

УДК 541.64 : 539.199

**СТЕКЛОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ КАК НЕЛИНЕЙНЫЙ
РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС.
ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ, ДИНАМИКА ФЛУКТУАЦИЙ**

Митлин В. С., Маневич Л. И.

Предложена гидродинамическая модель стеклования полимерных систем, в которой учитывается возможность фазового перехода и кинетических трансформаций распределения плотности. Термодинамическое состояние системы описывается при помощи решеточной модели однокомпонентной сжимаемой полимерной жидкости, так что в узлах решетки находятся либо мономерные звенья, либо дырки. Процесс стеклования связывается с релаксацией свободного объема и формированием соответствующих неоднородных структур. Этот процесс существенным образом связан с акустическими эффектами, поэтому в отличие от проблемы спинодального распада рассмотрены связанные уравнения переноса массы и импульса. Изучена начальная стадия процесса развития флуктуаций плотности при стекловании.

Полимерные вещества представляют собой системы, установление равновесия в которых сильно затруднено из-за дополнительных корреляций, обусловленных связанностью мономерных звеньев вдоль цепей и зацеплениями макромолекул. Наглядное представление о роли данных факторов можно получить, сравнивая процесс перемещивания черных и белых шаров при случайному встряхивании содержащей их коробки с аналогичным процессом для черных и белых цепей. Сильная корреляция в полимерных системах приводит к малости флуктуаций определяющих параметров по сравнению с величинами самих параметров. Это дает возможность использовать теорию среднего поля, область применимости которой здесь существенно шире, чем в случае низкомолекулярных сред. При этом важным обстоятельством является наличие промежуточного пространственного масштаба

$$a \ll D \ll L, \quad (1)$$

где a — расстояние между соседними мономерными звеньями, $D = N^{1/2}a$ — диаметр идеальной полимерной цепи, L — характерный размер системы, N — степень полимеризации.

Существование иерархии масштабов (1) позволяет при континуальном описании вначале выполнить усреднение на микромасштабе R_1 ($a < R_1 < D$), а затем перейти к уравнениям, усредненным на микромасштабе R_2 ($D < R_2 < L$).

В настоящей работе полученные таким путем континуальные уравнения используются для описания процесса стеклования в однокомпонентной системе линейных полимерных молекул. Как известно, стекло представляет собой систему перемежающихся областей повышенной и пониженной плотности с нечетко выраженным пространственным размером, который, однако, значительно превышает масштаб мономерного звена, но много меньше макроскопических размеров. Формирование и эволюция такой системы является существенно неравновесным процессом, который в определенном смысле, как будет показано ниже, аналогичен спинодальному распаду бинарной смеси полимеров, ранее описанному в работе [3]. Стеклование происходит путем релаксации свободного объема, который играет здесь роль объемной доли молекул одной из компонент смеси, из-

меняющейся в ходе спинодального распада. При этом формируется пространственно неоднородное распределение плотности, определяющее структуру стекла. Основные нелинейные члены, ответственные за образование диссипативной структуры плотности ниже температуры фазового перехода, получаются в результате пространственного усреднения исходной системы R_1 — уравнений переноса массы и импульса на масштабах R_2 , причем именно полимерная природа рассматриваемой физической системы и следующее отсюда условие (1) позволяет обосновать предлагаемую нелинейную теорию. Получен характерный пространственный размер структуры, зависящий от температуры, параметра свободного объема и вязкости.

Рассмотрим решеточную модель сжимаемого однокомпонентного полимерного вещества. Именно, пусть в узлах кубической решетки с шагом a размещаются либо мономерные звенья, либо дырки, соответствующие отсутствию в узле мономерного звена. Термодинамика такой системы может быть описана при помощи самосогласованного потенциала Флори (в расчете на один узел)

$$\frac{F_0}{k_B T} = \frac{\Phi \ln \Phi}{N} + (1-\Phi) \ln (1-\Phi) - \chi \Phi^2, \quad (2)$$

где Φ — доля занятых узлов решетки, χ — положительный параметр взаимодействия, описывающий ван-дер-ваальсово притяжение в системе разорванных звеньев [4], k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Первые два слагаемых в формуле (2) соответствуют вкладу от конфигурационной энтропии смеси N -меров и дырок, третье — энергии взаимодействия.

