

УДК 541.64

**ПЕРЕХОД К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ РАВНОВЕСИЮ
ЧЕРЕЗ ПЕРЕСТРОЙКИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СТРУКТУР
ПРИ СПИНОДАЛЬНОМ РАСПАДЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ
ПОЛИМЕРОВ**

Митлин В. С., Маневич Л. И.

Рассмотрена кинетика спинодального распада бинарной смеси полимеров на основе нелинейного уравнения диффузии. Изучена структура стационарных решений уравнения. Свободная энергия системы, вычисленная на решениях, является невозрастающей функцией времени. Численным моделированием установлено, что переход к полному равновесию протекает как последовательность быстрых перестроек структур концентраций, перемежающихся интервалами резкого замедления процесса. При этом свободная энергия системы практически неизменна на этапах кинетической стабилизации.

Вопросы описания фазового разделения системы при быстром переводе ее в термодинамически неустойчивое состояние изменением температуры рассматривались во многих работах [1–3]. За основу принималось линеаризованное уравнение диффузии, что ограничивает описание кинетики процесса стадией экспоненциального роста флуктуаций. Учет нелинейности исходного уравнения позволяет рассмотреть процесс на существенно больших временах. В [4] исследовали пространственную структуру стационарных решений одномерного уравнения спинодального распада смеси двух полимеров. Наряду с состоянием полного равновесия есть целый набор периодических распределений концентраций, причем распределение, отвечающее полному равновесию, имеет максимальный пространственный период. Численное решение исходного уравнения показало, что препятствием к достижению полного равновесия может служить торможение системы около стационарных состояний с периодом, меньшим максимально возможного. При этом период образующейся структуры определялся модой, наиболее быстро меняющейся на стадии экспоненциального роста. Система вела себя так, как будто достигала локального минимума свободной энергии, из которого из-за отсутствия в модели случайных сил не могла выбраться. С использованием линейной теории было дано описание бифуркаций образующихся структур при изменении размеров области в случае произвольной размерности.

Вскоре после появления работы [4] была опубликована работа [5] по численному решению задачи термодиффузии, линейный отклик в которой описывается соотношением, близким к использованному в работе [4]. Было зафиксировано то же самое явление торможения, что и в работе [4], но из-за большого времени счета удалось обнаружить последующий переход системы к полному равновесию. В связи с этим в работе [5] обсуждалась неустойчивость стационарных состояний, отличных от состояния полного равновесия.

В работе [4] рассматривались пути модификации теории с тем, чтобы описать стадию перехода к состоянию полного равновесия и объяснить появление кинетически стабильных состояний (нелокальность истинного уравнения, необходимость включения шумов). Однако уже само нелинейное уравнение диффузии достаточно для описания процесса на всех стадиях. Свободная энергия системы является невозрастающей функцией

времени, а все, кроме наиболее термодинамически выгодного, пространственно-неоднородные стационарные решения оказываются неустойчивыми. Наблюдавшаяся в работе [4] стабилизация процесса вблизи таких состояний равновесия на самом деле представляет собой, как и в работе [5], его аномальное замедление. В этом смысле можно говорить о спинодальном распаде как о многоступенчатой перестройке метастабильных пространственных структур. Численным моделированием на временах, существенно больших, чем в работе [4], показано, что после окончания линейной стадии спинодальный распад представляет собой последовательное сглаживание неоднородностей на все больших масштабах.

