

E_s , было трудно. Это обстоятельство никак не повлияло на определение E_b , что выступает как преимущество метода РТЛ.

Сплошная прямая на рисунке отвечает выражению

$$E_b = AE_s, \quad (2)$$

где значение константы A , определенное для всех образцов трех полимеров, составляет $1,025 \pm 0,039$, а для каждого из полимеров отдельно оно равно для ПЭ-1 $1,004 \pm 0,032$, для ПЭ-2 $1,004 \pm 0,021$ и для ПЭ-3 $1,069 \pm 0,114$ соответственно.

Полученные результаты, таким образом, показывают, что между модулем упругости ПЭ и интенсивностью максимума РТЛ выше комнатной температуры существует взаимно однозначное соответствие, что дает возможность использовать метод РТЛ для определения модуля упругости ориентированных образцов полимера.

Автор приносит благодарность В. А. Черняховскому и А. М. Праздничному за помощь при проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аулов В. А., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1166.
2. Капаччио Дж., Гибсон А. Г., Уорд И. М. // Сверхвысокомодульные полимеры/ Под ред. Чиферри А., Уорд И. Л., 1983. 271 с.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30.X.1987

УДК 541.64:536.7

ОБ УСРЕДНЕННОМ ОПИСАНИИ ПРОЦЕССА СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА НА БОЛЬШИХ ВРЕМЕНАХ

Митлин В. С., Маневич Л. И.

Как показано в работах [1–3], нелинейное уравнение спинодального распада

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

позволяет описывать как начальную (выделение моды максимального роста [4]), так и позднюю стадию процесса. При этом не требуется строить феноменологические модели роста микрофаз [5, 6], поскольку сами решения уравнения (1) обладают свойством последовательного уменьшения во времени количества экстремумов φ и, соответственно, увеличения характерного пространственного размера неоднородностей. В уравнении (1) свободная энергия

$$F = F_0(\varphi) + K(\nabla \varphi)^2 \quad (2)$$

Здесь $\Lambda(\varphi)$ – коэффициент Онзагера, $\delta F / \delta \varphi$ означает вариационную производную функционала $\int F dr$ [6]. Например, для бинарной смеси полимеров φ соответствует объемной доле одного из компонентов, а величина F в формуле (2) рассчитана на один узел решетки, образованной мономерами.

Несмотря на то, что уравнение (1) применимо для описания всего процесса спинодального распада, имеются трудности при его численном решении. Как показано в работах [2, 3], процесс протекает как смена быстрых перестроек φ между долгоживущими состояниями, причем тор-

можение происходит на последовательности пространственно-периодических стационарных решений с увеличивающимися периодами. Столь сложное поведение φ в сочетании с малыми размерами микрофаз (по сравнению с макроскопическими размерами) не позволяет математически моделировать реальные эксперименты по спинодальному распаду. Представляется естественным переход от уравнения (1), в котором φ быстро меняется по пространству, к уравнению для медленных переменных, пространственное изменение которых на масштабах одной микрофазы ничтожно.

Ниже рассматривается случай одной пространственной переменной. Поскольку система значительную часть времени проводит вблизи стационарных решений (вообще говоря, различных в разных частях пространства, но гладко сшитых между собой), естественно ввести медленные переменные C и h , входящие в интеграл

$$F_0 - K \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 = C\varphi - h \quad (3)$$

стационарной задачи (1) как параметры. Если решается задача с периодическими граничными условиями, то строго стационарное решение соответствует условию постоянства C и h ; именно поэтому макросистема, находящаяся в каждой части пространства вблизи какого-либо стационарного состояния, должна описываться в этих переменных. Итак, масштаб изменения φ — характерная величина периода микрофазы, масштаб изменения C и h — размер системы L , отношение этих двух величин — малый параметр.

Воспользуемся идеей Уизема об усреднении закона изменения энергии системы для получения нужного уравнения. Метод Уизема применяется в работах [7, 8] для волнового уравнения с нелинейным потенциалом, и усреднялось уравнение Эйлера — Лагранжа, соответствующее равенству нулю вариационной производной лагранжиана системы. Уравнение (1) диссипативно, и его характерным свойством является закон изменения энергии, полученный в работах [2, 3]

$$\frac{d \int F dx}{dt} = \int C \frac{\partial}{\partial x} \left(\Lambda \frac{\partial C}{\partial x} \right) dx, \quad C = \frac{\delta F}{\delta \varphi} \quad (4)$$

