8. *Баранов К.В., Жаданов В.Б., Сырычко В.В.* и др. О некоторых возможностях переработки «солнечного» кремния // Химическая промышленность сегодня, М., №5, 2007, С.17-21
9. *Кэй Дж., Лэби Т.* Таблицы физических величин и химических постоянных, / ГИФМЛ, М., 1962, 247с.

SPECIAL FEATURES OF BOTH PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS OF ECOLOGIC REGENERATION OF ELECTRONIC COMPONENTS MANUFACTURING WASTES

A. Naumov*, E. Grinberg*, I. Bykov*, V. Belyaev**

**FGUE "IREA", 103076, Bogorodsky val, 3, Moscow, Russia*
***Moscow Region State University, 105005, Radio st., 10a, Moscow, Russia*

Abstract. Some aspects of regeneration of waste of high purity silicon, silicon carbide and elements inter metallic compounds $A^{III}B^{V}$ are studied. It is shown that regeneration with both physical and chemical methods may be an effective approach to solve many ecological problems of electronic devices manufacturing.

Key words: regeneration of industrial waste, semiconductor materials, physical methods, chemical methods, industrial ecology

УДК 541.64

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ С БЛИЖНИМ ОРИЕНТАЦИОННЫМ ПОРЯДКОМ

Д.Н. Чаусов*, В.В. Иконникова*, О.В. Ноа, А.К. Дадиванян***

**Московский государственный областной университет*
105005, Москва, ул. Радио, д. 10а

***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*
119992, Москва, Ленинские горы

Аннотация. Установлено влияние ближнего ориентационного порядка на фазовые диаграммы растворов полимеров и лиотропных жидких кристаллов. Показано существование бинарных систем с более чем одной верхней и нижней критическими температурами растворения. Выведены уравнения бинодалей и спинодалей для лиотропных жидких кристаллов и систем полимер – растворитель с учетом ближнего ориентационного порядка.

Ключевые слова: ближний ориентационный порядок, бинарные смеси, бинодали, спинодали.

В растворах полимеров существует ближний ориентационный порядок, который оказывает существенное влияние на оптические, электрические, электрооптические, спектральные и релаксационные свойства макромолекул и молекул растворителя [1 – 10]. Ближний ориентационный порядок влияет и на фазовые переходы раствор – двухфазная система [11 – 13].

Известно, что в растворах и лиотропных жидких кристаллах наблюдаются фазовые переходы двух типов – с верхней и нижней критическими точками. Условия существования ВКТР и НКТР определяются из равенства нулю химического потенциала Δμ. При ВКТР парциальные энтропия и энтальпия смешения положительны, при НКТР – отрицательны.

Вклад изменения ближнего ориентационного порядка в энтропию и свободную энергию смешения был определен в работе [11]:

$$\Delta S_{см} = \Delta S_{см}^{поз} + \Delta S_{см}^{ор} = -k\left(n_1 \ln\varphi_1 + n_2 \ln\varphi_2 + \frac{x n_1 n_2}{n_1 + x n_2}\left(Z_2 \ln\frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln\frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right) . \qquad (1)$$

Здесь Z_1 и Z_2 – координационные числа молекул растворителя и сегмента макромолекулы, соответственно, α_1 и α_2 – числа их ориентационных состояний, β_1 и β_2 – числа их ориентационных состояний в растворе, n_1, φ_1 – число молекул и объемная доля растворителя, n_2, φ_2 – число сегментов и объемная доля полимера, x – отношение объемов макромолекулярной цепи и молекулы растворителя.

$$\Delta G_{\text{СМ}} = \Delta H_{\text{СМ}} - T\Delta S_{\text{СМ}} . \qquad (2)$$

