

УДК 541.64:536.7:532.77

О КИНЕТИКЕ СПИНОДАЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Будтов В. П.

В работе даны аналитические решения для характеристики спинодального разделения общего типа: фурье-компоненты корреляционной функции флуктуации как с учетом случайных сил теплового движения, так и взаимодействия флуктуации. Проанализированы полученные решения в области гомогенных и гетерогенных составов на начальной и конечной стадии процесса. Показана ограниченность широко известных решений этого процесса. Для растворов полимеров предлагается конкретный вид плотности свободной энергии, анализируется влияние молекулярных характеристик на характерные параметры спинодального процесса.

Спинодальное разделение полимерных систем на фазы в последнее время привлекает повышенное внимание исследователей в области физикохимии полимеров [1–4]. С одной стороны, это связано с развитием теоретических представлений в области низкомолекулярных веществ [5–7], с другой — с широким применением этого явления в полимерных системах, для которых в результате специфического строения молекул и большой вязкости (малой диффузионной подвижности) достаточно просто можно перевести систему в спинодальную область и наблюдать кинетику фазового разделения.

Спецификой спинодального разделения является то, что, во-первых, в процессе разделения «локальная» концентрация непрерывно изменяется вплоть до концентраций фаз, устойчивых при заданных внешних условиях; во-вторых, частицы новой фазы имеют определенные размеры, обладают сферической формой и закономерно распределены в пространстве. Таким образом, в процессе спинодального разделения можно получить композиционный материал с уникальными свойствами — ударопрочные полистирольные и эпоксидные пластики, взаимопроникающие сетки.

В настоящей работе получены аналитические соотношения, описывающие процесс спинодального разделения, а также показано их использование для растворов полимеров. Получение простейших аналитических соотношений в физикохимии полимера является важным этапом развития теории, поскольку позволяет в дальнейшем проводить учет специфики строения макромолекул, полидисперсности системы и т. д.

К теории спинодального разделения. Теория кинетики спинодального разделения основывается на решении соответствующего обобщенного диффузионного уравнения с использованием в качестве сил градиента химического потенциала, который в свою очередь рассчитывают из вариации термодинамического потенциала F по концентрации. В общем плане F для системы с развитыми флуктуациями (неоднородная система) равен

$$F = \int [f + g(\nabla u)^2] dV, \quad (1)$$

где f — плотность свободной энергии, определяемая флуктуациями концентрации $u = \varphi(r) - \bar{\varphi}$; $\varphi(r)$ — локальная концентрация, $\bar{\varphi}$ — средняя концентрация раствора, g — коэффициент, определяющий эффект неоднородности и характеризующий вклад «поверхностной энергии» ($g > 0$).

Кинетика спинодального разделения рассмотрена в работах Кана [6] в применении к металлическим сплавам и стеклам. Несмотря на то, что

в этих работах в общем правильно дана картина явления, в них не были учтены два обстоятельства, существенные на начальной и конечной стадии процесса, что не позволило построить теорию, охватывающую единым образом области гомогенных и гетерогенных составов. На начальной стадии процесса необходим учет случайных сил теплового движения [8]. На завершающей стадии необходим учет не только квадратичных членов разложения по u , но и членов более высокого порядка по u . Это приводит к замедлению процесса [7, 9]. Обобщенное диффузионное уравнение для флуктуации концентрации u дается в работе [5]

$$\frac{\partial u}{\partial t} = M \nabla^2 \left[\frac{\partial f}{\partial u} - 2g \nabla^2 u \right], \quad (2)$$

где M — обобщенная подвижность.

В случае $f = \frac{1}{2} f'' u^2 \left(f'' = \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \Big|_{u=0} \right)$

получаем известное решение Кана для фурье-компоненты

$$u_k \sim \exp \{-Mk^2(f'' + 2gk^2)t\}, \quad (3)$$

где k — волновое число. При $f'' > 0$ u_k уменьшается с повышением t до нуля (флуктуация рассасывается), при $f'' < 0$ в некоторой области k ($k < k_c$) наблюдается рост флуктуации состава без ограничения. Здесь k_c равно

$$k_c^2 = -\frac{f''}{2g} \quad (4)$$

и при приближении к спинодали ($f'' \rightarrow 0$) k_c стремится к нулю [6].