Исходные уравнения и стационарные состояния. Как и в работе [4] рассмотрим эволюцию объемной доли φ компонента A при спинодальном распаде бинарной смеси полимеров A и B на основе уравнения [2]

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \left(\frac{\Lambda}{k_B T} \nabla \frac{\delta F}{\delta \varphi} \right) \quad (1)$$

Здесь Λ – диффузионный коэффициент Онсагера [6]

$$\Lambda = \frac{N_e \varphi (1 - \varphi)}{N_A (1 - \varphi) \tau_{\text{микро}}^A + N_B \varphi \tau_{\text{микро}}^B}$$

F – свободная энергия, задаваемая в рамках решеточной модели Флори выражением (в расчете на один мономер)

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} &= F = F_0 + F_1, \quad F_1 = \frac{F_1}{k_B T} = \frac{(\nabla \varphi)^2}{36\varphi(1-\varphi)} \\ F_0 &= \frac{F_0}{k_B T} = \frac{\varphi \ln \varphi}{N_A} + \frac{(1-\varphi) \ln (1-\varphi)}{N_B} + \chi \varphi (1-\varphi) \end{aligned} \quad (2)$$

В приведенных формулах используется пространственная координата, нормированная по шагу решетки, N_A и N_B – степени полимеризации, χ – параметр взаимодействия, $\tau_{\text{микро}}^{A,B}$ – микроскопические времена релаксации, N_e – среднее число мономеров цепи между зацеплениями. Вариационная производная $\mu = \frac{\delta F}{\delta \varphi}$ – приведенный химический потенциал

$$\begin{aligned} \tilde{\mu} &= \frac{\mu}{k_B T} = \tilde{\mu}_0 - 2K \nabla^2 \varphi - K_\varphi (\nabla \varphi)^2 \\ K &= \frac{1}{36\varphi(1-\varphi)}, \quad K_\varphi = \frac{dK}{d\varphi} \\ \tilde{\mu}_0 &= \frac{1}{N_A} \ln \varphi - \frac{1}{N_B} \ln (1-\varphi) + \frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_B} + \chi (1-2\varphi) \end{aligned} \quad (3)$$

Будем рассматривать стационарные решения уравнения (1) в случае одной пространственной переменной x с условиями непроницаемости или периодическими условиями на границе области; при этом диффузионный поток $\frac{\Lambda}{k_B T} \nabla \mu$ тождественно равен нулю. Интеграл стационарной задачи легко находится [4]

$$F_0(\varphi) - \tilde{\mu}_0(\varphi_0) \varphi - K(\varphi) \gamma^2 = h, \quad \gamma = \frac{d\varphi}{dx} \quad (4)$$

В работе [4] подробно описано поведение фазовых кривых в случае $N_A = N_B$, $\varphi = 1/2$, для которого проводились численные расчеты и в котором φ_0 совпадала со средней по области решения долей A . Рассмотрим здесь кратко случай произвольных N_A , N_B , φ_0 .

Если система находится ниже критической точки $\chi_{\text{кр}} = 1/2 (N_A^{-1/2} + N_B^{-1/2})^2$, уравнение для определения положений равновесия $(\tilde{\mu}_0(\varphi) - \tilde{\mu}_0(\varphi_0))\varphi(1-\varphi) = 0$ имеет, кроме нуля и единицы, три расположенные в порядке убывания корня Φ_1 , Φ_0 , Φ_2 , когда значение $\tilde{\mu}_0(\varphi_0)$ лежит в интервале $(\tilde{\mu}_0^{(1)}(\chi), \tilde{\mu}_0^{(2)}(\chi))$ ($\tilde{\mu}_0^{(1,2)}$ – значения $\tilde{\mu}_0$ в точках перегиба функции

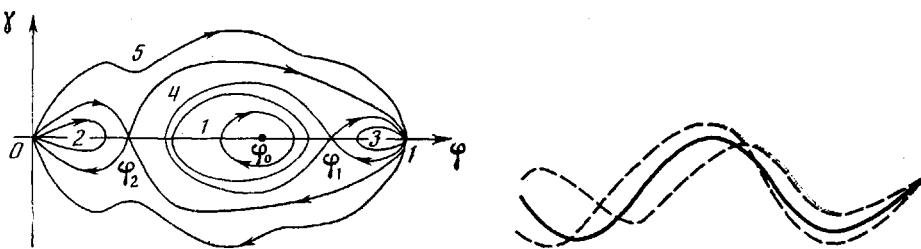


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Фазовая плоскость стационарной задачи

Рис. 2. Пучок экстремалей, содержащий стационарное решение задачи, на отрезке $(0, L_*)$; период стационарного решения меньше L

$F_0(\phi)$). В остальных случаях не появляется физически содержательных решений, и далее на них останавливаться не будем.

