - TdS$ och alltså för ytenergin

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, N_i}$$

- Ytenergin beror alltså på fria energin, och borde helst kallas ytfriaenergin!



Ytenergi och ytspänning

- Med denna definition kan ytenergin anses vara en termodynamisk funktion och behandlas därefter
- T.ex. kan man skriva

$$\gamma = H_s - T S_s$$

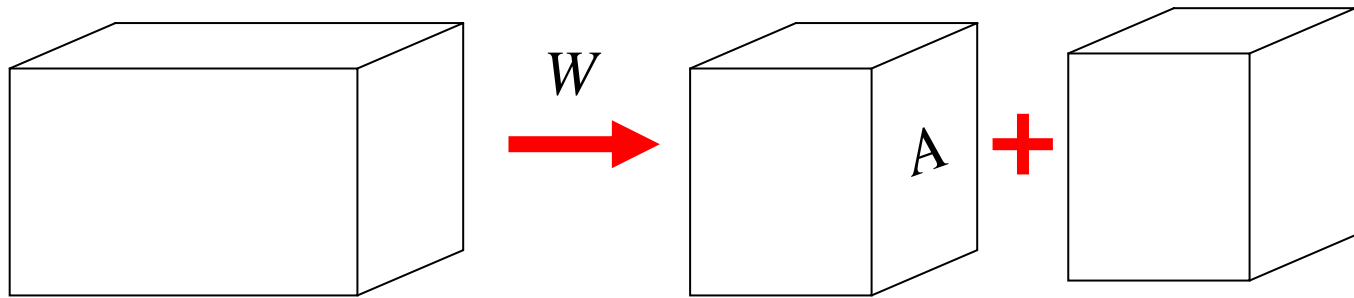
vilket definierar ytentalpin H_s och ytentropin S_s

- Båda dessa är definierade per ytarea!
- Ytentalpin är ekvivalent med sublimeringsvärmets (eller förångningsvärmets) och kan erhållas direkt från dessa
- Typiska värden för ytenergin är [Mitchell]:
 - Vätskeformiga kolväten: 0.001 – 0.002 eV/Å², salter och glas 0.006 – 0.04 eV/Å², metaller och kovalenta material 0.006 – 0.3 eV/Å²



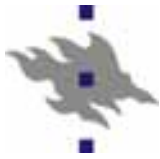
Ytenergi och ytspänning

- Ett konceptuellt enkelt sätt att tänka sig hur en ytenergi formas är att man tar ett block av material och delar det itu



- Då bildas det 2 ytor, och yt-fria-energin blir

$$G_{surf} = \frac{W}{2A}$$



Gränsytenergier

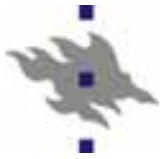
- En gränsytenergi definieras helt analogt med ytenergin som arbetet som krävs för att forma en gränsyta
- För gränsytan mellan två material A och B kan man skriva

$$G_{\text{interf},AB} = \frac{W_{AB}}{2A}$$

där W_{AB} är arbetet som krävs för att dra isär ämnena. För att definiera en gränsytenergi noterar man att i denna process bildas ju också 2 fria ytor A och B. Därmed är det naturligt att skriva

$$G_{\text{interf},AB} = \frac{W_{AB}}{2A} = \gamma_A + \gamma_B + \gamma_{AB}$$

vilket definierar gränsytenergin γ_{AB}



Sintring och packning

- Med hjälp av ytenergierna kan man också väl förstå processerna sintring (eng. "sintering") och packning (eng. "densification")
- Med **sintring** menas en process där ett material i partikelform (oftast en keram eller metall) fogas ihop till ett hårt material med upphettning
 - Sintring av metaller kallas **pulvermetallurgi**, "powder metallurgy"
- I allmänhet leder sintring till att densiteten ökar, alltså **packning**
- En variant av sintring är **het isostatisk pressning** HIP ("hot isostatic pressing"), där både en hög temperatur och ett högt tryck (som åstadkoms med en ickereaktiv gas som Ar)
 - HIPning kan användas för att direkt tillverka material med komplex form
 - Att erhålla hög packning kan dock vara ett problem
 - Mått på packning: **relativa densiteten** jämfört med bulkdensiteten





