

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720070153452

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

液相 spinodal 分解型有机体系的热力学与
动力学研究

Thermodynamic and Kinetic Investigations of Some Organic
Systems with Liquid Spinodal Decomposition

李 月 婵

指导教师姓名: 刘兴军 教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2010 年 6 月

论文答辩日期: 2010 年 7 月

2010 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

随着有机材料在许多高新技术领域应用中的推广，如结构、功能、生物以及医学材料等，利用新技术、新方法制备具有特定性能的有机材料已经成为了当前研究的热点。材料的微观相形态显著地影响着材料的宏观性能，有机材料的物理、机械性能与其相组织形态有着十分密切的关系，因此有机体系中的相形态组成研究也引起了广泛的重视。Spinodal 分解现象是普遍存在于有机混合体系中的相分离现象，利用液相 spinodal 分解过程制备具有特定相形态组织结构的材料是有机材料发展的一个新方向。目前该技术已经得到了广泛的应用，但对有机体系液相 spinodal 分解的理解还有待深入。因此，从理论上研究有机体系的液相 spinodal 分解过程对有机新材料的研究与开发具有重要的理论与实际意义。

本研究的主要工作是结合热力学计算与动力学模拟，初步建立液相 spinodal 分解型有机材料的组织设计方法。本研究利用自编的 Maple 程序评估计算了部分有机小分子及有机高分子体系的纯组元热力学参数；利用 Matlab、Maple 等程序优化评估了部分存在液相 spinodal 分解的有机小分子及高分子二元体系的热力学参数，初步建立部分有机体系的纯组元及多元系热力学数据库，为材料组织的动力学模拟研究提供了热力学基础。同时，利用 Cahn-Hilliard 模型，采用 C 语言编程，系统地考察了不同条件下有机材料相分离组织形态的演化过程，并较深入的探讨了相分离过程中部分组织形貌的形成机理。本研究的主要内容如下：

(1) 基于文献报道的实验数据，利用自编的 Matlab、Maple 等程序主要研究了以下内容：(a) 利用热力学熵、焓及自由能与比热容的基本关系，对 18 个纯组元有机高分子体系的热力学参数进行了评估计算；(b) 利用 Sanchez-Lacombe 模型对 30 个纯组元有机小分子体系的约化自由能进行了计算；(c) 利用 Flory-Huggins 模型对 15 个存在 spinodal 分解的聚合物/聚合物、聚合物/溶剂以及溶剂/溶剂体系的二元相图进行了评估、优化，优化结果与实验值符合良好；同时，进一步利用优化参数计算了混合体系的 spinodal 分解线，该结果可为实验提供一定的理论支持，同时为动力学模拟提供相关的热力学信息；(d) 利用优化的二元相互作用参数，采用 Thermo-Calc 软件对 2 个有机小分子的三元相图进行了

计算;同时利用 Maple 程序建立了聚合物/溶剂/非溶剂体系三元相图的计算模型,并对其进行了模型计算。

(2) 利用 Cahn-Hilliard 模型,采用自编的 C 语言程序进行计算机模拟,系统的考察了有机体系液相 spinodal 分解过程中材料的组织结构演化,主要包括以下内容:(a) 根据粘度与温度关系的经验表达式,考察了 UCST(上临界共溶温度)及 LCST(下临界共溶温度)体系中粘度对相分离组织演化的影响;(b) 分别考察 UCST 及 LCST 体系中淬火温度对相分离组织,尤其是体系中组织粗化过程的影响,模拟结果表明淬火过程中,在一定温度范围内,淬火深度(淬火温度与该成分点对应的 binodal 曲线温度的差值)越大,体系的相分离驱动力越大,临界波长越小,相分离前期阶段的组织演化速率越快;(c) 针对 UCST 体系,对具有不同初始浓度的有机体系进行了相分离组织模拟,考察体系的初始浓度对相分离过程的影响,结果表明体系的初始浓度决定了相分离的平衡组织结构,但对相分离过程中相区尺度的粗化过程影响不大;(d) 对 UCST 体系中不同外界条件(温度梯度、浓度梯度、剪切场以及温度梯度与浓度梯度的共同作用)下材料的组织结构演化过程进行了动力学模拟;(e) 利用文献报道的实验数据,对氘代聚丁二烯/质子化聚异戊二烯体系(PIPB)的双淬火过程进行了动力学模拟,模拟结果与实验报道取得了良好的一致性;(f) 针对双淬火工艺过程,考察淬火温度、退火时间以及体系粘度等对双淬火过程的组织结构演化的影响,模拟结果表明在双淬火过程中,第一次淬火温度及退火时间在很大程度上决定了二次淬火组织的演化过程及其最终的组织形态。