На рис. 1 показан общий вид фазовой плоскости. В области 1 находятся периодические решения с периодом, стремящимся к бесконечности при приближении к границе области, значения которых при $x \rightarrow \pm\infty$ равны ϕ_1 . Решения в областях 2, 3, 4, 5 представляют собой кинки и солитоны с равным нулю значением хотя бы в одной бесконечно удаленной точке. Как указано в работе [4], наличие особенностей при $\phi=0$ и $\phi=1$ связано с неприменимостью разложения свободной энергии (2) при малых концентрациях. Учет нелокальности взаимодействия в полимерных веществах позволяет устраниТЬ особенности в нуле и единице, и тогда решения на прямой с нужными нам граничными условиями находятся только в области 1. Отметим, что ограничивающая область 1 сепаратора может входить и в особую точку $\phi=\phi_2$, $\gamma=0$, пересекая ось ординат на рис. 1 справа от ϕ_0 . Значение ϕ_0^* , разграничитывающее эти две ситуации, может быть определено из условий

$$\frac{F_0(\phi_1^*) - F_0(\phi_2^*)}{\phi_1^* - \phi_2^*} = \bar{\mu}_0(\phi_0^*), \quad \bar{\mu}_0(\phi_0^*) = \bar{\mu}_0(\phi_1^*) = \bar{\mu}_0(\phi_2^*),$$

первое из которых получается приравниванием энергетических констант фазовых кривых, проходящих через точки ϕ_1^* и ϕ_2^* . Значения ϕ_1^* и ϕ_2^* находятся на бинодали; в этом случае границей области 1 на фазовой плоскости будет кинк со значением ϕ_1^* при $x \rightarrow -\infty$ и ϕ_2^* при $x \rightarrow \infty$. Фазовая плоскость, изображенная на рис. 1, получается при $\phi_0 > \phi_0^*$, фазовая плоскость с границей области 1, входящей в $\phi = \phi_2$ — при $\phi_0 < \phi_0^*$. Периодические траектории, близкие к центру области 1, имеют период $d_c = 2\pi/k_c$, где k_c равно [4]

$$k_c = \left[-\frac{1}{2K} \frac{\partial^2 F_0}{\partial \phi^2} \right]^{1/2} \Big|_{\phi=\phi_0}$$

Отметим в заключение раздела, что в общем случае ϕ_0 не совпадает с $\langle \phi \rangle$ — средней по области долей A . Для получения всех возможных стационарных решений с данным значением $\langle \phi \rangle$ необходимо рассмотреть набор фазовых плоскостей для различных

$$C = \bar{\mu}_0(\phi_0)$$

Для каждой такой фазовой плоскости существует несколько периодических траекторий с периодом, целое число раз укладывающимся на длине области решения, однако фазовые кривые с данными $\langle \phi \rangle$ находятся на плоскостях, отвечающих дискретным значениям C .

