



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»  
(МАИ)

Кафедра: Технология композиционных материалов, конструкций и микросистем

## **Курсовая работа**

по дисциплине: **Современные термодинамические  
подходы в материаловедении**

Студент: Сосков Д.Ю.

Группа: Т110-106М-19

Преподаватель: Бабаевский П.Г.

г.Москва 2020

**Цель работы** состоит в рассмотрении вопросов термодинамической совместимости олигомер-полимерных систем, их отверждения и фазовой морфологии отвержденных систем.

Задачи работы:

1. Описать фазовые равновесия и фазовые состояния исходных отверждающихся олигомер-полимерных систем
2. Описать фазовые равновесия и фазовые превращения при отверждении олигомер-полимерных систем
3. Рассмотреть фазовую морфологию в отвержденном состоянии олигомер-полимерных систем

# 1 Фазовые равновесия и фазовые состояния исходных отверждающихся олигомер-полимерных систем

Классический метод построения диаграмм состояния в координатах температура ( $T$ ) - состав (мольные  $x_i$  или объемные  $\varphi_i$  доли компонентов)

$$\Delta G_{см} = G_{см} - (\varphi_1 G_1 + \varphi_2 G_2)$$

где  $G_{см}, G_1, G_2$  свободные энергии смеси и чистых компонентов в стандартных условиях соответственно.

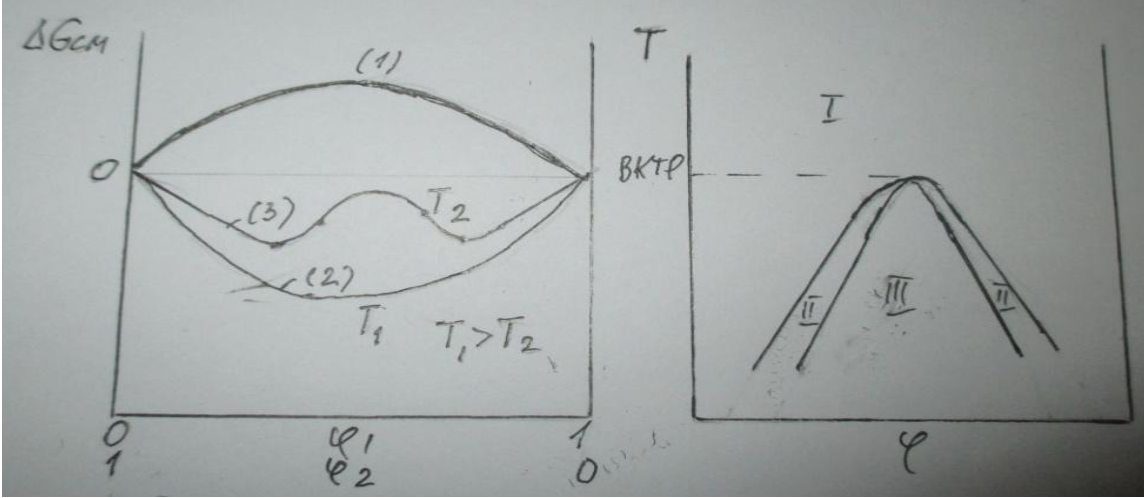


Рис 1.1 - Схематические изображения:(а) зависимостей свободной энергии смешения компонентов от состава смеси полимеров при заданной температуре; (б) диаграммы фазового состояния смеси в координатах температура-состав с верхней критической температурой растворимости (VKTP)

# Продолжение главы 1

На рисунке 1.1а показаны:

- (1) полная несовместимость компонентов;
- (2) полная совместимость компонентов;
- (3) ограниченная совместимость компонентов.

На кривой 3 точки минимума (бинодали) соответствуют

$$d\Delta G_{см}/d\varphi = 0$$

Точки перегиба (спинодали) соответствуют

$$d^2\Delta G_{см}/d^2\varphi = 0$$

На рисунке 1.1 б указаны

Линий бинодали (верхняя линия) и спинодали (нижняя линия) и областей гомогенного (I), метастабильного (II) и гетерогенного (III) состояний.