Выражение (2) для самосогласованного термодинамического потенциала — первое из исходных R_1 -соотношений. Добавим к нему уравнения баланса массы и импульса в системе

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \nabla (\Phi v) = 0, \quad (3)$$

$$\rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + v \nabla v \right] = \nabla \sigma \quad (4)$$

$$\sigma_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot v \right) - \xi \delta_{ij} \nabla \cdot v - P \delta_{ij} \quad (5)$$

Здесь v — скорость, $\rho = \rho_0 \Phi = \frac{M \Phi}{a^3}$ — плотность, σ — тензор напряжений,

η и ξ — соответственно сдвиговая и объемная вязкость,

$$\eta = \Phi \eta_0, \quad \eta_0 = \frac{k_B T N^3 \tau}{a^3 N_e^2} \quad (6)$$

$$P = \frac{\Phi^2}{a^3} \frac{\partial (F_0/\Phi)}{\partial \Phi}$$

Формула (6) для η_0 может быть получена с использованием рептационной модели [5]. В приведенных выражениях M — масса мономерного звена, a — расстояние между соседними мономерными звеньями, N_e — среднее количество мономерных звеньев в цепи между зацеплениями, τ — микроскопическое время релаксации. Вид функции $\eta(\Phi)$ отвечает независимости кинематической вязкости от плотности.

Описание жидкокаподобного состояния полимеров в рамках модели вязкой сжимаемой жидкости корректно в случае медленных процессов: цепи при этом успевают распутываться и скользят друг относительно друга. Рассматривая малые скорости движения, будем пренебрегать инерционными членами в уравнении (4). Влияние объемной вязкости обычно существенно в случае быстрых процессов, поэтому здесь его также не будем учитывать.

дем учитывать. Усредним теперь исходную систему R_1 -соотношений по области Ω с характерным размером R_2 . Тогда вместо уравнения (3) получим

$$\frac{\partial \int_{\Omega} \Phi d\Omega}{\partial t} + \nabla \int_{\Omega} \Phi v = 0 \quad (7)$$

Введем средние по Ω значения Φ и v

$$\bar{\Phi} = \frac{\int_{\Omega} \Phi d\Omega}{\int_{\Omega} d\Omega}, \quad \tilde{v} = \frac{\int_{\Omega} v d\Omega}{\int_{\Omega} d\Omega}$$

После преобразования

$$\int_{\Omega} \Phi v d\Omega = \int_{\Omega} (\Phi - \bar{\Phi})(v - \tilde{v}) d\Omega + \bar{\Phi} \tilde{v} \int_{\Omega} d\Omega$$

получим

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial t} + \nabla(\tilde{\Phi} \tilde{v}) + \nabla(\widetilde{\delta \Phi \delta v}) = 0, \quad (8)$$

где $\delta \Phi = \Phi - \bar{\Phi}$, $\delta v = v - \tilde{v}$. Последнее слагаемое в левой части уравнения (8) описывает дисперсию дырок в системе. Аналогичный член появляется при описании движения жидкостей в пористых средах за счет различия локальных скоростей в капиллярах и средней скорости по представительному объему (объему усреднения) [6].

Прежде чем преобразовывать уравнения переноса импульса, заметим, что в рассматриваемом процессе параметром порядка является мода Φ . Это означает, что характерные масштабы ее изменения существенно больше масштабов изменения v . В адиабатическом приближении [7] величины $\nabla(\Phi v)$ и $\Phi \nabla v$ различаются на пренебрежимо малую величину и уравнение (4) можно записать в виде

$$\rho_0 \frac{\partial(v\Phi)}{\partial t} = \eta_0 \nabla^2(v\Phi) + \frac{\eta_0}{3} q \text{rad div}(v\Phi) - \nabla P. \quad (9)$$

Усредненное уравнение (9), получим

$$\begin{aligned} \rho_0 \left(\frac{\partial(\tilde{v}\tilde{\Phi})}{\partial t} + \frac{\partial(\widetilde{\delta v \delta \Phi})}{\partial t} \right) &= \eta_0 \left[\nabla^2(\tilde{v}\tilde{\Phi}) + \nabla^2(\widetilde{\delta v \delta \Phi}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} q \text{rad div}(\tilde{v}\tilde{\Phi}) + \frac{1}{3} q \text{rad div}(\widetilde{\delta v \delta \Phi}) \right] - \nabla \bar{P} \end{aligned} \quad (10)$$