Невозрастание свободной энергии системы в ходе процесса и неустойчивость термодинамически невыгодных состояний равновесия. Умножим уравнение (1) на $\bar{\mu}$ и проинтегрируем по x . Имеем в правой части

$$\int \bar{\mu} \nabla (\Lambda \nabla \bar{\mu}) dx = - \int \Lambda (\nabla \bar{\mu})^2 dx$$

Преобразуем левую часть

$$\begin{aligned}\int \tilde{\mu} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dx &= \int \left[\tilde{\mu}_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} - 2K \frac{\partial \varphi}{\partial t} \nabla^2 \varphi - K_\varphi (\nabla \varphi)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right] dx \\ \int K \frac{\partial \varphi}{\partial t} \nabla^2 \varphi dx &= - \int \nabla \left(K \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) \nabla \varphi dx = - \int K \nabla \frac{\partial \varphi}{\partial t} \nabla \varphi dx - \\ &\quad - \int K_\varphi (\nabla \varphi)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} dx \\ \int \tilde{\mu} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dx &= \int \left[\frac{\partial \tilde{F}_0}{\partial t} + K \frac{\partial [(\nabla \varphi)^2]}{\partial t} + K_\varphi (\nabla \varphi)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right] dx = \frac{d}{dt} \int F dx\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\frac{d}{dt} \int F dx = - \int \Lambda (\nabla \tilde{\mu})^2 dx \quad (5)$$

и свободная энергия системы является невозрастающей функцией времени. Из уравнения (5) также видно, что для стационарных решений (и только для них)

$$\frac{d \int F dx}{dt} = 0 \quad (6)$$

Равенство (5) справедливо также в случае произвольной размерности, если на границе области выполняется условие отсутствия диффузионного потока или если на границе области, имеющей форму прямоугольного параллелепипеда, заданы условия периодичности. Величина $\int F dx$ является функцией Ляпунова для уравнения (1). Аналогичная функция часто вводится при анализе эволюционных уравнений [7]: существенно, что в данном случае она имеет естественный физический смысл. Из приведенного доказательства видно, что равенство (5) следует из утверждения

$$\int \frac{\delta F}{\delta \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dx = \frac{d}{dt} \int F dx$$

Сформулируем теперь без доказательства следующие утверждения (А. Б. Гивенталь).

Утверждение 1. В случае произвольной зависимости функционала свободной энергии от φ и ее производных он является невозрастающей функцией времени на решениях уравнения (1), так что его временная производная обращается в нуль лишь на стационарных решениях уравнения.

Утверждение 2. В случае одной пространственной переменной и периодических граничных условий для функционала вида (2) все стационарные решения (1), соответствующие заданному значению $\langle \varphi \rangle$ с периодом, n раз укладывающимся на длине области, при $n > 1$ будут неустойчивыми.

Не останавливаясь на деталях строгого доказательства утверждения 2, приведем качественные рассуждения о связи устойчивости стационарных решений (1) с соотношением между их периодами и длиной области решения L . Легко видеть, что стационарные решения (1) являются экстремалами функционала

$$\int G dx = \int (F - C\varphi) dx$$

Любое из них принимает значение $\varphi = \langle \varphi \rangle$. Рассмотрим периодическое решение с периодом, равным L . Пусть L_* – длина большей из двух его частей, на концах которых $\varphi = \langle \varphi \rangle$. Рассмотрим пучок близких экстремалей, содержащий какое-либо периодическое решение с периодом, несколько раз укладывающимся на длине L . В данном случае на длине L , уложится по крайней мере один период решения. При этом экстремали пучка будут пересекаться (рис. 2), что эквивалентно невыполнению условия Якоби на интервале $(0, L)$ [8]. Несмотря на то, что условие Лежандра вышукости рассматриваемого функционала по γ в данном случае выполнено ($\frac{\partial^2 G}{\partial \gamma^2} =$