При  $T > VKTP$  система находится в стабильном аморфном однофазном состоянии с взаимной растворимостью компонентов при любом соотношении

При  $T < VKTP$  система находится в таком же состоянии, но выше бинодали (до точек минимумов на кривой 3, рис.1.1 а)

При  $T < VKTP$  и ниже спинодали (между точками перегибов на кривой 3, рис.1.1 а) бинарная система переходит в двухфазное аморфное состояние

## 2 Фазовые равновесия и фазовые превращения при отверждении

**Кинетические и статистические параметры отверждающейся системы:**

Скорость отверждения

$$\frac{dp}{dt} = A(1 - p)^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Относительные изменения вязкости

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{M_{wp}}{M_{w0}}\right)^n$$

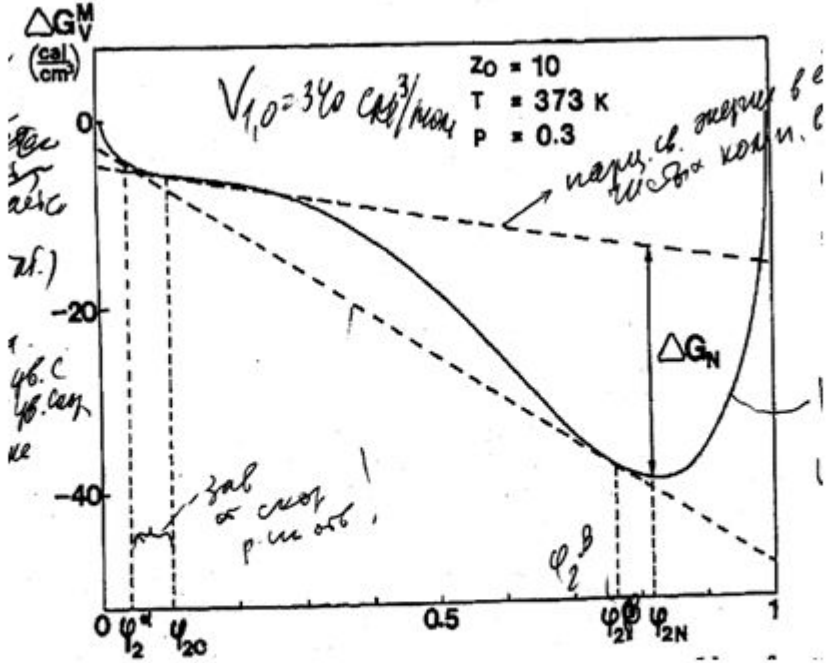
**Термодинамические параметры отверждающейся системы:**

$$\Delta G_V^M = (RT\sqrt{V_1}) \cdot \left( [(1 - 2p)(1 - \varphi_2) \ln(1 - \varphi_2)] + \left[ \left(\frac{\varphi_2}{z_0}\right) \ln \varphi_2 \right] + [\chi_0 \varphi_2 (1 - \varphi_2)] \right)$$

где  $V_1$  - мольный объем эпоксидной смолы,  $\varphi_i$  является объёмной долей  $i$ -того компонента,  $z$  - отношение молярных объёмов обоих компонентов ( $V_2/V_1$ ) и  $\chi$  является параметром взаимодействия Флори-Хаггинса на моль растворителя (компонент 1)

# Продолжение главы 2

## Разделение фаз.



Зависимость свободной энергии раствора на единицу объёма от объёмной доли каучука в метастабильном состоянии ( $\Delta G_N$  - изменение свободной энергии, связанное с разделением фаз).

Williams, R.J.J, Borrajo, J., Adabbo, H.E., Rojas, A.J. A Model for Phase Separation During a Thermoset Polymerization. In: Riew, C.K., Gillham, J.L., editors. Rubber-Modified Thermoset Resins. Adv. Chemistry, vol. 208. Washington, DC: Am. Chem. Soc.; 1984, p. 195.