(3) 利用计算机模拟,结合本论文优化的热力学参数以及相关的动力学参数,对正庚烷/苯酚体系的相分离过程以及存在温度梯度时材料的动力学行为进行了预测,并加以实验验证;同时举例介绍了热力学计算与动力学模拟在有机材料的成分设计、工艺选择等研究中的应用,预测了不同工艺条件下有机材料,如复合材料、梯度材料及太阳能电池等的组织结构演化过程,为新材料的设计开发提供了理论支持。

关键词: 有机体系 液相 spinodal 分解 热力学 动力学

Abstract

Organic materials are now widely used in high-tech fields, such as structural, functional, biological, and medical materials. Therefore, lots of investigations have been focused on the development of new technologies and new methods to produce organic materials with special performance. On the other hand, microstructure greatly affects the macroscopic properties of materials, e.g., the physical and mechanical performances of organic materials are often found to be sensitive to their internal structures. Thus, the design of morphological pattern in organic materials has gained large amounts of interest from researchers. Spinodal decomposition is ubiquitous in organic mixtures. So far, liquid spinodal decomposition is widespread utilized in preparing organic materials with various morphological patterns. However, the mechanisms and the formation kinetics for different morphologies during liquid spinodal decomposition are still unclear. Therefore, a detailed understanding of liquid spinodal phase separation in organic systems is of both fundamental interest and practical importance.

The purpose of this work is to develop a basic method for the design of morphological pattern in organic material systems during liquid spinodal decomposition, combining with both thermodynamic calculation and kinetic simulation. First of all, thermodynamic properties of some pure organic systems (including organic compounds and polymers) were assessed by Maple, and some binary and ternary systems existing spinodal decomposition were thermodynamically assessed by Maple and Matlab programs. Then, the microstructure evolution during liquid spinodal decomposition under different conditions was simulated by C programming using Cahn-Hilliard model based on the assessed thermodynamic information for specific organic system. In addition, the mechanisms of pattern formation were also investigated in this study. The details of the results are described as follows:

(1) Based on the experimental data, (a) thermodynamic properties, including entropy, enthalpy, and Gibbs free energy of 18 kinds of pure polymers were assessed according to the basic thermodynamic relations; (b) the reduced Gibbs free energy of 30 kinds of pure organic compounds were calculated according to Sanchez-Lacombe

model; (c) phase diagrams with liquid-liquid separation of 15 kinds of polymer blends, polymer solutions, and solvent mixtures were thermodynamically assessed using Flory-Huggins model, and good agreements between calculated and experimental results were obtained; (d) ternary phase diagram of organic solvent mixtures were calculated using Thermo-Calc software based on the binary interaction parameters, and a model for calculating ternary phase diagram of polymer/solvent/nonsolvent system was also developed.

(2) According to Cahn-Hilliard model, morphological pattern evolutions during liquid spinodal decomposition in organic systems were systematically investigated using C programs. (a) the effects of viscosity during phase separation pattern evolution in UCST (Upper Critical Solution Temperature) and LCST (Lower Critical Solution Temperature) systems were investigated; (b) the morphological pattern evolution under different quench temperatures were simulated, and it was observed that quench depth greatly affected the phase separation pattern; (c) the effect of initial concentration in UCST system was also investigated; (d) the phase separation pattern evolutions under different external conditions, such as temperature gradient, concentration gradient, shear field, were simulated as well; (e) based on the experimental data, the pattern formation under two-step quench in deuterated polybutadiene/protonated polyisoprene system (PIPB) was simulated, and an agreement between calculated and experimental results was obtained; (f) the effects of quench temperature, annealing time, and system viscosity during two-step quench were investigated, and it indicated that quench temperature and annealing time of the first quench greatly affected the pattern evolution and the final morphology of the second quench.

(3) Phase separation pattern evolution in heptane/phenol system under temperature gradient was predicted by computer simulation, combining both thermodynamic and kinetic parameters. The application of thermodynamic calculation and kinetic simulation in the design of organic materials, such as composite materials, gradient materials, and organic solar cells, was also introduced.