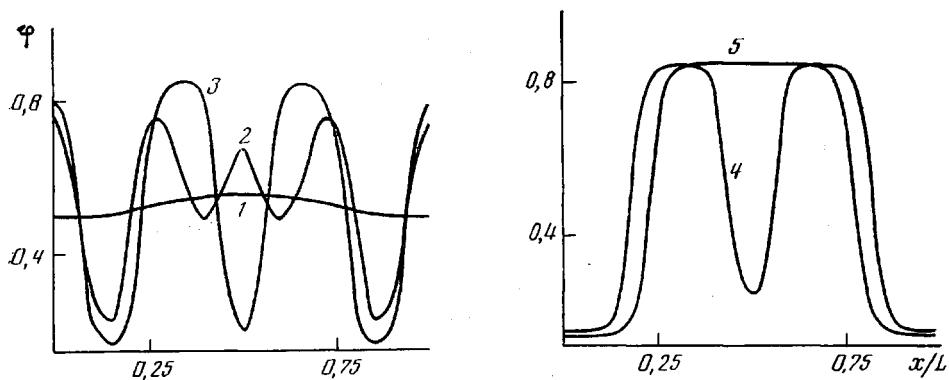


Рис. 3. Профили ϕ в моменты времени $\tau=0$ (1), 60 (2), 135 (3), 855 (4) и 1300 (5)

$=2K>0$), наличие на интервале $(0, L_*)$ точек, сопряженных к точке $x=0$, свидетельствует об отсутствии в этом случае локального минимума $\int G dx$. В то же время экстремали пучка, содержащего наиболее термодинамически выгодное решение, не пересекаются на $(0, L_*)$.

Из ограниченности снизу функционала (2) и утверждений о невозрастании свободной энергии и неустойчивости стационарных состояний, отличных от наиболее термодинамически выгодного, следует, что разрушение неустойчивого пространственно однородного состояния может быть описано как последовательность перестроек с постоянным понижением свободной энергии (из линейной теории [4] следует, что при длине области, большей $d_c\sqrt{5}$, на начальной стадии процесса формируется распределение с характерным размером, меньшим длины области: таким образом, имеется по крайней мере одна перестройка, проходящая с изменением масштаба неоднородности). Если система находится в стационарном состоянии с периодом, меньшим максимально возможного, малые отклонения от него разрушают структуру, и система эволюционирует до тех пор, пока не перейдет в состояние с наименьшей энергией. Этому состоянию соответствует неоднородное стационарное решение с максимально возможным периодом.

Обсуждение результатов расчетов. Уравнение (1) решалось на отрезке $[0, L]$ явным конечноразностным методом, описанным в работе [4]. На границе задавались периодические условия. Начальное условие выбиралось в виде

$$\phi(x, 0) = \phi_0 + \varepsilon \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right]$$

Исходные данные для расчета: $N_A=N_B=1000$, $N_e=50$, $\chi=0,0025$, $\phi_0=0,5$, $\varepsilon=0,03$, $\tau_{\text{микро}}^A=\tau_{\text{микро}}^B=10^{-11}$ с, $\Delta x=0,5k_c^{-1}$.

Опишем результаты наиболее типичного расчета с $L=80\Delta x$, в котором наблюдался каскад перестроек метастабильных структур при переходе к полному термодинамическому равновесию. На рис. 3 показаны профили ϕ , соответствующие различным моментам безразмерного времени $\tau=t/(2 \cdot 10^7 \cdot \tau_{\text{микро}})$. Из начального распределения с одним «горбом» (кривая 1) формируется распределение с четырьмя «горбами» (кривая 2). Количество «горбов» на этом этапе расчета определяется линейной теорией спинодального распада; именно, наиболее быстро растут моды с волновым числом, близким к $k_m=k_c/\sqrt{2}$ (более подробно правила выбора системой числа периодов ϕ на стадии экспоненциального роста флюктуаций описаны в работе [4]). Однако в данном случае это состояние является короткоживущим. На рис. 4, а показаны зависимости $\phi(\tau)$ при $x=L/2$ (кривая 1) и при $x=0$ (кривая 2). Видно, что при $\tau=75$ значение локального максимума в середине области начинает быстро уменьшаться и уже при $\tau=120$ формируется профиль с тремя «горбами» (рис. 3, кривая 3). После этого перестрой-