В работе [11] были найдены химические потенциалы и парциальные энтропии смешения компонентов раствора:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\overline{H}_1 - T\Delta\overline{S}_1 = RT\left[\ln(1-\varphi_2) + \left(1-\frac{1}{x}\right)\varphi_2 + \left\{ \chi_{\text{Н}} + \left(Z_2 \ln\frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln\frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\}\varphi_2^2 \right] ,$$

$$\Delta\mu_2 = \Delta\overline{H}_2 - T\Delta\overline{S}_2 = RT\left[\ln(1-\varphi_1) - \left(1-\frac{1}{x}\right)x\varphi_1 + \left\{ \chi_{\text{Н}} + \left(Z_2 \ln\frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln\frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\}x\varphi_1^2 \right] , \qquad (3)$$

где $\chi_{\text{Н}} = \dfrac{\Delta\omega_{12}}{kT}$ – параметр взаимодействия, а $\Delta\omega_{12}$ – разность энергий взаимодействия, приходящаяся на один контакт, при замене контактов полимер–полимер, растворитель–растворитель на контакты полимер–растворитель,

$$\Delta\overline{S}_1 = -k\left(\ln(1-\varphi_2) + \left(1-\frac{1}{x}\right)\varphi_2 + \chi_S\varphi_2^2 \right) ,$$

$$\Delta\overline{S}_2 = -k\left(\ln(1-\varphi_1) - \left(1-\frac{1}{x}\right)x\varphi_1 + \chi_S x\varphi_1^2 \right),$$

где χ_S – энтропийный параметр, равный $Z_2 \ln\frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln\frac{\alpha_2}{\beta_2}$, который характеризует ближний ориентационный порядок.

Для температур Флори и Роулинсона θ, критических температур T_{cr} и критических концентраций растворения было получено:

$$\theta = \frac{\Delta\overline{H}_1}{\Delta\overline{S}_1} = \frac{\chi_{\text{H}} T}{\psi_1^*},$$

$$\frac{1}{T_{\text{cr}}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta}\cdot\frac{1}{\psi_1^*}\left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}}\right), \tag{4}$$

$$\varphi_{2,cr} = \frac{1}{1+\sqrt{\tilde{o}}}, \tag{5}$$

Наш подход позволяет построить фазовые диаграммы раствор – двухфазная система. Бинодали соответствуют условию

$$\Delta\mu_1 = 0, \tag{6}$$

а спинодали –

$$\frac{\partial\Delta\mu_1}{\partial\varphi_2} = 0. \tag{7}$$

Для построения фазовых диаграмм необходимо знать зависимость величины $\chi_1 = \chi_H + \chi_S$ от температуры.

Рассмотрим зависимость от температуры энергии взаимодействия полимер растворитель. Среднее значение энергии взаимодействия определяется соотношением

$$\overline{E} = \frac{\sum\limits_{i,k,l,m,n} E_{i,k,l,m,n}\cdot e^{-\frac{E_{i,k,l,m,n}}{kT}}}{\sum\limits_{i,k,l,m,n} e^{-\frac{E_{i,k,l,m,n}}{kT}}}. \tag{8}$$

Зависимости средней энергии взаимодействия между сегментом макромолекулы и молекулой растворителя для различных систем приведены на рис.1. Как видно из рисунка, эти зависимости близки к линейным в широкой области температур.

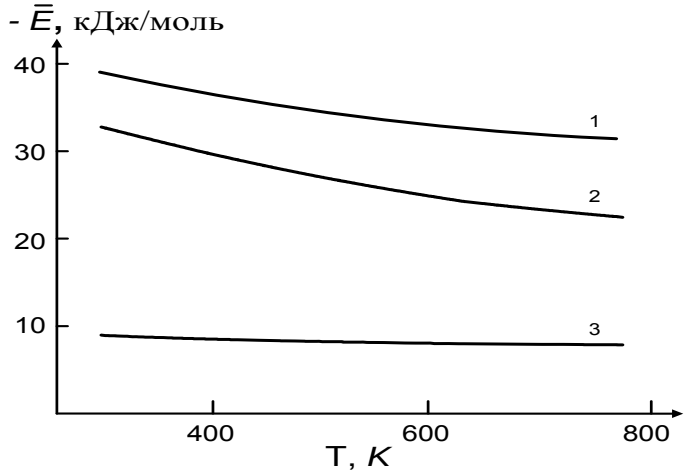

Рис. 1. Зависимость средней энергии взаимодействия молекул растворителя с сегментом полимерной цепи от температуры.
Системы ПЭ – декан (1), ПИБ – бензол (2) и ПЭ – бензол (3).