Keywords: organic system; liquid spinodal decomposition; thermodynamics; kinetics

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	1
1.1 Spinodal 分解反应概述.....	1
1.2 液相 spinodal 分解型有机体系的热力学特征	4
1.3 液相 spinodal 分解型有机体系的动力学特征	6
1.4 液相 spinodal 分解在材料开发中的应用及发展现状.....	8
1.5 热力学计算与动力学模拟在材料设计中的应用.....	10
1.6 本论文的研究目的及主要内容.....	11
参考文献.....	13
第二章 热力学与动力学模型介绍	20
2.1 热力学模型	20
2.1.1 纯组元热力学模型.....	20
2.1.1.1 聚合物纯组元热力学评估	20
2.1.1.2 有机小分子化合物纯组元热力学评估	22
2.1.1.3 纯组元热力学性质评估过程	24
2.1.2 混合物二元系热力学模型.....	26
2.1.2.1 Flory-Huggins 模型.....	26
2.1.2.2 Sanchez-Lacombe 混合物模型.....	27
2.1.2.3 相图优化评估的过程	28
2.1.3 三元系相图计算模型.....	30
2.2 动力学模型	32
2.2.1 相场模型介绍.....	32
2.2.2 流场模型.....	33
2.2.3 动力学计算中的数值求解.....	34
2.2.3.1 无量纲化过程	34
2.2.3.2 数值计算方法	35
2.2.3.3 边界条件的确定	36

2.3 小结	37
参考文献	38
第三章 部分有机体系的热力学性质及相平衡关系的评估与计算	42
3.1 部分纯组元的热力学性质评估	42
3.1.1 部分纯组元聚合物的热力学性质评估	42
3.1.2 部分纯组元有机小分子化合物的热力学性质计算	48
3.2 部分有机二元系相平衡关系的热力学评估	54
3.2.1 部分液相 spinodal 分解型二元相图的评估	54
3.2.1.1 部分聚合物体系二元相图的评估	54
3.2.1.1.1 具有 UCST 类型的相图评估	54
3.2.1.1.2 具有 LCST 类型的相图评估	56
3.2.1.2 部分有机小分子化合物二元相图的评估	65
3.2.1.2.1 苯系相图的评估	65
3.2.1.2.2 甲醇系相图的评估	68
3.2.1.2.3 其他体系相图的评估	70
3.2.2 部分有机二元系气-液平衡相图的评估	81
3.3 部分液相 spinodal 分解型有机三元相图的热力学计算	85
3.3.1 甲醇/二硫化碳/环己烷三元相图的计算	85
3.3.2 甲醇/丙酮/二硫化碳三元相图的计算	87
3.3.3 聚合物/溶剂/非溶剂体系三元相图的模型计算	88
3.4 小结	89
参考文献	91
第四章 液相 spinodal 分解型有机体系中组织演化的动力学模型计算	97
4.1 各种影响因素下 spinodal 分解组织演化的模拟	98
4.1.1 体系粘度的影响	99
4.1.2 淬火温度的影响	102
4.1.3 初始浓度的影响	107
4.2 不同外界条件下 spinodal 分解组织演化的模拟	114
4.2.1 温度梯度的影响	114
4.2.2 浓度梯度的影响	118
4.2.3 剪切场的影响	121

4.2.4 浓度梯度与温度梯度共同作用下的相分离.....	123
4.3 小结	127
参考文献.....	129
第五章 双淬火过程中液相 spinodal 分解组织演化的动力学模拟 .134	
5.1 双淬火研究现状及研究意义.....	135
5.2 PIPB 体系双淬火过程的模拟.....	137
5.2.1 实验信息.....	137
5.2.1.1 热力学信息	137
5.2.1.2 动力学信息	137
5.2.2 PIPB 体系双淬火组织的动力学模拟	137
5.3 双淬火组织模型计算与结果分析.....	145
5.3.1 不同条件下双淬火组织模拟.....	145
5.3.2 模拟结果与讨论.....	152
5.3.2.1 二维连续结构的形成与断裂机理的探讨	152
5.3.2.2 第一次淬火保温时间对组织结构的影响	153
5.3.2.3 核-壳结构形成的影响因素.....	154
5.3.2.4 双峰模型中颗粒长大粗化机理的探讨	154
5.4 小结.....	162
参考文献.....	163
第六章 有机体系热力学计算与动力学模拟在材料设计中的应用..167	
6.1 Heptane/Phenol 体系 spinodal 分解组织的预测	167
6.1.1 相关热力学及动力学参数的收集.....	167
6.1.2 Spinodal 分解组织的预测	168
6.1.3 Heptane/Phenol 体系的 spinodal 分解实验	171
6.2 热力学计算与动力学模拟在有机材料设计中的应用.....	172
6.2.1 热力学计算与动力学模拟在有机复合材料设计中的应用.....	173
6.2.2 热力学计算与动力学模拟在有机梯度材料设计中的应用.....	178
6.2.3 热力学计算与动力学模拟在有机太阳能电池设计中的应用.....	181
6.3 小结.....	187
参考文献.....	189
第七章 总结	196
攻读博士学位期间论文发表目录	198