В соотношениях (8) и (10), в отличие от уравнений (2)–(5) и (9), операторы ∇ , ∇^2 и т. д. – крупномасштабные дифференциальные операторы, являющиеся по отношению к масштабу R_1 разностными. При выводе соотношений (8) и (10) использована перестановочность операций усреднения и дифференцирования [6]. Для замыкания системы уравнений (8), (10) необходимо выразить величину $(\widetilde{\delta \Phi \delta v})$ через макропараметры переменные $\tilde{\Phi}$ и \tilde{v} . С этой целью запишем уравнение (8) при $\tilde{v}=0$

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial t} + \nabla(\widetilde{\delta \Phi \delta v}) = 0 \quad (11)$$

Заметим теперь, что релаксация свободного объема в системе может быть описана как диффузия в двухкомпонентной смеси «полимер – дырки».

Уравнение диффузии для бинарной смеси [8] имеет в этом случае вид

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial t} + \nabla \mathbf{I} = 0, \quad (12)$$

где

$$\mathbf{I} = -\frac{\Lambda}{k_B T} \nabla \frac{\delta F}{\delta \tilde{\Phi}} \quad (13)$$

$$\frac{F(\tilde{\Phi})}{k_B T} = F^*(\tilde{\Phi}) = F_0^*(\tilde{\Phi}) + K a^2 (\nabla \tilde{\Phi})^2, \quad F_0^* = \frac{F_0}{k_B T} \quad (14)$$

Здесь и ниже $\delta F / \delta \tilde{\Phi}$ обозначает вариационную производную функционала $\int F d\mathbf{r}$, \mathbf{I} — диффузионный поток, Λ — коэффициент Онзагера. Градиентный член учитывает вклад флуктуаций в свободную энергию (т. е. различие значений параметра порядка в разных R_1 -подобластях, принадлежащих R_2 -области); по аналогии с работой [8] имеем

$$K = \frac{1}{36 \tilde{\Phi}} + \frac{\chi}{12},$$

где первое слагаемое появляется за счет связности звеньев в цепи, а второе может быть добавлено при учете флуктуаций в системе разорванных звеньев в рамках решеточной модели (здесь не рассматривается вопрос о числе пространственных производных, которое следует удержать в функционале свободной энергии).

Использованием в уравнениях (12)–(14) знака усреднения акцентируется внимание на том, что наличие в уравнениях вариационных производных и зависимость свободной энергии от пространственных производных параметра порядка неявно предполагает выполненным переход от микромасштаба R_1 к макромасштабу R_2 . Обоснование перехода от выражения свободной энергии (2) к выражению вида (14) с позиций усреднения дано в приложении.

Сравнивая выражения (12) и (11), получаем

$$(\widetilde{\delta \Phi} \widetilde{\delta v}) = -\frac{\Lambda}{k_B T} \nabla \frac{\delta F}{\delta \tilde{\Phi}} \quad (15)$$

Коэффициент Онзагера Λ в гидродинамическом пределе не зависит от пространственных и временных частот. Тогда, аналогично работам [8, 9] имеем

$$\Lambda = \frac{D_{\phi} N \tilde{\Phi} (1 - \tilde{\Phi})}{N \tilde{\Phi} + (1 - \tilde{\Phi})},$$

где D_{ϕ} — коэффициент самодиффузии полимерных цепей. Поскольку $\tilde{\Phi} \gg N^{-1/2}$ (область применимости самосогласованного описания [5])

$$\Lambda = D_{\phi} (1 - \tilde{\Phi}), \quad D_{\phi} = \frac{a^2 N_e}{\tau} \frac{N}{N^2} \quad (16)$$

При выводе формул (16) использовано то очевидное соображение, что коэффициенты диффузии полимеров и дырок равны.

Для полного определения системы R_2 -уравнений представим макроприведение \bar{P} в виде

$$\bar{P} = \frac{\Phi^2}{a^3} \frac{\delta \left(\frac{F}{\Phi} \right)}{\delta \tilde{\Phi}} \quad (17)$$

(макроприведение определялось аналогичной формулой, в которую входили обычные производные).

Далее R_1 -уравнения использовать не будут, и величины $\tilde{\Phi}$, v и т. п. соответствуют введенным здесь величинам $\tilde{\Phi}$, v и т. д.