# Продолжение главы 2

## Образование зародышей.

Основное уравнение скорости возникновения флуктуации состава в единице объёма

$$\frac{dF}{dt} = F_0 D \cdot \exp\left(-\frac{E_F}{RT}\right)$$

где  $F_0$  — предэкспоненциальный множитель.

Изменение свободной энергии при формировании сферических частиц

$$\Delta G = -\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 G_N + \pi r^2 \sigma$$

где  $r$  - радиус дисперсных частиц,  $\sigma$  - поверхностное натяжение.

$\Delta G$  достигает максимума ( $\Delta G_c$ ) при критическом радиусе ( $r_c$ ).

Их средние значения определяются:

$$r_c = \frac{2\sigma}{|\Delta G_N|}$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3|\Delta G_N|^2}$$

Williams, R.J.J, Borrajo, J., Adabbo, H.E., Rojas, A.J. A Model for Phase Separation During a Thermoset Polymerization. In: Riew, C.K., Gillham, J.L., editors. Rubber-Modified Thermoset Resins. Adv. Chemistry, vol. 208. Washington, DC: Am. Chem. Soc.; 1984, p. 195.

# Продолжение главы 2

## Концентрация частиц дисперсной фазы.

Скорость изменения концентрации частиц в единице объёма

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dN}{dt} - \frac{4}{3} \left( \frac{kT}{\eta} \right) P^2$$

## Рост частиц.

$$G.R. = k_{\phi} 4\pi R^2 P (\varphi_{2c} - \varphi_2^{\alpha})$$

где  $k_{\phi}$  - коэффициент массопереноса и  $R$  - средний радиус частиц дисперсной фазы

( $4\pi R^2 P$  - площадь поверхности на единицу объёма).

## Средний радиус частиц и объёмная доля дисперсной фазы.

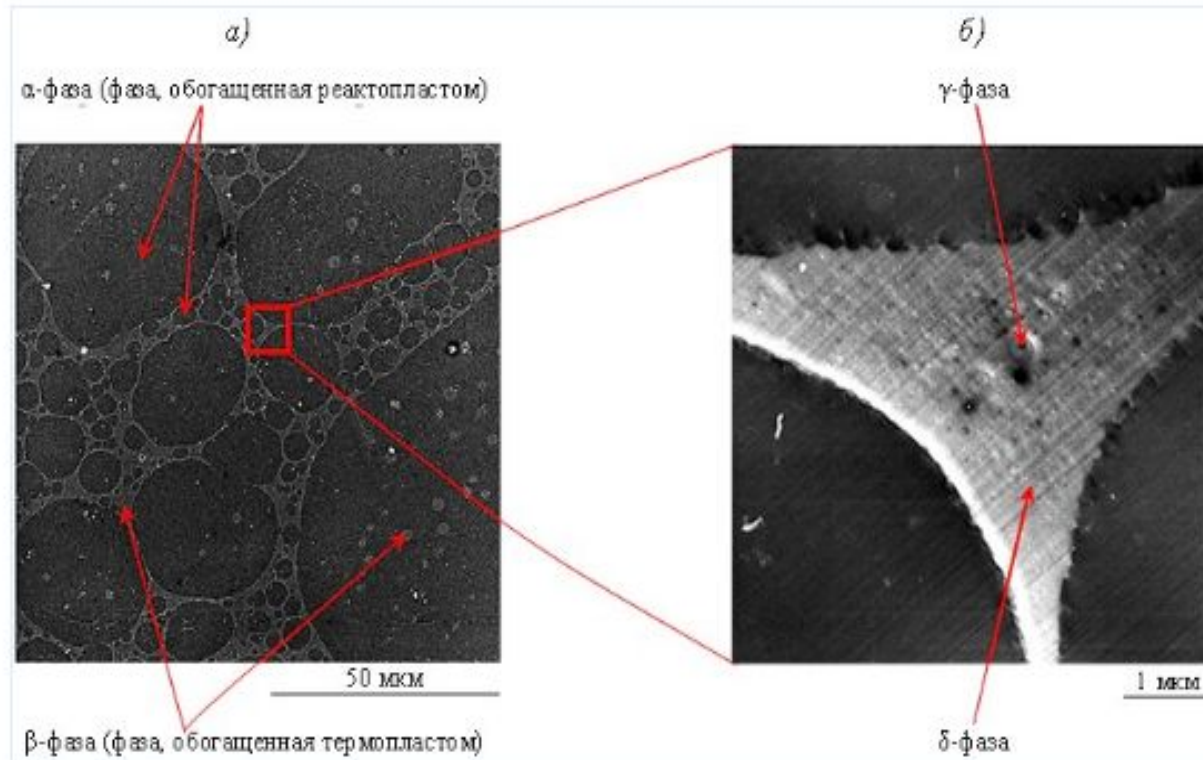
$$\bar{R} = \left( \frac{3V_D}{4\pi P} \right)^{1/3}$$