Если бы в каждой части системы реализовывалось строго периодическое распределение φ , то эволюция свободной энергии этой части описывалась бы соотношением (4), где интеграл берется по периоду распределения. Отклонения от такой периодичности φ обусловлены наличием медленно меняющихся переменных C и h . С учетом малого изменения величины C и ее пространственных производных по сравнению с $\Lambda(\varphi)$ правая часть [4] при усреднении на масштабах микрофазы переходит в $C \frac{\partial}{\partial x} \left(\int \Lambda dx \right) \frac{dC}{dx}$ [9]. С учетом соотношения (3) величина $\int F dx = \int (2F_0 - C\varphi + h) dx$. Поскольку на стационарном периодическом решении

$$d\varphi = \sqrt{\frac{F_0 - C\varphi + h}{K}} dx$$

(для определенности будем усреднять выражение (4) по полупериоду стационарного решения с положительной производной $\partial\varphi/\partial x$), получим

$$\frac{\partial W}{\partial t} = C \frac{\partial}{\partial x} \left(v \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5)$$

$$W(C, h) = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\sqrt{K}(2F_0 - C\varphi + h)d\varphi}{\sqrt{F_0 - C\varphi + h}}, \quad v(C, h) = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\Lambda \sqrt{K}d\varphi}{\sqrt{F_0 - C\varphi + h}}, \quad (6)$$

а интегралы (6) берутся между значениями φ , соответствующими обращению в нуль $\partial\varphi/\partial x$ на стационарном решении

$$F_0(\varphi_{1,2}) = C\varphi_{1,2} - h$$

Для замыкания уравнения (5) необходимо задать связь между C и h . В нашем выводе основываемся на том, что система основную часть времени проводит вблизи стационарных структур, медленно деформирующихся по пространству за счет изменения C и h . При этом справедливы соотношения, учитывающие наличие у консервативной системы с одной степенью свободы (каковой является стационарная задача (1)), зависящей от медленной переменной, адиабатического инварианта [10]

$$\frac{\partial I}{\partial x} = 0, \quad I = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \sqrt{F_0 - C\varphi + h} d\varphi \quad (7)$$

(выражение для I записано в медленных переменных), к которому присоединяется условие сохранения полной величины φ в замкнутой системе

$$\int_0^L \left(\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\varphi \sqrt{K} d\varphi}{\sqrt{F_0 - C\varphi + h}} \right) / \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\sqrt{K} d\varphi}{\sqrt{F_0 - C\varphi + h}} dx = L\varphi_0 \quad (8)$$

Последнее выражение подразумевает суммирование «количество вещества» φ по всем микрофазам в разных частях пространства.

Упрощенным замыкающим соотношением, которое может быть предложено вместо уравнений (7), (8), является условие совпадения среднего значения φ для каждой микрофазы со средним значением по области

$$\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\varphi \sqrt{K} d\varphi}{\sqrt{F_0 - C\varphi + h}} / \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{d\varphi \sqrt{K}}{\sqrt{F_0 - C\varphi + h}} = \varphi_0 \quad (9)$$

Уравнения (5), (7), (8) или (5), (9) полностью определяют эволюцию C и h . Заметим, что уравнение (5) в отличие от уравнения (1) недивергентно, и будет происходить дрейф средних значений C и h . Так, в рамках системы (5), (9) $h = h(C)$, и уравнение (5) можно записать в виде

$$a_1 \frac{\partial C}{\partial t} + a_2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial x} \left(a_3 \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (10)$$

где $a_1 = \frac{\partial W}{\partial C} + \frac{\partial W}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial C}$, $a_2 = v$, $a_3 = Cv$.

Можно видеть, что при мало меняющихся a_i уравнение (10) может быть переписано после дифференцирования по x в виде уравнения Бюргерса относительно $\partial C/\partial x$.

Рассмотрим эволюцию медленных переменных в рамках модели (5) и (9). Проводя дифференцирование $W(C, h)$ в левой части уравнения (5), с учетом соотношения (9) получим

$$(C\varphi_0 - h) \frac{\partial D}{\partial t} = Cv \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (11)$$

где $D = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \sqrt{K}/\sqrt{F_0 - C\varphi + h}$ — пространственный масштаб микрофазы. Пронеся в уравнении (11) v через $\partial/\partial x$, воспользовались тем, что $\frac{\partial v}{\partial x} \ll v$ и $\frac{\partial D}{\partial x} \ll D$, что эквивалентно определению C и h как медлен-