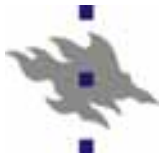
Sintringens termodynamik, 1

- Man kan förstå sintringens grundtermodynamik enkelt
- Den totala fria energin för ett system är

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_b + \Delta G_S$$

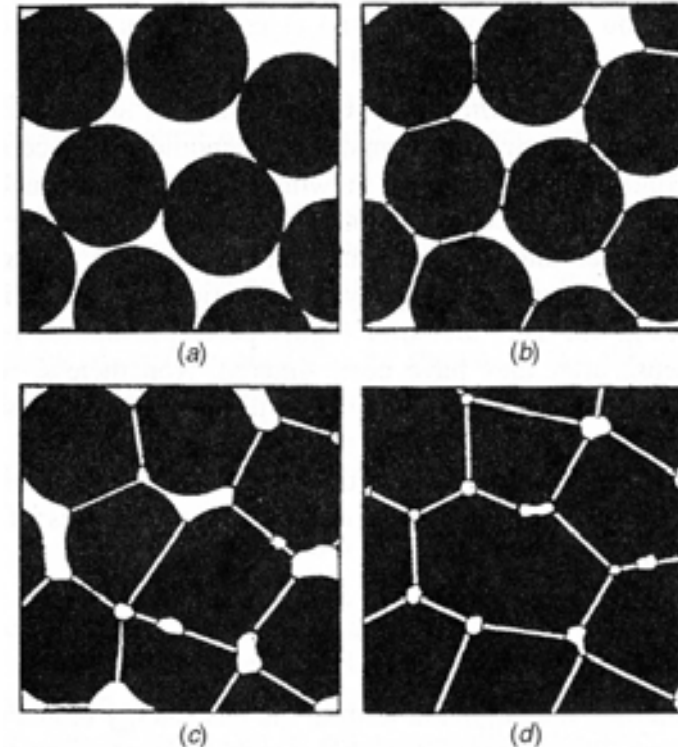
där V står för volymen (bulk), b för gränssytorna och S för ytorna

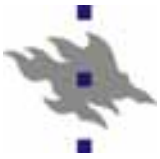
- I en sintringsprocess är i början ytenergin mycket hög, men den minskar då partiklarna far ihop
- Minskningen av ytenergin är drivkraften för processen
 - Samtidigt förändras dock gränssnittsenergin



Sintringens termodynamik, 2

- Sintringsprocessen kan indelas i tre (inte helt åtskiljda) faser
- Under initialfasen (b) formas starka kontaktpunkter mellan partiklarna. Efter denna fas är relativa densiteten 0.5 – 0.6
- Under mellanfasen (c) formas, växer och minskar korn i storlek. Porerna mellan kornen är i samband med varandra ("öppen porositet"), densiteten är ~ 0.9
- I den slutliga fasen (d) är porerna inte i samband med varandra. De kan sakta försvinna med vakansdiffusion
 - Kristallkornen kan fortfarande växa
 - Slutliga densiteten *i bästa fall* ~ 1.0



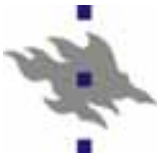


Sintringens termodynamik, 3

- Ifall ett homogent material sintras till full densitet, har alla ytenergier ersatts med korngränsenergier
- Termodynamiken hos sintring påverkas uppenbart starkt av förhållandet mellan kornsgränsenergin och yteneergin

$$\frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_s}$$

- För keramer är denna storhet $\sim 1.1-1.2$, för metaller $0.25 - 0.5$
- Alltså är sintring speciellt energetiskt fördelaktigt i metaller



4.7. Kompositers termodynamik

- Termodynamiken hos en komposit bestäms givetvis i första hand av de enskilda komponenternas termodynamik
 - Allt som sagts tidigare för olika typer av material gäller för den motsvarande delen av en komposit
 - Hela termodynamiken bestäms i principen av (den vägda) summan av komponenternas fria energier
- Men för att kompositer alltid har gränssytor, bör man också beakta deras roll på den totala fria energin