где  $V_D$  - объёмная доля частиц дисперсной фазы при любом  $p$ .

Williams, R.J.J, Borrajo, J., Adabbo, H.E., Rojas, A.J. A Model for Phase Separation During a Thermoset Polymerization. In: Riew, C.K., Gillham, J.L., editors. Rubber-Modified Thermoset Resins. Adv. Chemistry, vol. 208. Washington, DC: Am. Chem. Soc.; 1984, p. 195.



### 3 Фазовая морфология в отвержденном состоянии



Первичная (а) и вторичная (б) фазовая морфология системы «реактопласт–термопласт»

В первом разделе рассмотрены фазовые равновесия и фазовые состояния исходных отверждающихся олигомер-полимерных систем. Показано, что для характеристики фазовых состояний бинарных полимерных систем применяют классический метод построения диаграмм состояния в координатах температура - состав, построение которых основано на определении зависимости свободной энергии смешения. Установлено, что существует полная несовместимость компонентов  $G_{см} > 0$ , полная совместимость компонентов  $G_{см} < 0$  и ограниченная совместимость компонентов. При  $T > T_{ВКТР}$  система находится в стабильном аморфном однофазном состоянии с взаимной растворимостью. Между бинодалью и спинодалью система находится в метастабильном состоянии – устойчивом к малым флуктуациям концентраций, но не устойчивым к большим. При  $T < T_{ВКТР}$  и ниже спинодали бинарная система переходит в двухфазное аморфное состояние по одному из двух механизмов: нуклеационного или спинодального распада.

Во втором разделе рассмотрены фазовые равновесия и фазовые превращения при отверждении олигомер-полимерных систем. Показаны кинетические, статистические и температурные параметры отверждающейся системы. Приведено основное уравнение скорости возникновения флуктуации состава в единице объёма, которое зависит от температуры по уравнению Аррениуса с энергией активации  $E_F$ . Установлено, что изменение свободной энергии при формировании сферических частиц с содержанием каучука описывается классическим уравнением. Дисперсные частицы с радиусом  $r = r_c$  называются зародышами, и их рост уменьшает свободную энергию. Концентрация частиц дисперсной фазы в единице объёма ( $P$ ) возрастает при образовании зародышей, но уменьшается при их слиянии и этот последний процесс пропорционален квадрату концентрации частиц и обратно пропорционален вязкости.

В третьем разделе рассмотрена фазовая морфология в отвержденном состоянии олигомер-полимерных систем. Установлено, что отвержденные системы, например, «реактопласт–термопласт» существенно различаются по фазовой морфологии. Первичная морфология формируется преимущественно до гелеобразования в  $\alpha$ -фазе (фазе, обогащенной реактопластом). Формирование вторичной фазовой морфологии может наблюдаться в  $\beta$ -фазе (фазе, обогащенной термопластом) после гелеобразования в  $\alpha$ -фазе. Параметры вторичной фазовой морфологии чувствительны к температуре доотверждения системы. Существуют следующие возможные варианты фазовой морфологии полимерных смесей: дисперсии, взаимопроникающие фазы, слоистые системы, сложные дисперсии.