Если предположить, что зависимость ΔE от температуры вблизи критических температур также является линейной, то вблизи температуры Флори ее можно представить в виде

$$\Delta E = \chi_H T = \chi_H^F \theta_F + \gamma_F \chi_H^F \left(T - \theta_F\right),$$

тогда

$$\chi_H = \chi_H^F \frac{\theta_F}{T}\left(1 - \gamma_F\right) + \gamma_F \chi_H^F, \qquad (9)$$

а вблизи температуры Роулинсона

$$\Delta E = \chi_H T = \chi_H^R \theta_R + \gamma_R \chi_H^R \left(T - \theta_R\right),$$

и

$$\chi_H = \chi_H^R \frac{\theta_R}{T}\left(1 - \gamma_R\right) + \gamma_R \chi_H^R. \qquad (10)$$

Зависимости χ_S от температуры вблизи температур Флори и Роулинсона также могут быть представлены в виде:

$$\chi_S = \chi_S^F \frac{\theta_F}{T}\left(1 - \gamma_F\right) + \gamma_F \chi_S^F, \qquad (11)$$

$$\chi_S = \chi_S^R \frac{\theta_R}{T}(1-\gamma_R) + \gamma_R \chi_S^R. \qquad (12)$$

Подставляя в уравнение (3) значение χ_H и χ_S из выражений (11), (12) и применяя условия (6) и (7), вблизи температуры Флори для бинодали и для спинодали можно получить, соответственно

$$T = -\frac{\left(\chi_H^F + \chi_S^F\right)\theta_F\left(1-\gamma_F\right)}{\gamma_F\left(\chi_H^F + \chi_S^F\right) + \dfrac{\ln(1-\varphi_2) + \left(1-\dfrac{1}{x}\right)\varphi_2}{\varphi_2^2}}, \qquad (13)$$

$$T = -\frac{2\left(\chi_H^F + \chi_S^F\right)\theta_F\left(1-\gamma_F\right)}{2\gamma_F\left(\chi_H^F + \chi_S^F\right) + \dfrac{\left(1-\dfrac{1}{x}\right)(1-\varphi_2) - 1}{(1-\varphi_2)\varphi_2}}. \qquad (14)$$

Аналогично для бинодали и спинодали вблизи температуры Роулинсона получается

$$T = -\frac{\left(\chi_H^R + \chi_S^R\right)\theta_R\left(1-\gamma_R\right)}{\gamma_R\left(\chi_H^R + \chi_S^R\right) + \dfrac{\ln(1-\varphi_2) + \left(1-\dfrac{1}{x}\right)\varphi_2}{\varphi_2^2}}, \qquad (15)$$

$$T = -\frac{2\left(\chi_H^R + \chi_S^R\right)\theta_R\left(1-\gamma_R\right)}{2\gamma_R\left(\chi_H^R + \chi_S^R\right) + \dfrac{\left(1-\dfrac{1}{x}\right)(1-\varphi_2) - 1}{(1-\varphi_2)\varphi_2}}. \qquad (16)$$

Для построения фазовых диаграмм необходимо знать значения γ и $\chi_H + \chi_S$ при заданном значении θ-температуры. Для определения этих величин, на основании уравнений (13) и (15) строились поверхности (рис. 2) в системе координат $T, \gamma, \chi_H + \chi_S$, в диапазоне величин γ от -4 до 4 и от -4 до 3. Так как для растворов полимеров фазовые переходы происходят при $\varphi_2 << 1$, можно считать, что $\varphi_2 \approx \varphi_{2,cr}$, а величину φ_2 определить из соотношения (5). Проведя сечение *T=const* при известных значениях θ_F или θ_R, определяли значения γ и $\chi_H + \chi_S$.