На самом деле даже при $f'' > 0$ флуктуации в системе стремятся не к нулю, а к некоторой равновесной величине. При $f'' < 0$ u_k не должно неограниченно увеличиваться.

Более общие с учетом указанных обстоятельств диффузионные уравнения были получены в работах [7]. Наиболее доступна для экспериментальной проверки (методом рассеяния электромагнитного излучения) фурье-компоненты S_k корреляционной функции флуктуации $\langle u(r, t)u(0, t) \rangle$. Для нее было получено¹:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = -2Mk^2[2gk^2 + \mu]S_k + 2Mk^2k_B T, \quad (5)$$

где $\mu = \langle u^2 \rangle^{-1} \cdot \langle uf_u' \rangle$, k_B — константа Больцмана. Далее будем рассматривать $f = \frac{1}{2} f'' u^2 + \frac{1}{24} f^{IV} u^4$, так как для растворов полимеров вблизи кри-

тической точки f имеет вид [10] $\left(f^{IV} = \frac{\partial^4 f}{\partial \varphi^4} \Big|_{u=0} \right)$. Для гауссовой функции распределения флуктуаций [7] $\langle u^4 \rangle_k = \langle u^2 \rangle_0 S_k$, а $\langle u^2 \rangle_0$

$$\langle u^2 \rangle_0 = \frac{3a}{2\pi} \int_0^\infty S_k dk \quad (6)$$

Здесь a — элементарный размер системы; для растворов полимеров a — размер молекулы растворителя. Величина $\langle u^2 \rangle_0$ растет со временем в процессе спинодального разделения.

Введем обозначения

$$\tau = 2Mk_B T, \quad L^2 = \frac{6ga^3}{k_B T}, \quad z = \frac{k_c^4 L^2 \tau}{12} \quad (7)$$

¹ В работах [7, 9] не было получено аналитическое решение этого уравнения.

$$y = -\frac{f^{IV} \langle u^2(t) \rangle_0}{6f''} = \frac{\langle u^2(t) \rangle_0}{\langle u^2 \rangle_m}, \quad (8)$$

где $\langle u^2 \rangle_m$ — равновесное значение квадрата флуктуации (см. например, в работах [5, 10]). Здесь L — эффективный размер частиц, y — обобщенный параметр, характеризующий взаимодействие флуктуаций и следовательно замедление процесса разделения на фазы ($0 \leq y \leq 1$). Тогда уравнение (5) имеет вид

$$\frac{\partial S_k}{\partial \tau} = k^2 + \frac{L^2}{3} k^2 [k_{c0}^2 - k_{c1}^2 y - k^2] S_k \quad (9)$$

Рассмотрим решения этого уравнения.

Начальная стадия спинодального разделения. Рассмотрим случай $y=0$. Этот случай соответствует малым флуктуациям, т.е. области гомогенных составов, либо начальной стадии распада. Пусть моментально изменилась температура, т.е. скачком изменяется k_c от k_{c0} до k_{c1} . Тогда решение уравнения (9) дается

$$S_k = \frac{3}{L^2} \cdot \frac{1}{k^2 - k_{c1}^2} + \frac{3}{L^2} \frac{k_{c0}^2 - k_{c1}^2}{(k^2 - k_{c1}^2)(k^2 - k_{c0}^2)} e^{-\frac{L^2}{3} k^2 (k^2 - k_{c1}^2) \tau} \quad (10)$$

1. Область гомогенных составов (k_{c0}^2 и $k_{c1}^2 < 0$); ($|k_{c1}| < |k_{c0}|$). S_k быстро релаксирует от величины $\frac{3}{L^2} \cdot \frac{1}{k^2 + |k_{c0}|^2}$ к величине $\frac{3}{L^2} \cdot \frac{1}{(k^2 + |k_{c1}|^2)}$.