Для исследования неравновесных физических систем со многими, но

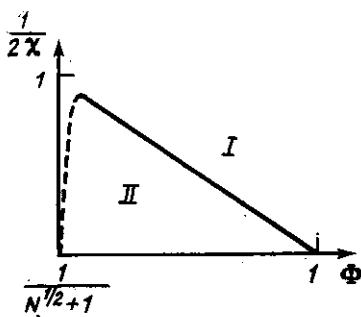


Рис. 1

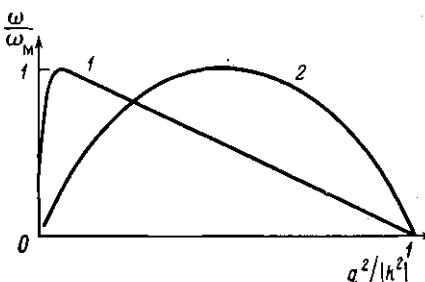


Рис. 2

Рис. 1. Вид спинодальной кривой (сплошная линия). Штриховой линией показан ход спинодали в нефизической области. I – эластомер, II – стекло

Рис. 2. Зависимость безразмерного коэффициента усиления от квадрата безразмерного волнового числа на начальной стадии процесса стеклования (1) и спинодального распада (2)

существенно различными пространственными и временными масштабами изменения, развит аппарат исключения быстрых мод – адабатическое приближение [7]. Теперь после получения системы R_2 -уравнений можно обосновать использованное выше утверждение о роли функции Φ как параметра порядка. Действительно, масштабы затухания гидродинамических мод определяются величиной $\eta_0 \sim N^3$, т. е. флуктуации скорости v скоррелированы на малых пространственных и временных интервалах. Масштаб изменения функции Φ , согласно соотношению (12), зависит от величины

$$\frac{\partial^2 F_0}{\partial \Phi^2} = \frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} - 2\chi$$

Условие

$$\frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} - 2\chi > 0$$

определяет область термодинамической устойчивости системы по отношению к флуктуациям свободного объема.

В области применимости самосогласованного описания условие устойчивости имеет вид

$$\frac{1}{2\chi} + \Phi > 1$$

Поскольку $1/\chi \sim T$, уравнение спинодали на плоскости (T, Φ) имеет вид прямой; с уменьшением свободного объема область термодинамически неустойчивых состояний сужается (рис. 1). При переходе через спинодаль время релаксации свободного объема сначала стремится к бесконечности, а затем становится отрицательным (флуктуации растут).

Для исключения гидродинамической моды применим к уравнению (10) оператор дивергенции. С использованием соотношений

$$\nabla^2 f = \text{qrad div } f - \text{rot rot } f, \text{ div rot } f = 0$$

получим

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} \eta_0 \text{div qrad div} (\Phi v) &= \rho_0 \frac{\partial (\text{div } I)}{\partial t} + \\ &+ \rho_0 \frac{\partial (\text{div} (\Phi v))}{\partial t} - \frac{4}{3} \eta_0 \text{div qrad div } I + \nabla^2 P \end{aligned} \quad (18)$$

Дифференцирование уравнения (8) по времени и подстановка в соотношение (18) приводит к уравнению

$$\frac{4}{3} \eta_0 \text{div qrad div} (\Phi v) + \rho_0 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = - \frac{4}{3} \eta_0 \text{div grad div } I + \nabla^2 P \quad (19)$$

Применим к уравнению (8) оператор Лапласа

$$\nabla^2 \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \operatorname{div} q \operatorname{rad} \operatorname{div} (\Phi v) + \operatorname{div} q \operatorname{rad} \operatorname{div} I = 0 \quad (20)$$

Подставляя соотношение (18) в уравнение (20), получим

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = \nabla^2 \left(\frac{4}{3} \eta_0 \frac{\partial \Phi}{\partial t} + P \right) \quad (21)$$

Итак, релаксация плотности (свободного объема) с учетом процессов переноса импульса описывается уравнением второго порядка по времени, причем члены, зависящие от диффузионного потока (15), в него не входят, а нелинейные эффекты определяются зависимостью P от Φ . Ниже будет рассматриваться только релаксация Φ ; в общем случае уравнение (21) должно быть дополнено соотношением для v . Уравнение (21) по своему виду похоже на акустическое уравнение с диссипацией. Как будет показано, нелинейная зависимость P от Φ и $\nabla \Phi$ приводит к существованию в системе пространственно-неоднородных структур.