致 谢.....	200
附录 I 聚合物热力学性能（熵、焓及自由能）列表	201
附录 II 计算的有机小分子化合物的约化自由能及其约化密度列表	220
附录 III 银镍复合材料的制备.....	246

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of spinodal decomposition	1
1.2 Thermodynamic characteristic of liquid spinodal decomposition in organic systems	4
1.3 Kinetic characteristic of liquid spinodal decomposition in organic systems	6
1.4 The applications and development of liquid spinodal decomposition	8
1.5 The applications of thermodynamic calculation and kinetic simulation	10
1.6 Objective and major contents of this work	11
References	13
Chapter 2 Introduction of thermodynamic and kinetic models	20
2.1 Thermodynamic models	20
2.1.1 Thermodynamic models for pure compounds	20
2.1.1.1 Thermodynamic models for pure polymers	20
2.1.1.2 Thermodynamic models for pure organic compounds	22
2.1.1.3 The procedure of thermodynamic assessments of pure compounds	24
2.1.2 Thermodynamic models for binary systems	26
2.1.2.1 Flory-Huggins model.....	26
2.1.2.2 Sanchez-Lacombe model.....	27
2.1.2.3 The procedure of phase diagram assessments	28
2.1.3 Thermodynamic models for ternary systems	30
2.2 Kinetic models	32
2.2.1 Introduction of phase field model	32
2.2.2 Hydrodynamic model.....	33
2.2.3 Numerical solutions of kinetic calculation	34
2.2.3.1 Dimensionless analysis.....	34
2.2.3.2 Methods of numerical calculation	35
2.2.3.3 Boundary conditions.....	36
2.3 Conclusions	37
References	38

Chapter 3 Thermodynamic investigations of organic systems.....	42
3.1 Thermodynamic assessments of pure compounds.....	42
3.1.1 Thermodynamic assessments of pure polymers.....	42
3.1.2 Thermodynamic assessments of pure organic compounds	48
3.2 Thermodynamic assessments of binary phase diagrams in organic systems	54
3.2.1 Thermodynamic assessments of binary phase diagrams with liquid spinodal decomposition.....	54
3.2.1.1 Thermodynamic assessments of binary phase diagrams in polymer systems	54
3.2.1.1.1 Thermodynamic assessments of binary phase diagrams with a UCST	54
3.2.1.1.2 Thermodynamic assessments of binary phase diagrams with an LCST.....	56
3.2.1.2 Thermodynamic assessments of binary phase diagrams in organic compound systems	65
3.2.1.2.1 Thermodynamic assessments of binary phase diagrams in benzene systems.....	65
3.2.1.2.2 Thermodynamic assessments of binary phase diagrams in methanol systems.....	68
3.2.1.2.3 Thermodynamic assessments of binary phase diagrams in other systems.....	70
3.2.2 Thermodynamic assessments of binary liquid-vapor phase diagrams in organic systems.....	81
3.3 Thermodynamic calculation of ternary phase diagrams with liquid Spinodal decomposition	85
3.3.1 Thermodynamic calculation of Methanol/CS ₂ /Cyclohexane ternary system	85
3.3.2 Thermodynamic calculation of Methanol/Acetone/CS ₂ ternary system.....	87
3.3.3 Thermodynamic calculation of Polymer/Solvent/Non-solvent ternary system	88
3.4 Conclusions	89
References	91
Chapter 4 Kinetic simulation of spinodal decomposition	97
4.1 Kinetic simulation of spinodal decomposition under different factors	98
4.1.1 Effect of viscosity	99
4.1.2 Effect of quench temperature	102
4.1.3 Effect of initial concentration	107
4.2 Kinetic simulation of spinodal decomposition under different external fields	