Эти соотношения описывают рассеяние света вблизи критической точки (формула Ориштейна — Зернике). При этом величина S_k принимает максимальное значение при k_m^2 , равном

$$k_m^2 = \frac{3}{L^2 |k_{c1}|^2 \tau} = \frac{|k_{c1}|^2}{4z} \quad (11)$$

и при $\tau \rightarrow \infty$ k_m^2 становится равным нулю. Максимум S_k выражен нечетко. Подобный вид решения был получен с использованием ЭВМ [7, 9]. На рис. 1 показана зависимость приведенного значения $\bar{S}_k = L^2 S_k / 3 |k_c|^2$ от $k^2 / |k_{c1}|^2$ при различных значениях z .

2. Область двухфазных систем ($k_{c1}^2 > 0$). Зависимость S_k от k^2 становится более сложной (рис. 1 и 2). При $k^2 > k_{c1}^2 S_k$ релаксирует к стационарному состоянию $S_{k(\infty)} = \frac{3}{L^2 (k^2 - k_{c1}^2)}$. При $k^2 \approx k_{c1}^2$ (или $k^2 \sim 0$) величина

S_k изменяется² как $\left[1 + \frac{L^2 k^2 \tau}{3} (k_{c1}^2 + |k_{c0}|^2) + \dots \right] (k^2 + |k_{c0}|^2)^{-1}$. При $k=0$

S_k не зависит от τ .

Наиболее значительные (и интересные) изменения S_k со временем наблюдаются в области $0 < k^2 < k_{c1}^2$. Здесь

$$S_k = \frac{3}{L^2} \cdot \frac{k_{c1}^2 + |k_{c0}|^2}{(k_{c1}^2 - k^2)(k^2 + |k_{c0}|^2)} e^{\frac{L^2}{3} k^2 (k_{c1}^2 - k^2) \tau} - \frac{3}{L^2} \frac{1}{k_{c1}^2 - k^2} \quad (12)$$

Видно, что зависимость S_k имеет максимум при k_m ($0.5 k_c < k_m < k_c$). При этом с ростом τ k_m уменьшается. На ранних стадиях процесса S_k зависит от начальных условий: чем меньше величина k_{c0}^2 , тем выше уровень S_k . Аналогичные данные получены экспериментально [8, 11, 12] и впервые предсказываются теорией. Не наблюдается пересечение кривых S_k от k при разных τ , что является следствием выбранного вида функциональной зависимости $f(u)$ (формула (6)) и соотношения для $\langle u^4 \rangle_k$.

² В работе [8] утверждалось ошибочно, что S_{k_c} не зависит от τ .

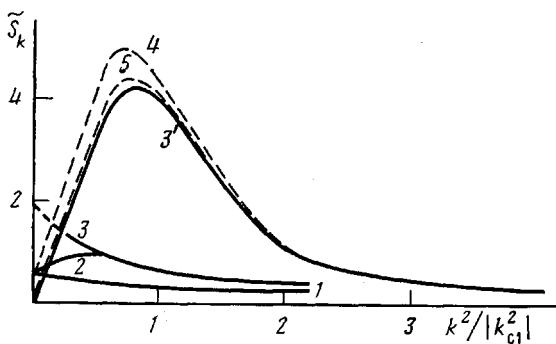


Рис. 1. Зависимость \tilde{S}_k от $k^2/|k_{c1}^2|$ для гомогенной (1-3) и гетерогенной (3', 4, 5) областей составов. $k_{c0}^2/k_{c1}^2 = -2$ (1); $-0,5$ (2, 3'); ∞ (3); 2 (4); 10 (5); $z=0,5$ (2); 1 (3', 4, 5) и 2 (1, 3)