Gränseenergitermer

- Man kan skilja mellan olika former av gränsytsenergier beroende på hur gränsytan formas

- (a) Ny fri yta formas, **kohesionsarbete:**

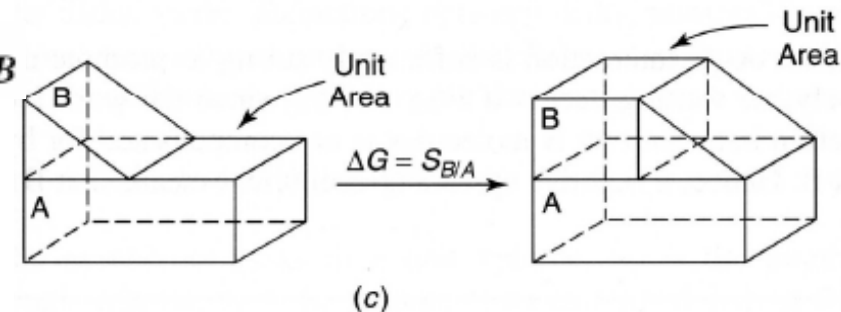
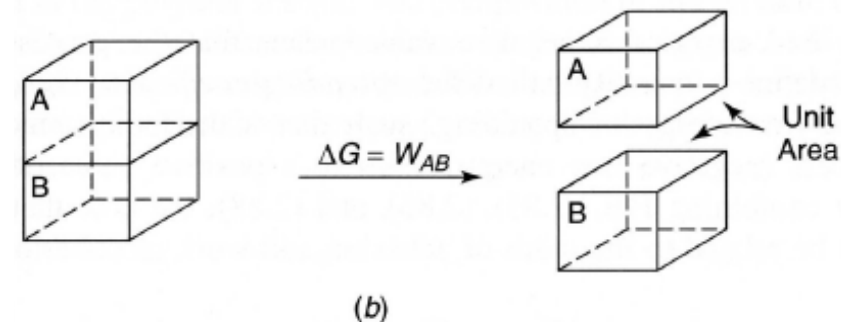
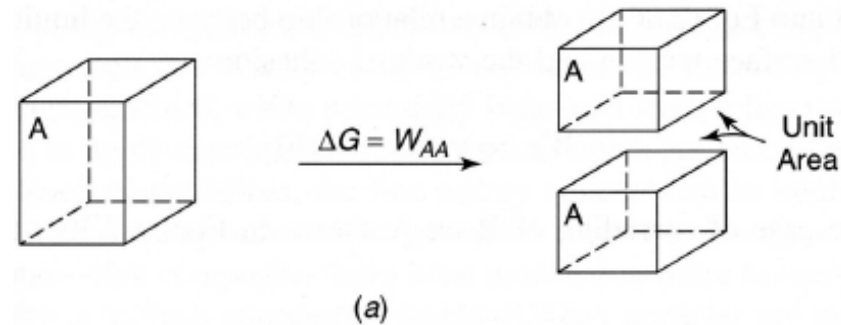
$$\Delta G = 2\gamma_A = W_{AA}$$

- (b) Ny fri yta formas vid en gränsyta, **adhesionsarbete:**

$$\Delta G = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} = W_{AB}$$

- (c): **Spridning:**

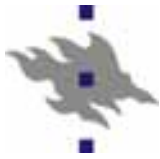
$$\Delta G = \gamma_{AB} + \gamma_B - \gamma_A$$





Kommentarer

- Teckenkonventionen är här att negativa fria energier motsvarar energetiskt fördelaktiga tillstånd
- Kohesionsenergin är alltid negativ för material i jämvikt, för annars skulle de inte vara bundna
- Adhensionsarbetet/fria energin mäter alltså hur starkt två olika material attraherar varandra
 - Ifall två material inte vill forma en gränsyta, men tvingas göra det t.ex. i en komplicerad komposit kan den vara positiv