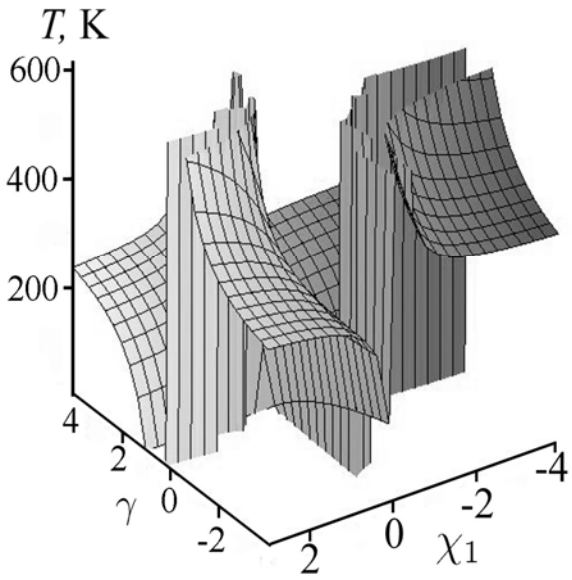

Рис. 2. Поверхность температур при разных значениях γ и $\chi_1 = \chi_H + \chi_S$.

Рассчитанные нами бинодали и спинодали для системы ПВС – вода приведены на рис. 3. Кривые под номерами 2, 3, 6 являются бинодалями, а кривые под номерами 1, 4, 5 – спинодалями. Там же приведены экспериментальные данные для этой системы из работ [14] и [15], которые соответствуют бинодалям. Из рисунка видно, что при малых концентрациях раствора уравнения (13) – (16) хорошо описывают экспериментальные данные.

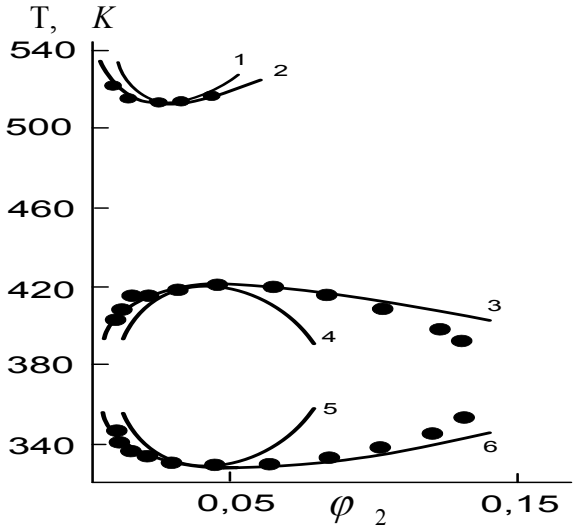

Рис. 3. Фазовые диаграммы раствора ПВС – вода.
Верхние точки – экспериментальные данные работы [21],
нижние – работы [22], кривые 2, 3, 6 – бинодали, 1, 4, 5 – спинодали.

Две НКТР, наблюдаемые для этой системы, можно объяснить изменением ориентационного порядка в растворителе и растворе. В области температур кривых 1 и 2, близ-

ких к критической температуре воды, ориентационный порядок в чистом растворителе отсутствует, в то время как в растворе он существует – парциальная энтропия смешения отрицательна. При понижении температуры степень ориентационной упорядоченности растет как в растворе, так и в растворителе, причем в растворителе растет быстрее. Парциальная энтропия смешения становится положительной – кривые 3, 4 соответствуют ВКТР. С дальнейшим понижением температуры степень ориентационной упорядоченности в растворе растет быстрее, чем в растворителе, что приводит к появлению второй НКТР – кривые 5, 6.

Множественность критических точек можно объяснить и из рассмотрения температурной зависимости энергии взаимодействия между молекулами компонентов 1 и 2 – E_{12} и средней энергии взаимодействия между молекулами компонентов E_{11} и E_{22}.