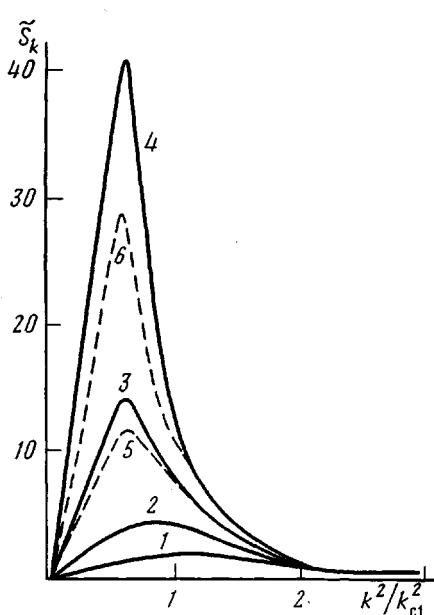


Рис. 2

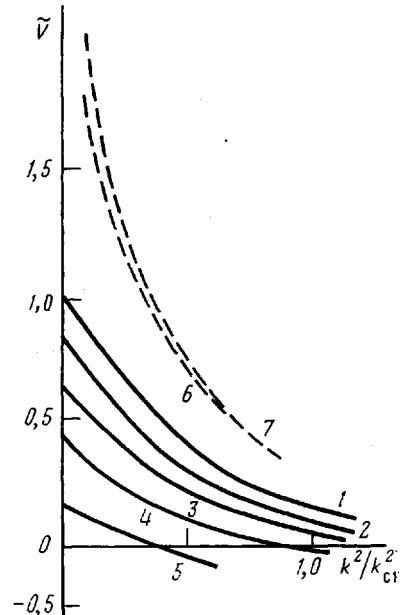


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость \tilde{S}_k от k^2/k_{c1}^2 для $z=0,5$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) без учета y ;

Рис. 3. Зависимость V от k^2/k_{c1}^2 для $z=1$ (1, 6, 7), 2 (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5) при $k_{c0}^2/k_{c1}^2=\infty$ (1-5); -3 (6) и -2 (7)

При $k < k_c$ и $\tau \gg 0$ ($z > 0,5$) соотношение (12) упрощается

$$S_k \cong \frac{3}{L^2} \cdot \frac{1}{k_c^2 - k^2} e^{\frac{L^2}{3} k^2 (k_c^2 - k^2) \tau}, \quad (13)$$

что является решением уравнения Кана [6, 7, 9].

Наиболее быстрый рост S_k происходит в области значений k , близких к k_m

$$k_m^2 = \frac{k_c^2}{2} \left(1 + \frac{1}{2z} \right) \quad (14)$$

Первое слагаемое дает известное решение Кана. Величина k_m является важнейшей характеристикой процесса, она определяет наиболее вероятный размер Λ образующихся структур ($\Lambda = \pi/k_m$). Таким образом, размер частиц новой фазы зависит от времени.

Наиболее часто экспериментально определяется приведенная скорость процесса V

$$V = \frac{1}{k^2} \cdot \frac{d \ln S_k}{d\tau} \quad (15)$$

При $\tau \rightarrow 0$ ($z < 0,2$) V равно

$$V = \frac{L^2}{3} (k_{c1}^2 + |k_{c0}^2|) \left[1 - \frac{L^2}{3} k^2 (k^2 + |k_{c0}^2|) \tau + \dots \right], \quad (16)$$

т. е. с ростом k^2 V уменьшается (рис. 3). При этом величина V зависит от начальных условий (от k_{c0}^2) противоположно величине S_k . Этот факт наблюдался экспериментально [8].

При больших τ ($z > 0,5$) для V можно получить известное соотношение Кана

$$V = \frac{L^2}{3} (k_c^2 - k^2) \quad (17)$$

Однако точное вычисление V из уравнения (12) показывает заметную кривизну зависимости V от k^2 , что также наблюдается экспериментально [8, 11, 13, 14]. Этот факт очень важен, поскольку показывает, что простейший метод оценки k_c^2 по зависимости V от k^2 из формулы (17) дает только приближенные оценки k_c^2 .