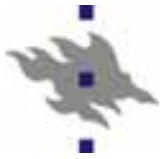


Kommentarer

- För spridning kan man också definiera storheten spridningskoefficient $S_{B/A}$ som är $-$ spridningsenergin. Den kan relateras till kohesionsarbetet och spridningsarbetet:

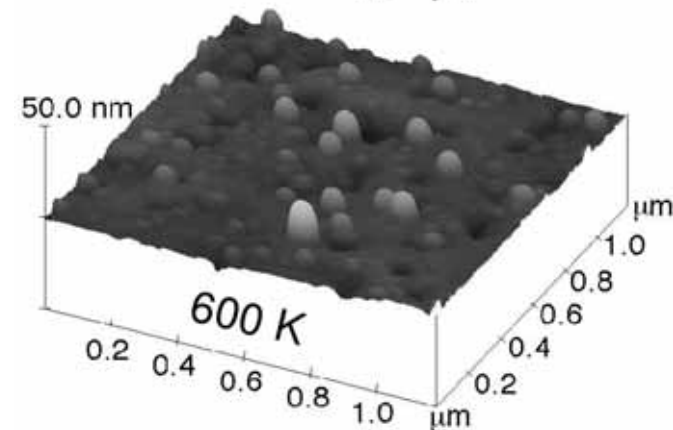
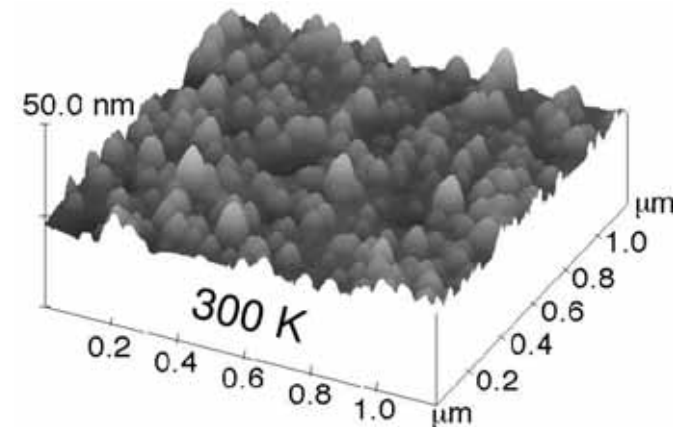
$$S_{B/A} = W_{AB} - W_{BB}$$

- Ifall $W_{AB} > W_{BB}$, är A-B-växelverkan tillräckligt stark för att B vill sprida sig över A, och vice versa.
 - Alltså positiv spridningskoefficient betyder att material B vill sprida sig över A, och vice versa



Forsknings exempel: Co-nanoklustrar på Cu-yta

- Ett exempel på energetiken i ett nanokompositsystem är det hur en Co-nanokluster kan begrava sig självt på en Cu-yta
- År 1998-1999 observerade vi experimentellt att i ultrahögvakuum (=ingen oxidering) kan Co-nanoklustrar begrava sig spontant i Cu vid upphettning till bara 300 °C.
 - TEM-bilder visade att Co-klustrarna dessutom är intakt inom Cu
- Hur är detta möjligt?