Преобразуем уравнение (21) к виду

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t_1^2} = \nabla_1^2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t_1} + CP^* \right), \quad (22)$$

где

$$C = \frac{9k_B T \rho_0}{16a \eta_0^2} = \frac{9}{16} \frac{N_e^2 Ma^2}{k_B T N^6 \tau^2}$$

$$P^* = \left(\frac{k_B T}{a^3} \right)^{-1} P = \Phi \left[\frac{\partial F_0^*}{\partial \Phi} - 2K \nabla_1^2 \Phi - K_\Phi (\nabla_1 \Phi)^2 \right] - F_0^* - K (\nabla_1 \Phi)^2$$

$$t_1 = \frac{t}{C_1}, \quad r_1 = \frac{r}{a}, \quad C_1 = \frac{3\rho_0 a^2}{4\eta_0} = \frac{3a^2 M N_e^2}{4k_B T N^3 \tau}$$

$$\text{Поскольку } M \left(\frac{a}{\tau} \right)^2 \sim k_B T, \quad C_1 \sim \tau \frac{N_e^2}{N^3}, \quad C \sim \frac{N_e^4}{N^6},$$

величина C в полимерном случае является малым параметром. Рассматривая далее уравнение (22), будем записывать независимые переменные без нижнего индекса.

Исследуем динамику флюктуаций Φ в линейном приближении. Линеаризуя выражение (22) и выполняя преобразование Фурье по пространственным координатам, а преобразование Лапласа по временной координате, получим с учетом формул (14), (17) дисперсионное соотношение

$$\omega^2 + q^2 \omega + \epsilon_1 q^2 (k^2 + q^2) = 0, \quad (23)$$

где q^2 — квадрат волнового вектора,

$$k^2 = \frac{1}{2K} \left(\frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} - 2\chi \right), \quad \epsilon_1 = 2C\Phi K.$$

Из уравнения (23) следует, что

$$\omega_{1,2} = \frac{-q^2 \pm \sqrt{q^4 - \epsilon_2 q^2 (k^2 + q^2)}}{2}, \quad \epsilon_2 = 4\epsilon_1 \quad (24)$$

Исследуем сначала наиболее интересный случай $k^2 < 0$. При этом ω_1 обращается в нуль при $q^2 = 0$ и $q^2 = -k^2$, принимая в интервале $(0, -k^2)$ положительные значения. Максимальное значение ω_1 в рассматриваемом интервале достигается при

$$q_m^2 = \frac{2k^2 \epsilon_2^2 + 2|k^2| \epsilon_2^2}{4\epsilon_2 (1-\epsilon_2)},$$

так что при $C \ll 1$

$$q_m^2 = -k^2/\varepsilon_1 \sim \frac{N_e^2}{N^3} |k^2| \quad (25)$$

Таким образом, в случае полимеров максимум коэффициента усиления сильно смещен в сторону длинных волн (при $q^2 \rightarrow 0 \frac{d\omega}{d(q^2)} \rightarrow \infty$).

Величина ω_m соответствует затухающей моде; она определяет релаксацию за счет вязких сил без акустических эффектов. При малых C и $k^2 < 0$ дискриминант уравнения (24) положителен при любых q^2 , т. е. осцилляций быть не может. При $q^2 > -k^2 \omega_1 < 0$.

Подставляя формулу (25) в выражение (24), получим максимальную скорость роста флуктуаций

$$\omega_m \approx |k^2| \varepsilon_1 \quad (26)$$

Отметим, что в случае спинодального распада бинарных смесей $q_m^2 = -\frac{1}{2} k^2$, а $\omega_m \sim k^4$ [3], [8].

При $k^2 > 0$, как видно из формулы (24), флуктуации всегда затухают. Если $\varepsilon_1 \ll 1$, то для достаточно малых $q \left(q^2 < \frac{\varepsilon_2 k^2}{1-\varepsilon_2} \right)$ имеют место осцилляции с частотой, обращающейся в нуль при $q^2=0$ и $q^2 = \frac{\varepsilon_2 k^2}{1-\varepsilon}$. Максимум частоты колебаний достигается при $q^2 = \frac{\varepsilon_2 k^2}{2(1-\varepsilon_2)}$ и приближенно равен $\frac{1}{2} \varepsilon_2^{1/2} k^2$. В этом интервале изменения q^2 скорость затухания постоянна для всех мод. При $q^2 > \frac{\varepsilon_2 k^2}{1-\varepsilon_2}$ $\omega_{1,2}$ — действительные числа, и в случае больших q^2 выделяется медленная ω_1 и быстрая ω_2 мода. Скорость релаксации для $q^2 \gg \varepsilon_1 k^2$ равна

$$\omega_1 = -\varepsilon_1 (k^2 + q^2)$$

Отметим, что в случае спинодального распада бинарных смесей полимеров при $k^2 > 0$ отсутствует область значений q , в которой флуктуации затухают с осцилляциями.