Конечная стадия процесса. На конечной стадии процесса флюктуационный процесс достаточно развит, и необходимо учитывать взаимодействие флюктуаций, т. е. слагаемое с u^4 в уравнении (9). В связи с тем что величина S_k уже достаточно выросла (см. выше), первым слагаемым в уравнении (9) можно пренебречь. Тогда уравнение для S_k будет иметь вид

$$\frac{dS_k}{d\tau} = \frac{L^2}{3} k^2 S_k [k_c^2 - k_c^2 y - k^2] \quad (18)$$

и для приведенной скорости процесса имеем

$$V = \frac{L^2}{3} (k_c^2 - k_c^2 y - k^2) \quad (19)$$

Решение уравнения (18)дается

$$S_k = S_k(\tau \rightarrow 0) e^{\frac{L^2}{3} \tau k^2 \left[k_c^2 - k^2 - k_c^2 \frac{\int y d\tau}{\tau} \right]} \quad (20)$$

и величина S_k имеет максимум при

$$k_m^2 = \frac{k_c^2}{2} \left[1 - \frac{\int y dz}{z} \right] \quad (21)$$

Из соотношений (19) и (21) видно, что как скорость процесса V , так и k_m будут уменьшаться со временем, что наблюдается экспериментально [10–14]. При этом скорость их изменения будет определяться ростом y со временем.

Существенным здесь является оценка зависимости y от τ (соотношения (8)). Поскольку $\langle u^2 \rangle_0 \approx \frac{3a}{2\pi} \int S_k dk$ и S_k имеет максимум при k_m , то $\langle u^2 \rangle_0 \approx \frac{3a}{4\pi} k_m S_{k_m}$. Используя в качестве первого приближения соотношения (20) и (21) для оценки S_{k_m} , получаем уравнение для y

$$y = Be^{z \left(1 - \frac{\int y dz}{z} \right)}, \quad (22)$$

где B – начальное значение y ($B \ll 1$). Величина B имеет смысл параметра теории. Мы брали $B=0,01$.

Решение уравнения (22) легко получить при $z \rightarrow 0$ и $z \rightarrow \infty$. Оно имеет вид (при $z \ll 1$)

$$y = B \left[1 + z(1-B)^2 + \frac{z^2}{2} (1-B)^2 (1-4B) + \dots \right] \quad (23)$$

и $y(\tau \rightarrow 0) \sim B \ll 1$, т. е. y действительно < 1 . При $z \rightarrow \infty$

$$y = 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\ln(1/B)}{z}} = 1 - \frac{1}{k_c^2} \sqrt{\frac{3 \ln(1/B)}{L^2 \tau}} \quad (24)$$

и y приближается к единице как функция $\sqrt{\tau}$. Общий ход зависимости y от z легко получить с помощью ЭВМ³. На рис. 4 приведена зависимость y от z . Видно, что основная зависимость y от z наблюдается в области $2 < z < 10$, где соотношения (23) и (24) не применимы⁴.

Зная зависимость y от τ , можно оценить и зависимость k_m от τ (рис. 4). В средней области τ $k_m^2 = \frac{k_c^2}{2}$, при $z > 7$

$$k_m^2 = \frac{k_c^2}{2} \sqrt{\frac{\ln(1/B)}{z}} = \sqrt{\frac{3 \ln(1/B)}{L^2 \tau}} \sim \sqrt{\frac{\ln k_c}{\tau}} \quad (25)$$

Таким образом, k_m изменяется со временем как $\tau^0 - \tau^{-0.25}$, что очень близко к экспериментальным зависимостям [9, 11, 14]. Интересно отметить, что зависимость k_m^2 от температуры и концентрации при $z > 7$ будет определяться зависимостью $\sqrt{\ln k_c}$, а не k_c^2 от соответствующих величин.