ных переменных. С учетом того, что $\Lambda(\varphi)$ не имеет нулей в точках $\varphi_{1,2}$, окрестности которых вносят основной вклад в интегралы типа v , вместо уравнения (11) можем приближенно записать

$$(C\varphi_0 - h) \frac{\partial \ln D}{\partial t} = \Lambda(\varphi_0) C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (12)$$

Проинтегрируем уравнение (12) по области решения. Получим

$$\frac{\partial \ln \tilde{D}}{\partial t} \frac{1}{L} \int_0^L (C\varphi_0 - h) dx = -\Lambda(\varphi_0) \frac{1}{L} \int_0^L \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 dx, \quad (13)$$

где \tilde{D} – значение D в некоторой точке области. В фурье-представлении правая часть формулы (13) переписывается в виде

$$\Lambda(\varphi_0) \sum_q (\delta C(q) \delta C(-q)) q^2$$

Здесь q – волновое число, δC – отклонение C от среднего значения по области решения. Поскольку в подынтегральное выражение левой части входят линейные по C и h члены, основной вклад вносят средние значения C и h по области. Оценим эти величины для $\varphi=\varphi_0$. Согласно соотношению (3), получим

$$C(\varphi_0)\varphi_0 - h(\varphi_0) = F_0(\varphi_0)$$

Подставляя эти выражения в интеграл (13), получим для величины \tilde{D} , которую и будем рассматривать как «средний» пространственный масштаб микрофазы в данный момент времени, следующую формулу:

$$\tilde{D} \sim \exp \left(\text{const} \frac{\Lambda(\varphi_0)}{F_0(\varphi_0)} \int_0^t \sum_q q^2 (\delta C(q) \delta C(-q)) dt \right) \quad (14)$$

Для бинарной полимерной смеси

$$\begin{aligned} \Lambda &= \frac{N_e \varphi (1 - \varphi) a^2}{N_A (1 - \varphi) \tau^A + N_B \varphi \tau^B}, & K &= \frac{a^2}{36 \varphi (1 - \varphi)} \\ F_0 &= \frac{\varphi \ln \varphi}{N_A} + \frac{(1 - \varphi) \ln (1 - \varphi)}{N_B} + \chi \varphi (1 - \varphi), \end{aligned}$$

где τ^A, B , $N_{A, B}$ – микроскопические времена релаксации и степени полимеризации компонентов, N_e – среднее количество мономерных единиц между зацеплениями, a – шаг решетки, χ – параметр Хаггинса [1]. При больших степенях полимеризации главным членом в F_0 является последний, и практически во всей области несовместимости компонентов $F_0 > 0$. Характерный масштаб изменения C по пространству существенно превышает D и определяется по близости геометрической формы и размеров микрофаз в различных точках пространства, что означает близость C и h в этих точках. При наличии резкого максимума зависимости $(\delta C(q) \delta C(-q))$ от q сумма в выражении (14) может быть заменена одним членом. На начальной стадии коалесценции указанную сумму можно брать при $t=0$ (что соответствует моменту образования модулированной микроструктуры φ), тогда вместо выражения (14) получим экспоненциальный рост среднего размера микрофазы от времени. Амплитуда флуктуаций C $\sqrt{(\delta C(q) \delta C(-q))}$ может быть оценена как разность значений $\partial F_0 / \partial \varphi$ в точках перегиба F_0 , соответствующих спинодали при данной температуре (это оценка сверху). При этом из формулы (14) получается мажорирующая зависимость также экспоненциального вида. Это согласуется с наблю-

давшимся в работе [11] более быстрым, чем любая степенная зависимость, ростом D во времени. Отметим также, что связь $(\delta C(q) \delta C(-q)) = \left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial \varphi^2} \right)^2 (\varphi_0) + 2q^2 K(\varphi_0)$ между квадратами амплитуд флюктуаций C и φ , следующая из линейной теории, справедлива при малых флюктуациях φ и в рассматриваемом здесь сильно неравновесном случае не имеет места.

В приведенном выводе формулы (14) был сделан ряд ограничивающих ее общность предположений. Само замыкающее соотношение (9) по сравнению с уравнениями (7), (8) также является упрощением. В общем случае построенная система уравнений для медленных переменных должна интегрироваться численно.

Поскольку было проведено усреднение на масштабах микрофаз, в макроописании из рассмотрения исключаются эффекты метастабильного торможения с быстрыми перестройками именно на тех масштабах (данные свойства были использованы при выводе макроуравнений). При этом впервые появляется возможность описать реальный процесс спинодального распада, решая краевую задачу для C и h . В различных точках области решения по C и h могут быть рассчитаны все характеристики микрофаз. Что наиболее важно, можно получить такие характеристики, как зависимость среднего пространственного размера микрофазы от времени. Это открывает новые возможности в исследовании кинетики фазового разделения, особенно для полимерных систем, при изучении которых в широкой области термодинамических параметров применимо самосогласованное описание типа уравнения (1).