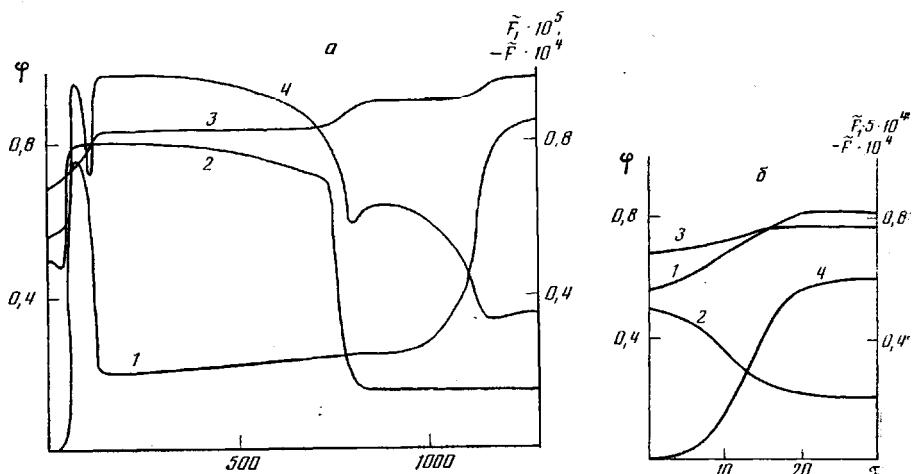


Рис. 4. Изменение параметров системы во времени: *a* – $L=40 \text{ k}_e^{-1}$, *б* – $L=10 \text{ k}_e^{-1}$

ка профиля резко замедляется. В течение 250 единиц времени максимум при $x=0$ опускается на 0,02, при этом значения φ в точках минимумов вообще не меняются. Из рис. 4, *a* видно, что скорость процесса на данной стадии уменьшается почти на два порядка. Поскольку временной шаг расчета, при котором выполнялись условия баланса и сохранялась симметрия φ относительно $x=L/2$, составлял 0,005, неудивительно, что в работе [4] такие метастабильные состояния принимались за стационарные, и счет в этих случаях прекращался.

Скорость перестройки метастабильного состояния с тремя «горбами» со временем увеличивается. При $\tau > 750$ происходит резкое уменьшение значения $\varphi(0, \tau)$ и далее уже до окончания процесса оно практически не меняется. Формируется распределение φ с двумя «горбами» (рис. 3, кривая 4). После этого также имеет место стабилизация процесса (рис. 4, *a*, кривые 1 и 2). Далее, при $\tau > 950$ происходит рост $\varphi\left(\frac{L}{2}, \tau\right)$, приводящий к образованию при $\tau \approx 1300$ наиболее термодинамически выгодного распределения с одним «горбом» (рис. 3, кривая 5). На этом спинодальный распад заканчивается.

Процессы последовательных перестроек с укрупнением структур связаны со значительным изменением энергии поверхностного слоя между микрофазами. Существование метастабильных структур свидетельствует о возможности неравномерного убывания свободной энергии системы. На рис. 4, *a* приведены зависимости средних на отрезке $[0, L]$ величин F и F_1 от τ (кривые 3 и 4). Свободная энергия убывает на этапах быстрых перестроек (экспоненциальный рост флуктуаций в начале процесса и «зарастание горбов» при $\tau \approx 100, 750, 1100$) и практически постоянна на интервалах $130 < \tau < 750$ и $850 < \tau < 1100$. Столь четко выраженная временная зависимость свободной энергии системы позволяет говорить о временах жизни метастабильных состояний при спинодальном распаде. Время жизни состояния с тремя «горбами» в $\sim 2,5$ раза больше времени жизни состояния с двумя «горбами». Величина F_1 , соответствующая дополнительно сосредоточенной в поверхностных слоях энергии, на интервалах постоянства F уменьшается. Это означает, что в течение времени жизни данного кинетически стабильного состояния происходит перекачка энергии из поверхностных слоев внутрь микрофаз (величина F_0 может быть интерпретирована как часть свободной энергии, приходящаяся на объемные фазы).