На рис. 2 приведены зависимости S_h от k^2 как с учетом, так и без учета величины y . Видно, что с ростом y происходит торможение нарастания S_h с увеличением z . На рис. 3 представлены рассчитанные значения V как функции k^2 при разных z . Видно, что наблюдается криволинейная зависимость V от k^2 , при этом V уменьшается с ростом z (рис. 5). Значение V , даваемое теорией Кана, наблюдается практически только при $z=1$.

Таким образом, получены аналитические соотношения, описывающие процесс развития флуктуаций концентрации во всей области существования растворов (от гомофазных до гетерофазных) и во всей области времени наблюдения с учетом эффекта взаимодействия флуктуаций. Качественное сопоставление с экспериментальными данными показывает хорошее соответствие теоретических и экспериментальных закономерностей. Широко распространенная теория Кана справедлива только при малых k ($k < k_c$) и в узком интервале времен (фактически только при $z \sim 1$). Дальнейшее усовершенствование теории спинодального разделения связано с уточнением вида f и взаимосвязи корреляционных функций более высокого порядка между собой, т. е. $\langle u^n \rangle$ и $\langle u^2 \rangle$.

2. Спинодальное разделение в растворах полимеров. Полученные соотношения применимы для любой смеси веществ, в том числе и смеси двух полимеров и смеси полимера с низкомолекулярным веществом. Однако при наблюдении спинодального разделения в полимерах необходимо помнить, что при увеличении концентрации в смеси полимеров может существенно изменяться температура стеклования одной из фаз, приближаясь к температуре эксперимента. Таким образом, существенно меняются все кинетические закономерности. Поэтому в работе исследованы растворы высокомолекулярного полимера, где эти явления несущественны, поскольку спинодальная область свинута в область малых ϕ . Применим указанные соотношения для растворов полимеров. С этой целью необходимо получить конкретные выражения для M , L , k_c .

³ Автор выражает благодарность М. И. Гандельсману, получившему зависимость $y(z)$ с использованием ЭВМ.

⁴ Введение параметра $x = e^{-\sqrt{\frac{\ln(1/B)}{z}}}$ позволяет подобрать эмпирическую зависимость, описывающую функцию $y(z)$: $y = \frac{x^2}{0,35 + 1,5(x-0,4)^{1,5}} + B$

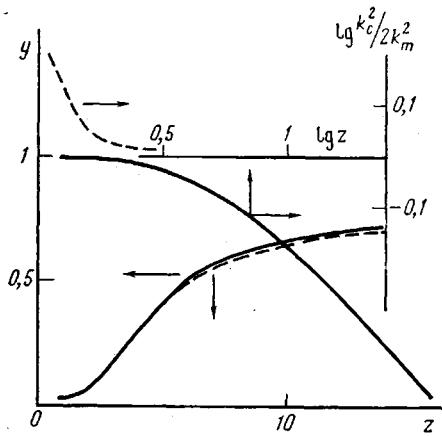


Рис. 4

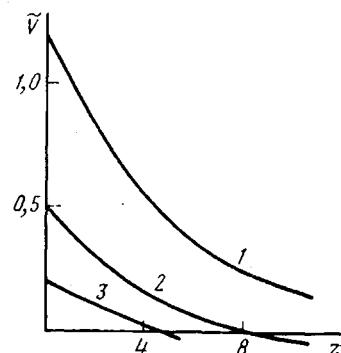


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость y от z и $\lg \frac{k_c^2}{2k_m^2}$ от $\lg z$. Штриховые линии для y – приближенное соотношение в сноске 4; для k_m^2 – уравнения (1) – (4)

Рис. 5. Зависимость \tilde{V} от z для $k^2/k_{c1}^2 = 0$ (1); 0,5 (2) и 5 (3)

Для растворов полимеров в окрестности критической точки для свободной энергии [10]

$$F = \frac{k_B T}{a^3} \int \left\{ \frac{(\varphi - \varphi_0)^2 - 2\chi\varphi\varphi_0 u^2 + \frac{u^4}{12\varphi_0} + \frac{L^2}{6} (\nabla u)^2}{2\varphi(1-\varphi)} \right\} dV, \quad (26)$$