Дадим обоснование выражения (7). Свойство адиабатической инвариантности доказано для гамильтоновых систем [10]. Рассматриваемая стационарная задача (1) таковой не является, так как $d\varphi/dx$ не является гамильтоновой переменной — импульсом при $K(\varphi) \neq \text{const}$.

Перейдем к новой независимой переменной u

$$du \sqrt{2K(\varphi)} = dx, \quad x = \int_0^u \sqrt{2K(\varphi)} du \quad (15)$$

Теперь система становится гамильтоновой с переменными φ , $d\varphi/du$ и гамильтонианом $H = -F_0(\varphi) + C\varphi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u} \right)^2$. Ее адиабатический инвариант — площадь, ограниченная замкнутой фазовой кривой $H=h$, т. е.

$$I = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \sqrt{F_0 - C\varphi + h} d\varphi$$

Адиабатическая инвариантность I для исходной системы следует теперь из того, что преобразование (15) взаимно однозначно отображает полуось u на полуось x и является ограниченным (это вытекает из положительности K , ее непрерывности и ограниченности в области изменения φ). Так, для производной I_x имеем

$$I_x = I_u u_x = \frac{I_u}{\sqrt{2K}} ,$$

и поскольку K не зависит от малого параметра системы (скорости изменения медленной переменной C по пространству), I_x и I_u оказываются величинами одного порядка малости.

Авторы благодарны А. Б. Гивенталю за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Митлин В. С., Маневич Л. И., Ерухимович И. Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
2. Митлин В. С., Маневич Л. И. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 63.
3. Митлин В. С., Маневич Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9.
4. Cahn J. W., Hillard J. E. // Trans. Metabl. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 166.
5. Лифшиц И. М., Слезов В. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1958. Т. 35. № 2. С. 479.
6. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4756.
7. Узем Дж. Линейные и нелинейные волны. М., 1978. 622 с.
8. Найфе А. Методы возмущений. М., 1976. 455 с.
9. Бахвалов Н. С., Панасенко Г. П. Осреднение процессов в периодических средах. М., 1984. С. 50.
10. Арнольд В. И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М., 1981. С. 142.
11. Snyder H. L., Meakin P. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1985. № 73. P. 217.

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

Поступила в редакцию
21.XI.1987

УДК 541.64:539.2:547.538.141

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПРИВИТЫМ СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Солдатов В. С., Попова О. П., Шункевич А. А.,
Круль Л. П., Зонов Ю. Г.

Ориентированные волокна ПП с привитым ПС представляют интерес в связи с проблемой создания на их основе волокнистых анионообменных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками [1–4]. Свойства привитых сополимеров определяются особенностями гетерогенной структуры, которая во многом зависит от условий привитой полимеризации [5]. При синтезе привитых сополимеров ПП с ПС для увеличения выхода привитого сополимера на волокне в реакционную смесь добавляют дивинилбензол (ДВБ) [6], однако его влияние на надмолекулярную структуру привитых волокон не исследовано.

Настоящая работа посвящена изучению методами рентгенографии в больших и малых углах структурных изменений в ориентированных волокнах ПП, происходящих при прививке стирола в присутствии ДВБ.

Привитую полимеризацию осуществляли при комнатной температуре в растворах стирола в метаноле методом прямого генерирования радикалов в ПП [6]. Все использованные реагенты и растворители очищали обычными методами, их физические константы соответствовали справочным данным. Варьировали концентрацию мономера c_m , модуль ванни M , величину поглощенной дозы D и концентрацию ДВБ в мономерной смеси сдв. Содержание привитого полимера ΔP выражали в процентах от веса ПП. Рентгенографическое исследование проводили по известной методике [6]. Из кривых малоуглового рентгеновского рассеяния определяли величину большого периода d , а из рентгенограмм в больших углах – азимутальную полуширину рефлекса (110), характеризующего степень ориентации кристаллитов ПП θ .

Микроскопические снимки поверхности волокон были выполнены на электронном микроскопе JEM-100CX с помощью сканирующей приставки ASID-4D.

Для структурных исследований необходимо было получить образцы с близким содержанием привитого ПС при различной концентрации ДВБ в системе. Как отмечалось ранее [6], введение ДВБ в реакционную смесь