.....	114
4.2.1 Effect of temperature gradient	114
4.2.2 Effect of concentration gradient.....	118
4.2.3 Effect of shear field.....	121
4.2.4 Spinodal decomposition under the influence of both temperature and concentration gradient.....	123
4.3 Conclusions	127
References	129
Chapter 5 Kinetic simulation of liquid spinodal decomposition under double quench.....	134
5.1 Development and signification of double quench	135
5.2 Kinetic simulation of double quench in PIPB system	137
5.2.1 Experimental information	137
5.2.1.1 Thermodynamic information.....	137
5.2.1.2 Kinetic information	137
5.2.2 Kinetic simulation of double quench in PIPB system	137
5.3 Simulation results and discussion	145
5.3.1 Kinetic simulation of double quench under different quench conditions ..	145
5.3.2 Results and discussion	152
5.3.2.1 Formation and breakup of interconnected structures in 2D	152
5.3.2.2 The effect of first quench.....	153
5.3.2.3 Formation of “core-shell” structures	154
5.3.2.4 Growth and coarsening of bimodal droplets	154
5.4 Conclusions	162
References	163
Chapter 6 The application of thermodynamic calculation and kinetic simulation in organic systems	167
6.1 Prediction of spinodal decomposition patterns in Heptane/Phenol system	167
6.1.1 Collection of thermodynamic and kinetic parameters	167
6.1.2 Prediction of spinodal decomposition patterns	168
6.1.3 Experimental observation of spinodal decomposition in Heptane/Phenol system	171
6.2 The application of thermodynamic calculation and kinetic simulation in organic materials	172
6.2.1 The application of thermodynamic calculation and kinetic simulation for the design of organic composite materials.....	173

6.2.2 The application of thermodynamic calculation and kinetic simulation for the design of organic gradient materials	178
6.2.3 The application of thermodynamic calculation and kinetic simulation for the design of organic solar cells.....	181
6.3 Conclusions	187
References	189
Chapter 7 Conclusions.....	196
Publications	198
Acknowledgements	200
Appendix I Tables of assessed thermodynamic properties of polymers	201
Appendix II Tables of assessed thermodynamic properties of organic compounds	220
Appendix III Synthesis of Ag/Ni composite materials.....	246

第一章 绪论

随着有机材料在许多高技术领域中应用的推广,利用新技术、新方法制备特定性能的有机材料已经成为了当前研究的热点^[1-5]。spinodal 分解现象是普遍存在于有机混合物体系中的相分离现象^[6-11],利用 spinodal 分解制备有机功能复合材料是相对简单且行之有效的方法之一。目前利用液相 spinodal 分解制备特定相形态组织结构的技术已显示出了重要的应用价值,因此,从理论上理解有机体系的液相 spinodal 分解对有机新材料的研究与开发具有重要的理论与实际意义。

1.1 Spinodal 分解反应概述

Spinodal 分解又称为调幅分解、失稳相分解。在一定合金系统中,固溶体经适当热处理之后,分解为结构相同(原固溶体的晶体结构)、成分不同(在一定范围内连续变化)的两相,即一部分为溶质原子的富集区,另一部分为溶质原子的贫化区,这种两相分离的转变过程就称为 spinodal 分解,其反应式为:
$$\alpha f \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2。$$

(1) Spinodal 分解的特征

Spinodal分解^[12-14]属于连续型相变,相变过程无热力学能垒,无形核过程,增幅过程通过上坡扩散实现。在spinodal分解的初期,母相内的成分起伏是逐渐建立起来的,两相的成分随时间增加而连续变化并呈正弦波分布规律,最后达到平衡成分,因此spinodal分解是在母体中均匀地发生的^[12, 14]。在spinodal分解的组织结构中,两个偏聚区呈不明晰共格界面,两相的大小及分布较为规则,通常呈准周期性和互连性的成分调制结构或海绵状组织,组织均匀细密,相同成分区域之间的距离(即分域)一般在50~100 Å 之间,通常在电镜下才能分辨^[15]。spinodal分解与形核长大机制的主要区别见表1.1^[12, 14]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库