Как видно из рис. 4, *a*, в конце каждой перестройки уменьшение F_1 сменяется на некоторое время возрастанием. При этом время возрастания тем больше, а глубина локального минимума F_1 тем меньше, чем ближе к состоянию термодинамического равновесия находится система. Наличие участков роста F_1 связано с необходимостью формирования после окончания основной части перестройки поверхност-

ного слоя с достаточно высокой энергией. В результате происходит образование профиля с более крутыми, чем в предыдущем метастабильном состоянии, участками резкого изменения φ (кривые на рис. 3). Формирование распределения φ с достаточно большим превышением энергии в поверхностных фазах над энергией в объемных фазах служит как бы временной «защитой» системы от неизбежного разрушения кинетически стабильного распределения.

Наличие последовательных перестроек с образованием кинетически стабильных структур и немонотонность изменения F , являются свойством систем достаточно большого пространственного размера. На рис. 4, б приведены результаты расчета с $L=20\Delta x$, прочие исходные данные аналогичны предыдущему случаю, нумерация кривых — та же, что и на рис. 4, а. Для данной задачи существует лишь одно нетривиальное решение, которое соответствует термодинамическому равновесию (так как $d_c < L < 2d_c$). Все зависимости на рис. 4, б монотонны. Отсюда следует, что для описания характерных черт поведения системы при спинодальном распаде требуется область, в которой существует несколько стационарных решений. Вблизи неустойчивых стационарных решений происходит торможение системы, тем большее, чем ближе она к стационарному состоянию.

Во всех расчетах первое формирующееся метастабильное состояние определялось наиболее быстро растущими модами в линейной теории. Так, были проведены расчеты с $L=200\Delta x$. По прошествии 35 единиц τ формировалось метастабильное распределение с 11 «горбами». В силу соотношения (5) мерой замедления процесса служит выражение $\int \Lambda(\nabla \bar{\mu})^2 dx$, обращающееся в нуль на стационарных решениях. Вопрос аналитического исследования зависимости времен жизни метастабильных состояний от начального состояния, средней концентрации и температуры системы является, на наш взгляд, важнейшим вопросом теории спинодального распада. Необходимо изучение и получение частных решений уравнений вида (1), простейшим из которых (в подходящих переменных) является следующее:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \nabla^2 (c_1 \Phi + c_2 \Phi^3 - \nabla^2 \Phi)$$

Авторы благодарят А. Б. Гивенталя и А. Н. Семенова за полезные замечания по данной работе, А. С. Диканского и И. Я. Ерухимовича — за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрипов В. В., Скрипов А. В. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. С. 193.
2. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4756.
3. Binder K. J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 12. P. 6387.
4. Митлин В. С., Маневич Л. И., Ерухимович И. Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
5. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Морозов Ю. Ю. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41.
6. Маневич Л. И., Митлин В. С., Шагинян Ш. А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 283.
7. Хенри Д. Геометрическая теория полулинейных уравнений. М., 1985.
8. Гельфанд И. М., Фомин С. В. Вариационное исчисление. М., 1962.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природных газов
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12.VI.1986

TRANSITION TO THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM BY WAY OF REARRANGEMENTS OF METASTABLE STRUCTURES FOR THE SPINODAL DECAY OF BINARY POLYMER MIXTURES

Mitlin V. S., Manevich L. I.

Summary

Kinetics of spinodal decay of the binary polymer mixture is described basing on the nonlinear diffusion equation. The structure of stationary solutions of the equation has been studied. The free energy of the system calculated for solutions is the nonincreasing function of time. The numerical simulation shows that the transition to complete equilibrium proceeds as a sequence of fast rearrangements of concentrations structures alternating with periods of sharp retardation of the process. The free energy of the system is practically constant on the stages of kinetic stabilization.