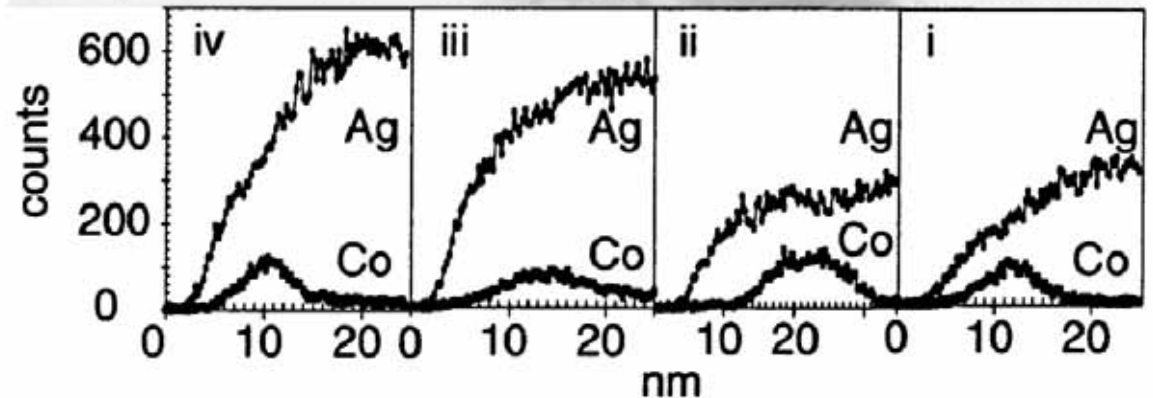
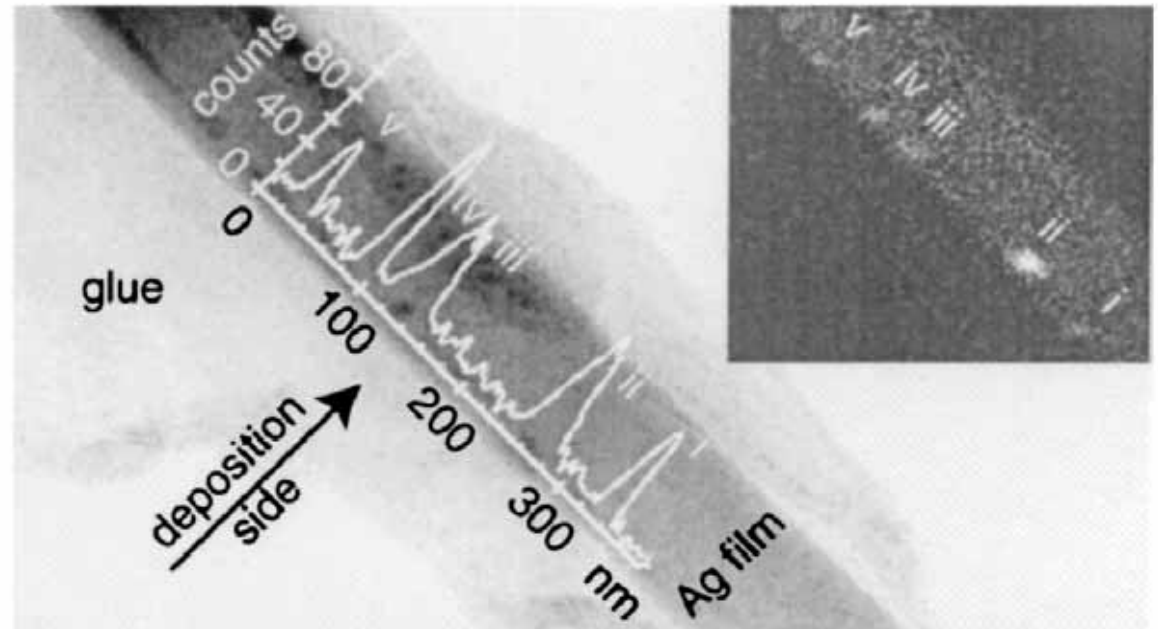


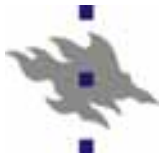
[Zimmermann et al, PRL 83 (1999) 1163]



Forskningsexempel: Co-nanoklustrar på Cu-yta

- Denna TEM-bild visar att klustrarna faktiskt är intakta inuti





Forskningsexempel: Co-nanoklustrar på Cu-yta

- Då Co-klustrarna är intakta inom Cu, är kohensionsenergitermerna samma före och efter
- Effekten kan förklaras med ytenergitermer: energetiken i systemet bestäms av balansen av

$$G = Y_{Co,yta}(z) + Y_{Co-Cu-gränsyta}(z) + Y_{spänning}(z)$$

där den sista termen är spänningsenergin för klustern i materialet

- Co:s ytenergi (slumpmässig kristallriktning) är ungefär $0.11 \text{ eV}/\text{Å}^2$
- Co-Cu-gränsytsenergin är $0.08 \text{ eV}/\text{Å}^2$ [K. Nordlund, datorsimulering 1999]