где φ_0 – критическая концентрация ($\varphi_0 = \frac{1}{1+\sqrt{m}}$), $L^2 = \frac{l^2}{1-\varphi} + \frac{R^2}{m\varphi}$; m –

отношение длин макромолекулы и молекулы растворителя, l – радиус корреляции молекул растворителя, R – радиус инерции макромолекул, a – размер молекулы растворителя, $\chi\varphi_0 = \frac{\chi_n}{T} (1 - T/T_0)$ ($\chi < 0$ в спинодальной области), T_0 – критическая температура, χ_n – энтальпийная составляющая параметра Флори – Хаггинса.

Для определения M рассмотрим область гомогенных растворов, т. е. будем считать $g=0$, $f=1/2u^2$. Примем $\varphi \ll \varphi_0$. Тогда должны вместо уравнения (2) получить обычное диффузионное уравнение, справедливое для области разбавленных растворов, с коэффициентом пропорциональности $\frac{k_B T}{m\zeta}$, где ζ – коэффициент трения сегмента. Отсюда величина M^5 равна

$$M = \frac{\varphi(1-\varphi)}{\zeta} = \varphi(1-\varphi) \frac{D_0}{k_B T}, \quad (27)$$

где D_0 – коэффициент диффузии сегмента.

При $\varphi \ll 1$ – это известное выражение для обобщенного коэффициента подвижности, множитель $(1-\varphi)$ учитывает противоток растворителя.

Для k_c получаем соотношение

$$k_c^2 = 3 \frac{2\chi\varphi\varphi_0 - (\varphi - \varphi_0)^2}{l^2\varphi + (1-\varphi)\frac{R^2}{m}} \quad (28)$$

⁵ Зависимость M от k рассматривается [15].

Приведенная интенсивность рассеяния света в растворах полимеров равна

$$S_k = \frac{1}{\frac{(\varphi - \varphi_0)^2 - 2\kappa\varphi\varphi_0}{\varphi(1-\varphi)} + \frac{L^2}{3} k^2} \quad (29)$$

Примем, что $L^2 \simeq \frac{R^2}{m\varphi}$. Тогда при $\varphi < \varphi_0$

$$S_k = \frac{\varphi m}{1 + \frac{R^2}{3} k^2} \quad (29a)$$

При критической концентрации

$$S_k(\varphi = \varphi_0) = \frac{1}{\frac{2\chi_H}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \frac{R^2}{3\sqrt{m}} k^2}, \quad (29b)$$

что близко к соотношениям, известным в литературе. При этом корреляционная длина пропорциональна $m^{0,25}$.

Размер Λ возникающих в процессе спинодального разделения структур равен $\sqrt{2}\pi/k_c$, и в конце процесса $\frac{\sqrt{2}\pi}{k_c} \sqrt{\frac{z}{\ln(1/B)}}$.

Дадим оценку полученных характеристик величин, определяющих процесс спинодального разделения при $\varphi = \varphi_0$. Примем $\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{m}}$, $L^2 = \sqrt{m} A a$,

где A — сегмент Куна для гауссовой цепи, $\chi_H/T_0 \approx 0,5$. Тогда

$$z = \frac{3\varphi(1-\varphi)tD_0}{2\sqrt{m}Aa} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^2 = \frac{\varphi(1-\varphi)tD_0}{z} k_c \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \quad (30)$$

$$k_c^2 = \frac{3}{\sqrt{m}Aa} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \quad (31)$$

и для обычных значений $m \sim 10^3 - 10^4$ $k_c \sim 10^{-3} \sqrt{T_0 - T} \text{ \AA}^{-1}$. Величина k_m , определяемая экспериментально в начале процесса, равна

$$k_m = \sqrt{\frac{3}{2AaD_{ct}} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)} \cdot \frac{1}{m^{0,25}} \quad (32)$$