Действительно, величины $\Delta\overline{H}_1$ и $\Delta\overline{H}_2$ определяются соотношениями:

$$\Delta\overline{H}_1 = \chi_H \varphi_2^2 \ ,$$

$$\Delta\overline{H}_2 = x\chi_H \varphi_2^2 \ ,$$

где параметр взаимодействия $\chi_{\text{Н}} = \dfrac{\Delta\omega_{12}}{kT}$ пропорционален разности энергий взаимодействия, приходящейся на один контакт, при замене контактов полимер – полимер, растворитель – растворитель на контакты полимер –растворитель,

$$\Delta\omega_{12} = E_{12} - \frac{E_{11} + E_{22}}{2} \ .$$

Величина $\Delta\omega_{12}$ может менять знак при изменении температуры, если зависимости E_{12} и $\dfrac{E_{11} + E_{22}}{2}$ от температуры различны – рис.4.

В области А $\Delta\omega_{12} = E_{12} - \dfrac{E_{11} + E_{22}}{2} < 0$, что соответствует НКТР. В области В $\Delta\omega_{12} = E_{12} - \dfrac{E_{11} + E_{22}}{2} > 0$, что соответствует ВКТР. В области С эта величина снова меньше нуля, и наблюдается вторая НКТР.

Для растворов полимеров и лиотропных жидких кристаллов энтропия смешения выражается следующим образом [16]:

$$\Delta S_{\tilde{N}\grave{I}} = -k\left[\frac{n_1}{x}\ln\varphi_1 + n_2\ln\varphi_2 + \frac{n_1 n_2 x}{n_1 + n_2 x}\left(Z_2\ln\frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1\ln\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)\right]. \qquad (17)$$

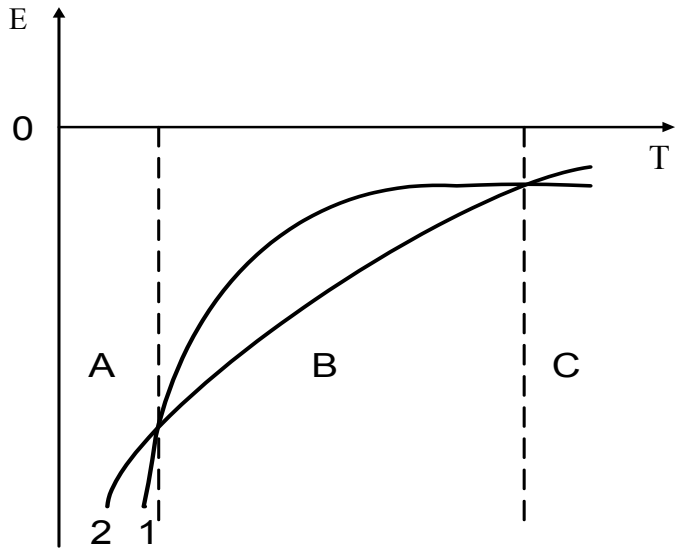

Рис. 4. Области существования ВКТР и НКТР. Кривая 1 – энергия взаимодействия между компонентами 1 и 2 – E_{12}, кривая 2 – средняя энергия межмолекулярного взаимодействия компонентов $\frac{E_{11} + E_{22}}{2}$.

Химические потенциалы компонентов в этом случае определяются как

$$\Delta\mu_1 = \overline{\Delta H_1} - T\overline{\Delta S_1} = \left[\Delta E_{12} + RT\left(Z_2\ln\frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1\ln\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)\right]\varphi_2^2 + RT\frac{1}{x}\cdot\ln\varphi_1$$

$$\Delta\mu_2 = \overline{\Delta H_2} - T\overline{\Delta S_2} = \left[\Delta E_{12} + RT\left(Z_2\ln\frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1\ln\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)\right]x\varphi_2^2 + RT\ln\varphi_2 . \qquad (18)$$

Критическая температура смешения может быть определена из условий:

$$\frac{\partial\Delta\mu_1}{\partial\varphi_1} = 0 , \qquad \frac{\partial^2\Delta\mu_1}{\partial^2\varphi_1^2} = 0 .$$

Решение которых с использованием уравнений (18) дает

$$\varphi_{1cr} = \varphi_{2cr} = ½ ,$$

и

$$T_{cr} = -\frac{\Delta E_{12} / R}{\frac{2}{x} - \left(Z_1 \ln\frac{\alpha_2}{\beta_2} + Z_2 \ln\frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)}$$