Forskningsexempel: Co-nanoklustrar på Cu-yta

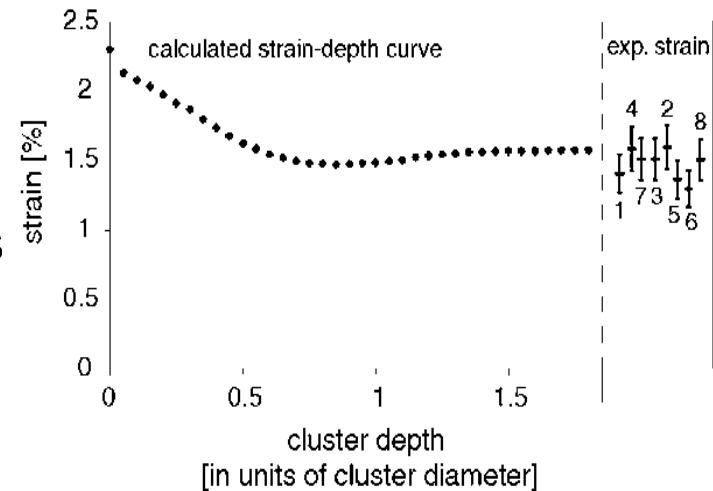
- Spänningsenergin är för $d=5$ nm klustrar i bulk $0.003 \text{ eV/\text{Å}^2}$

[K. Nordlund, datorsimulering 1999]

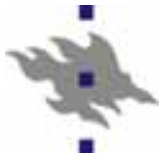
- Detta är mycket mindre än ytenergierna => de dominerar
- Men nära ytan är spänningen mindre, då spänningen kan relaxeras från ytan

- Alltså kan man kvalitativt säga att energin i systemet minimeras starkt ända tills Co-klustern är helt inne, varefter det borde finnas ett svagt minimum i energin p.g.a. spänningstermen

- Detta var exakt vad som observerades



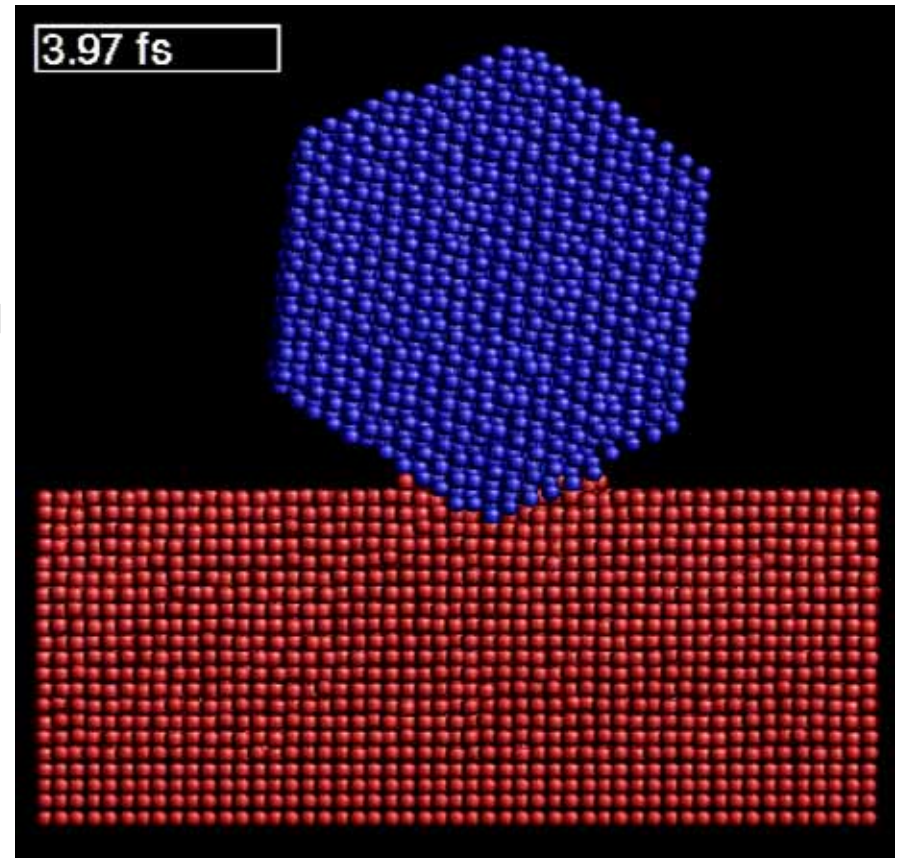
[Zimmermann et al, PRB 64 (2001) 085419]