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента усиления для линеаризованной задачи, нормированного на максимальное значение, от величины $q^2/|k^2|$ (кривая 1). Видно качественное подобие случаю спинодального распада бинарной смеси полимеров [3] (кривая 2). При сохранении экстремального характера зависимости ω_m от $q^2/|k^2|$ в рассматриваемом случае максимум сильно смещен в сторону длинных волн. Кроме того, для почти всех волновых чисел, соответствующих росту флуктуаций, коэффициент усиления аппроксимируется линейной зависимостью

$$\frac{\omega}{\omega_m} = 1 - \frac{q^2}{|k^2|} \quad (27)$$

или, с учетом выражения (26), $\omega = \varepsilon_1 (|k^2| - q^2)$. Следовательно, так как ε_1 мал, наблюдается значительно меньшая «выделенность» моды максимального роста, чем в случае спинодального распада полимерных смесей. Отличие коэффициента усиления флуктуаций для рассматриваемой системы от аналогичной зависимости для спинодального распада бинарных смесей связано с тем, что процесс стеклования по сравнению со спинодальным распадом контролируется не только диффузией, но более существенным образом связан с акустическими эффектами (это отмечалось И. М. Лиф-

шицем). Основное уравнение теории (22) – акустическое с неустойчивостью и наличием высших пространственных производных. Сильное (пропорциональное вязкости) смещение максимума коэффициента усиления в сторону длинных волн и вырожденность $\omega_1(q^2)$ (т. е. близость скоростей роста флуктуаций с различными q , определяемая малостью ε_1) есть проявление «полимерной» специфики задачи.

Таким образом, построенная модель предсказывает возможность формирования микроструктуры плотности, что связано с экстремальным характером зависимости коэффициента усиления (24) от квадрата волнового вектора. Выше рассмотрена лишь начальная стадия развития флуктуаций плотности. Подобие линейной стадии рассматриваемого процесса и спинодального распада дает основания ожидать сходного гидродинамического поведения и на последующих стадиях. Это означает, что по аналогии с работой [10] система будет проходить через последовательность долгоживущих пространственно неоднородных состояний, близких к неустойчивым стационарным решениям (22), на пути к полному равновесию. Соответствующие распределения плотности и задают микроструктуру стекла. Ясно, что при этом вырожденность коэффициента усиления будет приводить к сильной зависимости эволюции от начального набора мод, что согласуется с имеющимися представлениями о стеклообразном состоянии. Отметим, что такая трактовка стеклообразного состояния принципиально отлична от подхода, развитого в работах [1, 2], более того, такой подход не мог быть ранее предложен из-за отсутствия до публикации [10] работ о кинетически стабильных структурах в теории фазовых переходов и соответствующих путях прихода к термодинамическому равновесию.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Пусть область Ω , в которой находится система, разбита на подобласти Ω_l с характерным размером R_2 , а каждая из Ω_l разбита на подобласти Ω_{lj} с характерным размером R_1 .

$$\Omega = \bigcup_l \Omega_l, \quad \Omega_l = \bigcup_j \Omega_{lj}, \quad R_1 \ll R_2 \ll L$$

При переходе к континуальному пределу (осреднение на масштабах $R_1 \sim D$) число мономерных звеньев в каждой подобласти Ω_{lj} заменяется величиной $\text{mes } \Omega_{lj} / a^3$. Свободная энергия Ω -системы выражается через энергию Ω_{lj} -подсистемы следующим образом:

$$F_\Omega = \sum_{l,j} F_{\Omega_{lj}} = \frac{1}{a^3} \sum_{l,j} F_\Phi(\Phi(r_{lj})) \text{mes } \Omega_{lj} \quad (28)$$

Принципиальным является то, что влияние флуктуаций на этом этапе не должно учитываться: действительно, зависимость плотности свободной энергии от пространственных производных Φ означала бы учет неоднородностей плотности в микрообъеме Ω_{lj} еще до перехода к континуальному пределу. Поэтому F_Φ в формуле (28) определяется соотношением (2) и является функцией, а не функционалом.