Представляя ΔE_{12}, как и в случае растворов полимеров, в виде линейной функции температуры:

$$\Delta E_{12} = \chi_H T_{cr} + \kappa\chi_H (T - T_{cr}) \qquad (19)$$

и подставляя соотношения (18) и (19) в уравнения (6) и (7), получим для бинодали и спинодали, соответственно:

$$[\chi_H T_{cr} + \kappa\chi_H (T - T_{cr}) + RT\chi_S] \cdot \varphi_2^2 + \frac{1}{x} RT \ln(1 - \varphi_2) = 0 ,$$

$$[\chi_H T_{cr} + \kappa\chi_H (T - T_{cr}) + RT\chi_S] \cdot 2\varphi_2 - \frac{1}{x} RT \frac{1}{1 - \varphi_2} = 0 .$$

Таким образом, учет ближнего ориентационного порядка позволяет более полно описать фазовые переходы в растворах полимеров и лиотропных жидких кристаллах и в ряде случаев объяснить экспериментальные данные, которые до сих пор не имели теоретического подтверждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжев Г.А.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 5. С. 1063.
2. *Фрисман Э.В., Дадиванян А.К.* // Открытия. Изобретения. 1987. № 43.
3. *Dadivanian A.K.* // Polym. Prepr. 1975. Т. 16. №2. С. 654.
4. *Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Степанова Т.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. №1. С. 28.
5. *Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Беляева Е.В., Цветков В.Н.* // Докл. РАН. . 1998. Т..361. № 4. С. 503.
6. *Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Аверина М.С., Кештов М.Л., Шифрина З.Б., Русанов А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т.44. № 2. С.297.
7. *Дадиванян А.К., Джавршян Дж.М., Агасарян В.Ю., Айрапетян Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. №9. С. 674.
8. *Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V.* Macromolecular Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1995.

9. *Дадиванян А.К., Авоян Р.С., Айрапетян Г.А., Мушегян А.В., Григорян Г.Г.* // Изв. АН Арм. ССР. Физика. 1977. Т.12. С.297.
10. *Дадиванян А.К., Грищенко А.Е., Цветков Н.В., Рюмцев Е.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т.50. № 10. С.1870.
11. *Дадиванян А.К., Ноа О.В.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. №2. С.313.
12. *Дадиванян А.К., Ноа О.В., Чаусов Д.Н., ИгнатовЮ.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. №2. С. 354
13. *Дадиванян А.К., Чаусов Д.Н., Иконникова В.В., Рябова Ю.М.* // «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы» Материалы VII международной научной конференции. Россия, Иваново. 22 – 25 сентября 2009 г.
14. *Андреева В.М., Тагер А.А., Аникеева А.А., Кузьмина Т.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. №8. С. 555.
15. *Koningsveld R., Kleintjens L.A.,* // J. Polymer Sci. C. 1977. №61. P. 221.
16. *Чаусов Д.Н., Дадиванян А.К.* // Вестник Московского государственного областного университета Серия «Физика – математика». 2008. № 1. С. 22. Москва. Издательство МГОУ. 2008.
17. *Дадиванян Н.А***,** *Игнатов Ю.А., Новикович В.М, Дадиванян А.К.* // Вестник Московского государственного областного университета. Физика. 2007. № 1. С. 89. Москва. Издательство МГОУ. 2007.

PHASE DIAGRAMS IN SYSTEMS WITH SHORT-RANGE ORIENTATIONAL ORDER

D. Chausov*, V. Ikonnikova*, O. Noah, A. Dadivanyan***

**Moscow Region State University, 105005, Radio st., 10a, Moscow, Russia*

***M.V. Lomonosov Moscow State University, 119992, Leninskie gory*

Abstract. Influence of the short-range orientational order on phase diagrams of polymer solutions and lyotropic liquid crystals was found. Existence of binary systems with many upper and lower critical temperatures was shown. The binodals and spinodals equations were derived for lyotropic liquid crystals and polymer – solvent systems with account of the short-range orientational order.

Key words: short-range orientational order, binary systems, binodals spinodals.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ НАУКИ

УДК: 004.652.5