в конце процесса

$$k_m = \sqrt{\frac{3}{2AaD_{ct}} \ln \left[\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{A}{a}} m^{0,25} \sqrt{1 - \frac{T}{T_0}} \right]}, \quad (33)$$

т. е. в начале процесса $k_m \sim m^{-0,25} \sqrt{1 - \frac{T}{T_0}}$, в конце процесса зависимость

k_m от этих величин значительно слабее. При этом размер образующейся структуры Λ составляет $\sim 10^3 \text{ \AA}$, что близко к наблюдаемым экспериментально [16]. При этом существенно, что $\Lambda \sim m^{0,25}$ в отличие от того, что предсказывалось ранее [17].

Эффективный коэффициент диффузии, определяемый как V при $k \rightarrow 0$, равен

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{3} k_{c1}^2 (1-y) \quad (34)$$

или при $y \rightarrow 0$

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{3} (k_{c1}^2 + |k_{c0}^2|) \quad (35)$$

Таким образом, основная величина $D_{\text{вф} \circ}$, определяющая $D_{\text{вф}}$, равна

$$\frac{L^2 k_{\text{c}}^2}{3} = f'' \frac{a^3}{k_{\text{B}} T}$$
 и описывается соотношением

$$D_{\text{вф} \circ} = 2D_0 [(\varphi - \varphi_0)^2 - 2\kappa\varphi_0\varphi] \quad (36)$$

при $\varphi \ll \varphi_0$ $D_{\text{вф} \circ} = \frac{D_0}{m}$; при $\varphi \sim \varphi_0$

$$D_{\text{вф} \circ} = \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) D_0 \frac{1}{\gamma m} \quad (37)$$

К сожалению, детальных исследований спинодального разделения в растворах полимеров при широкой вариации m , T , φ нет. Однако имеющиеся разрозненные наблюдения качественно подтверждают выводы теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 659.
2. Андреева В. М., Тагер А. А., Тюкова П. С., Голенкова Л. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2604.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Кочетов Д. П., Грищенко В. К. Докл. АН УССР, 1981, № 7, с. 50.
4. Будтов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л.: Химия, 1983. 256 с.
5. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 342 с.
6. Cahn J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 1, p. 93.
7. Langer I. S. Ann. Phys., 1965, v. 65, № 1, p. 53; Physica, 1974, v. 73, № 1, p. 61.
8. Cook H. E. Acta Metallurgica, 1970, v. 18, № 3, p. 297.
9. Langer I. S., Baron M., Miller H. D. Physica, 1975, v. 11, № 4, p. 1417.
10. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 1, с. 38.
11. Андреев Н. С., Мазуренко О. В., Порай-Кошиц Е. А., Раскова Г. П., Филиппович В. М. Явления ликвидации в стеклах. Л.: Наука, 1974, с. 220.
12. Hashimoto T., Kimitaki J., Kwai H. Macromolecules, 1983, v. 16, № 4, p. 641.
13. Андреев Н. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1981.
14. Nojima S., Tsutsumi K., Nose T. Polymer J., 1982, v. 14, № 3, p. 225.
15. De Gennes P. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 11, p. 4756.
16. Van Aarsten J. J., Smolders C. A. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 4, p. 919, 1105.
17. Debye P. J. Chem. Phys., 1953, v. 31, № 3, p. 680.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
1.XI.1984

ON KINETICS OF SPINODAL SEPARATION IN POLYMER SOLUTIONS

Budtov V. P.

Summary

The analytic solution for the general characteristic of spinodal separation – Fourier-component of the correlation function of fluctuation – is derived taking into account both the random forces of the heat motion and fluctuation interaction. The obtained solution is analysed for regions of homogeneous and heterogeneous compositions in initial and final stages of the process. The limitations of known solutions for this process are shown. For polymer solutions the particular expression for the density of the free energy is proposed. The influence of molecular characteristics on parameters of the spinodal process is discussed.