Однако нас интересует выражение F_Ω через плотность, полученную в результате осреднения на масштабах $R_2 \gg R_1$. Введем

$$\tilde{\Phi} = \frac{1}{\text{mes } \Omega_l} \int_{\Omega_l} \Phi dr,$$

которая в отличие от Φ является наблюдаемой величиной. Запишем [11, 12]

$$\begin{aligned} F_\Omega &= \sum_l F_{\Omega_l} = \sum_l F_{\Omega_l}(\tilde{\Phi}) + \sum_l \int_{\Omega_l} \frac{\delta F_{\Omega_l}}{\delta \Phi} \delta \Phi(r) dr + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_l \int_{\Omega_l} \int_{\Omega_l} \frac{\delta^2 F_{\Omega_l}}{\delta \Phi^2} \delta \Phi(r_1) \delta \Phi(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (29)$$

Флуктуационные добавки в энергию каждой R_2 -подобласти обусловлены отклонениями Φ от $\tilde{\Phi}$. В выражении (29) $\delta \Phi = \Phi - \tilde{\Phi}$, $\delta F_{\Omega_l} / \delta \Phi$ – вариационные производ-

ные от функционала свободной энергии каждой подобласти. Поскольку при $\delta\Phi(\mathbf{r}) \equiv 0$ выражения (28) и (29) должны совпадать,

$$F_{\Omega_l}(\tilde{\Phi}) = F_0(\tilde{\Phi}) - \frac{\sum_i \text{mes } \Omega_{li}}{a^3} = F_0(\tilde{\Phi}) - \frac{\text{mes } \Omega_l}{a^3} \quad (30)$$

Величина $\frac{\delta F_{\Omega_l}}{\delta \Phi}(\mathbf{r}) = \text{const}$ [12], и линейный по $\delta\Phi$ член в выражении (29)

обращается в нуль, так как $\int_{\Omega_l} \delta\Phi d\mathbf{r} = 0$. Член, пропорциональный $(\delta\Phi)^2$, перепишется в виде

$$\Delta F = \frac{1}{2} k_B T \sum_l \sum_q S^{-1}(q) \delta\Phi(q) \delta\Phi(-q), \quad (31)$$

где $\delta\Phi(q)$ – фурье-компоненты флуктуации, причем вид флуктуационной добавки к свободной энергии определяется величиной пространственного масштаба R_1 . Если масштабы изменения $\delta\Phi$ определяются соотношением $qD \gg 1$, то в формуле (31) работает лишь коротковолновая часть спектра корреляционной функции S . В этом случае [4]

$$S(q) = \frac{1}{a^3} \int d\mathbf{r} \exp(iq\mathbf{r}) S(\mathbf{r}) \cong \left(\frac{q^2 a^2}{12 \tilde{\Phi}} \right)^{-1},$$

где $S(\mathbf{r}) = \langle \delta\Phi(\mathbf{r}) \delta\Phi(0) \rangle$, $\langle \dots \rangle$ обозначает статистическое усреднение, и выражение (31) записывается в виде

$$\Delta F = k_B T \sum_l \int_{\Omega_l} \frac{a^2 (\nabla(\delta\Phi))^2}{24 \tilde{\Phi}} d\mathbf{r} = k_B T \sum_l \int_{\Omega_l} \frac{a^2 (\nabla\Phi)^2}{24 \tilde{\Phi}} d\mathbf{r} = k_B T \int_{\Omega} \frac{a^2 (\nabla\tilde{\Phi})^2}{24 \tilde{\Phi}} d\mathbf{r} \quad (32)$$

Переход в выражении (32) от производных Φ к производным $\tilde{\Phi}$ предполагает достаточную малость градиента величины $\tilde{\Phi}(\mathbf{r}) - \Phi(\mathbf{r})$ по сравнению с градиентом $\tilde{\Phi}(\mathbf{r})$, что соответствует неравенству

$$\frac{A_{R_1}}{A_{R_2}} < \frac{R_1}{R_2}$$

Здесь A_{R_1} – характерное значение $\Phi(\mathbf{r}) - \tilde{\Phi}(\mathbf{r})$, A_{R_2} – характерное значение $\tilde{\Phi}(\mathbf{r})$. С учетом формул (29), (30) получаем

$$F_{\Omega} = \frac{1}{a^3} \int_{\Omega} \left[F_0(\tilde{\Phi}(\mathbf{r})) + k_B T \frac{a^2 (\nabla\tilde{\Phi})^2}{24 \tilde{\Phi}} \right] d\mathbf{r} \quad (33)$$

Выражение (33) отличается от формулы (28) тем, что вместо средней по R_1 -областям величины Φ оно зависит от средней по R_2 -областям величины $\tilde{\Phi}$.

