

Strjevanje gela

Tjaša Košenina, *Gomilsko, I. gimnazija v Celju*

Tjaša Bajc, *Ljubljana, Gimnazija Poljane*

Jakob Jurij Snoj, *Semič, Gimnazija Novo mesto*

Nejc Rosenstein (mentor), *Šentjur, Fakulteta za matematiko in fiziko*

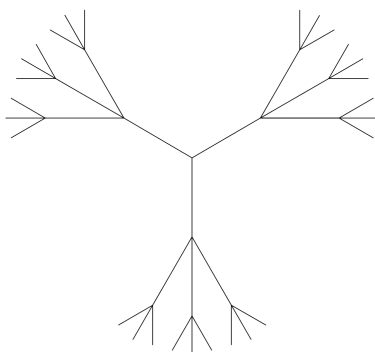
POVZETEK

Postavljen je model za nastanek in strjevanje gela, ki temelji na poznavanju verjetnosti ter na uporabi Cayleyevega drevesa, s katerim smo modelirali polimere v raztopini, ki se med seboj povezujejo z vezmi. Ugotovili smo, kako je trdnost nastalega gela odvisna od verjetnosti od verjetnosti za tvorbo vezi, pri čemer smo si pomagali z verjetnostjo.

Uvod

V veliki posodi je raztopina, v kateri plavajo polimeri, ki lahko med sabo tvorijo vezi. Nastanek in število le-teh sta odvisna od različnih kemijskih in fizikalnih pogojev, ki jih združuje t.i. interakcijski parameter f , ki je enak verjetnosti za nastanek vezi. Ko je vezi dovolj, se raztopina strdi v gel in v nadaljevanju bomo predstavili, pri kateri vrednosti f bo gel začel nastajati in kako hitro se bo z naraščanjem f strjeval.

Predpostavimo, da se lahko vsak polimer poveže z največ z sosedi in da pri povezovanju nikoli ne nastane cikla. Polimere predstavimo s točkami v t.i. Cayleyevem drevesu (slika 1), povezave med njimi pa predstavljajo vezi med polimeri.



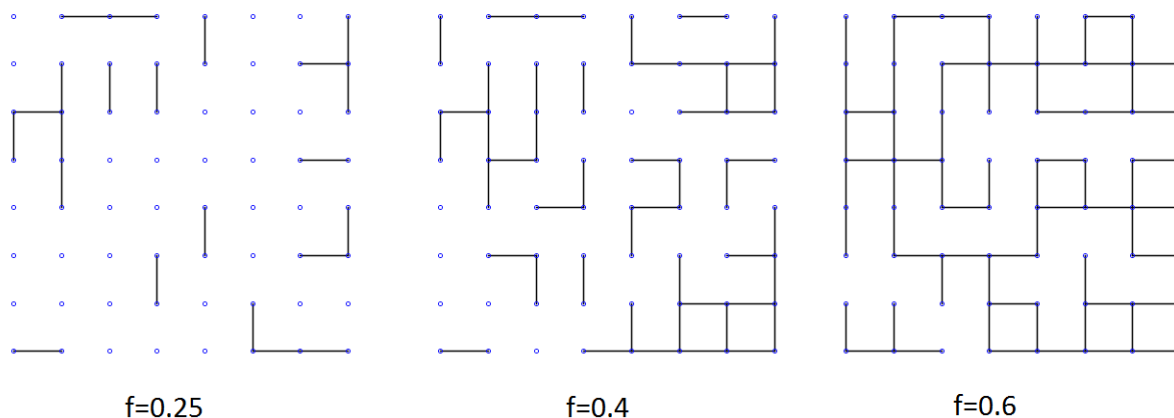
Slika 1: Caylejevo drevo

Model raztopine s polimeri

Gel modeliramo tako, da privzamemo, da poznamo verjetnost f za nastanek ene vezi. Naš prvi cilj je ugotoviti, kdaj se bo gel začel strjevati. To se bo zgodilo takrat, ko bo vezi med polimeri dovolj, da bo obstajala velika (t.i. neskončna) struktura, ki se bo raztezala čez celoten volumen in tako tvorila trdno ogrodje. Za obstoj velike strukture se mora vsak polimer vezati vsaj z enim drugim polimerom, nato se pa mora ta polimer ponovno povezati z vsaj še enim naslednjim sosedom in tako naprej. Po vsaki nastali vezi se naslednji polimer lahko poveže z $z - 1$ polimeri; v povprečju je vsak polimer povezan z $N = f(z - 1)$ naslednjimi polimeri v veliki strukturi. Ker se mora vsak polimer v veliki strukturi (če ta obstaja) povezati z vsaj enim naslednjim polimerom, mora veljati $N \geq 1$. Kritični interakcijski parameter, oz. najmanjša verjetnost za nastanek vezi, pri kateri še lahko nastane velika struktura, je torej:

$$f_c = \frac{1}{z - 1}. \quad (1)$$

Zgornja formula seveda velja izključno za model, kjer so polimeri in vezi med njimi predstavljeni s Cayleyevim drevesom, torej ne tvorijo ciklov. Na sliki pa je prikazan še model, kjer je namesto Cayleyevega drevesa uporabljena 2D kvadratna mreža. Le-te pri računanju v nalogi nismo uporabili, saj bi morali v modeliranje vključiti možnost nastanka ciklov, kar bi otežilo modeliranje.