Forsknings exempel: Co-nanoklustrar på Cu-yta

- Med datorsimuleringar bestämde vi sedan också de kinetiska mekanismerna med vilken klustern går in, men denna historia hör inte hit
- Här är i varje fall en datorsimuleringen om det (tog 1.5 år att köra)

[Frantz&Nordlund, PRB 67 (2002) 075415]





Fasdiagram för kompositer

- Det finns inga standardsätt att forma fasdiagram för kompositer, för att deras form och komposition kan variera så mycket
- Vi ser nu på ett specifikt fall: en komposit av polymerer och lera
- Lerpartiklarna modellerades som rigida platta ellipsoider i polymermatrisen
- En fri-energi för ellipsoiderna kunde skrivas som en summa av följande termer:

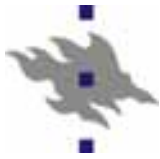
$$\Delta G = \Delta G_{conf} + \Delta G_{ster} + \Delta G_{int} + \Delta G_{transl}$$



Fasdiagram för kompositer, exempel

■ Här är

- ΔG_{conf} fria energin från ellipsoidernas inbördes geometriska ordning
 - ΔG_{ster} steriska (repulsiva krafter) mellan ellipsoiderna
 - ΔG_{int} attraktiva krafter mellan ellipsoiderna
 - ΔG_{transl} den translationella entropin mellan diskarna
- De centrala parametrarna för systemet är polymer-disk-växelverkningsparametern χ , volymfraktionen av lera Φ och graden av polymerisation X_n



Fasdiagram för kompositer, exempel

- Med dessa fås följande fasdiagram:

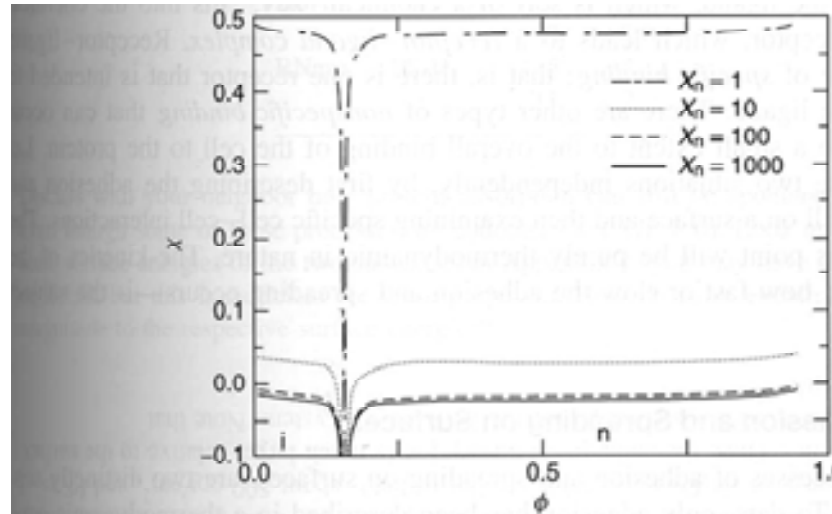


Figure 2.36 Phase diagram for clay disks and polymers of different degrees of polymerization, x . Reprinted with permission from Y. Lyatskaya and A. C. Balazs, *Macromolecules*, Vol. 31, p. 6676. Copyright © 1998 by the American Chemical Society.

- Här är delen nedanför kurvorna den blandade fasen, ovanför en segregerad fas
 - i står för en isotropisk fas
 - n står för en nematisk vätskekristall-fas