Если масштабы изменения $\delta\Phi$ определить соотношением $qD \sim 1$, то согласно работе [4]

$$S^{-1}(q) = \frac{1}{N \tilde{\Phi}} + \frac{1}{1 - \tilde{\Phi}} - 2\chi + \frac{q^2 a^2}{18 \tilde{\Phi}} \quad (34)$$

Проведя выкладки, аналогичные предыдущему случаю, получаем

$$F_{\Omega} = \frac{1}{a^3} \int_{\Omega} \left[F_0(\tilde{\Phi}(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial \Phi^2} \Big|_{\tilde{\Phi}(\mathbf{r})} (\delta\Phi)^2 + k_B T \frac{a^2 (\nabla\tilde{\Phi})^2}{36 \tilde{\Phi}} \right] d\mathbf{r} \quad (35)$$

Пренебрегая вторым членом в выражении (35) по сравнению с первым, получим

$$F_{\Omega} = \frac{1}{a^3} \int_{\Omega} \left[F_0(\tilde{\Phi}(\mathbf{r})) + k_B T \frac{a^2 (\nabla\tilde{\Phi})^2}{36 \tilde{\Phi}} \right] d\mathbf{r} \quad (36)$$

Поясним теперь смысл приведенных выкладок. Разложение свободной энергии по степеням флуктуаций – известная процедура [11, 12]. Однако флуктуационные поправки, входящие в функционал свободной энергии и зависящие от пространственных производных, получаются при этом, исходя из пространственной однородности невозмущенного распределения параметра порядка. В данном же случае рас-

сматриваются существенно неоднородные распределения Φ . Обоснованность выражения вида (33) может быть показана путем рассмотрения флуктуаций масштаба R_1 относительно пространственно-однородных распределений Φ в подобластях масштаба R_2 . При этом применяется стандартная процедура получения флуктуационных поправок. Затем учитываем, что в различных R_2 -подобластях области Ω «пространственно-однородные» значения $\tilde{\Phi}$ различны. Рассматривая свободную энергию всей системы, получаем ее зависимость от медленно меняющейся по пространству переменной (среднему значению $\tilde{\Phi}$ в R_2 -подобластях) и от быстрых переменных (флуктуаций $\delta\tilde{\Phi}$ на масштабах R_1). Описанная процедура производится по принципу «замороженных» коэффициентов [13].

Авторы благодарны И. Я. Ерухимовичу за ценные замечания по данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lenthensser E. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 2765.
2. Das S. P., Masenko G. F., Ramaswamy S., Toner J. J. // Phys. Rev. Letters. 1984. V. 54. P. 118.
3. Митлин В. С., Маневич Л. И., Ерухимович И. Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
4. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
5. Митлин В. С., Маневич Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 409.
6. Николаевский В. Н. Механика трещиноватых и пористых сред. М., 1984. 232 с.
7. Хакен Г. Синергетика. М., 1980. С. 213.
8. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 4756.
9. Маневич Л. И., Митлин В. С., Шагинян Ш. А. // Хим. физика. 1984. № 2. С. 283.
10. Митлин В. С., Маневич Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976. С. 428.
12. Ерухимович И. Я. // Докл. на IV Всесоюз. совещц. «Математические методы для исследования полимеров и биополимеров». Пущино, 1985. 24 с.
13. Бахвалов Н. С., Панасенко Г. П. Осреднение процессов в периодических средах. М., 1984. С. 50.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13.XI.1987

GLASS TRANSITION OF POLYMERS AS A NONLINEAR RELAXATIONAL PROCESS: MAIN EQUATIONS, FLUCTUATIONS DYNAMICS

Mitlin V. S., Manevich L. I.

Summary

The hydrodynamic model of glass transition of polymer systems taking into account the possibility of the phase transition and kinetic transformations of the density distribution is proposed. The thermodynamic state of a system is described with the aid of the lattice model of the one-component compressable polymer liquid with either monomer units or holes in the lattice sites. The glass transition process is related with relaxation of the free volume and formation of corresponding heterogeneous structures. This process is essentially related with acoustic effects, therefore unlike the spinodal decay problem the related equations of mass and impulse transfer are given. The initial stage of density fluctuations development in the course of glass transition has been studied.