Slika 2: Če točke namesto s Cayleyevim drevesom predstavimo z 2D kvadratno mrežo, dobimo pri različnih vrednostih f različno število vezi v mreži. Na levi sliki (najmanjši f) je vidno, da posamezne vezi še zdaleč ne tvorijo velike strukture. Na skrajno desni sliki pa so polimeri že povezani z dovolj vezmi, da se tvorijo veliko strukturo. Kljub temu da obstajajo manjši nepovezani deli, ki v to strukturo niso vključeni, je v tem primeru gel že nastal.

Vključenost polimerov v veliko strukturo

Zanima nas, kakšna je verjetnost P , da se bo neka vez nahajala v veliki strukturi, ki se razteza čez celoten volumen (dogodek A). V ta namen moramo najprej določiti Q , ki označuje verjetnost, da izbrani polimer preko izbrane vezi ni povezan z veliko strukturo (dogodek B).

Dogodek B je možen v dveh primerih. V prvem primeru je polimer povezan z drugim polimerom, ki pa preko nadaljnjih vezi ni povezan s polimeri, ki so del velike strukture. Verjetnost za nastanek vezi med tema dvema polimeroma je f , verjetnost, da drugi polimer preko preostalih $z - 1$ vezi ni povezan z veliko strukturo pa je enaka Q^{z-1} . Ker se mora v tem primeru zgoditi oboje, ti dve verjetnosti zmnožimo in dobimo fQ^{z-1} . V drugem primeru moramo upoštevati možnost, da te vezi med polimeroma sploh ni, verjetnost za neobstojeve vezi pa je $1 - f$. Da se zgodi dogodek B , se mora zgoditi dogodek bodisi iz prvega, bodisi iz drugega primera, torej mora biti verjetnost Q vsota verjetnosti za dogodka iz obeh primerov posebej:

$$Q = fQ^{z-1} + 1 - f. \quad (2)$$

Do verjetnosti P pridemo s sledečim razmislekom. Če vez med dvema polimeroma obstaja, se bo zgodila ena izmed dveh stvari – bodisi bo ta vez del velike strukture, bodisi ne bo. Verjetnost, da nek polimer ni del velike strukture izračunamo tako, da zmnožimo verjetnost za obstoj vezi s sosednjim polimerom f ter verjetnost, da sosednji polimer preko nobene izmed z možnih vezi ni povezan z veliko strukturo, Q^z . Verjetnost f je torej vsota verjetnosti za vsak dogodek posebej (medsebojno se namreč dogodka izključujeta):

$$f = P + fQ^z. \quad (3)$$

Rezultati za model $z = 3$

Iz enačb (2) in (3) lahko izračunamo, kakšna je verjetnost P . Račun bomo naredili za primer $z = 3$ (vsak polimer se lahko poveže z največ tremi sosedi). Enačba (2) je v tem primeru kvadratna:

$$Q = fQ^2 + 1 - f.$$

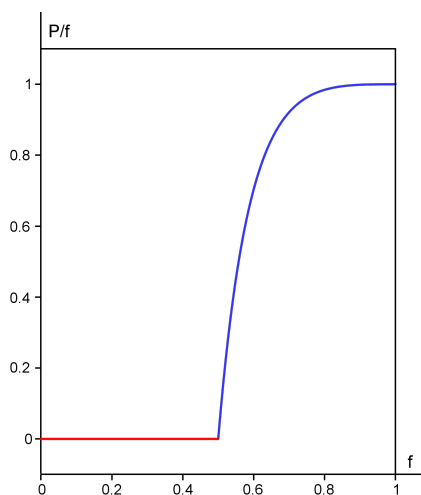
Dobimo dve rešitvi $Q_1 = 1$ in $Q_2 = (1 - f)/f$. Dobljeni rešitvi vstavimo v enačbo (3) in izračunamo verjetnost P . Dobimo

$$P_1 = 0, \quad P_2 = f - f \left(\frac{1-f}{f} \right)^3.$$

Ker je v prvem primeru verjetnost enaka 0, P_1 ustreza stanju, ko velike strukture še ni. V drugem primeru pa je ta verjetnost neničelna.

Relativna strjenost gela

Če verjetnost za vključenost vezi v veliko strukturo P delimo z verjetnostjo za nastanek vezi f , dobimo izraz za relativno strjenost gela, ki pri maksimalni vrednosti verjetnosti za nastanek vezi f doseže vrednost 1. Nastanek katerekoli vezi je v tem primeru gotov dogodek in vse vezi so del velike strukture. Na sliki 3 je predstavljena odvisnost P/f od vrednosti f .



Slika 3: Relativna strjenost gela je 0, dokler ne pridemo do kritične točke, potem pa postopoma narašča do 1. Opazimo, da verjetnost za nastanek vezi začne naraščati pri kritični točki $f_c = 0.5$, kar se ujema z izračunom po enačbi (1) za primer $z = 3$. Pri verjetnostih za nastanek vezi $f < f_c$ gel še ni strjen.

Viri

- [1] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, 2002.