

УДК 541.(64+127):539.2

В. С. Митлин, Л. И. Маневич

## КИНЕТИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ И ПРОБЛЕМА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Проведено исследование ранее полученного нелинейного уравнения релаксации плотности однокомпонентной полимерной жидкости для описания стеклования полимеров. Термодинамически выгодное стационарное решение, как и для уравнения спинодального распада бинарных смесей, достигается путем перехода через последовательность перестроек неустойчивых, но кинетически стабильных структур, близких к неустойчивым стационарным решениям. Релаксация протекает как чередование таких быстрых перестроек и длительных торможений.

В работе [1] предложена нелинейная гидродинамическая модель стеклования полимерных систем. Построенное уравнение релаксации плотности

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = \nabla^2 \left( \frac{\partial \Phi}{\partial t} + Cp^* \right) \quad (1)$$

по форме сходно с уравнениями нелинейной акустики с диссипацией. В уравнении (1)  $\Phi$  — доля узлов, занятых мономерами на кубической решетке;  $p^*$  — безразмерное давление, являющееся нелинейной функцией  $\Phi$  и  $\nabla \Phi$ ;  $C$  — малый параметр;  $x$  и  $t$  — безразмерные пространственная и временная координаты. Вид  $p^*$ ,  $C$  и параметров обезразмеривания, а также прочие условные обозначения соответствуют работе [1]. Исследование процесса в линейном приближении показало, с одной стороны, наличие экстремальной зависимости коэффициента усиления флуктуаций в области термодинамической неустойчивости, а с другой — близость скоростей роста мод с существенно различными пространственными масштабами. Выявленные особенности требуют исследования неоднородных по пространству стационарных решений и изучения нелинейной динамики системы. Такое исследование и выполнено в настоящей работе.

Для не зависящих от времени решений уравнения (1) имеем

$$\nabla^2 p^* = 0$$

В дальнейшем будем рассматривать случай одной пространственной переменной. Если рассматривается задача с периодическими граничными условиями, то

$$\frac{d}{dx} \left( \Phi^2 \frac{\delta(F^*/\Phi)}{\delta \Phi} \right) = 0$$

Тогда

$$\Phi^2 \frac{\delta(F^*/\Phi)}{\delta \Phi} = -C_2 \quad (2)$$

Поскольку

$$\frac{F^*}{\Phi} = \frac{F_0^*}{\Phi} + \frac{K}{\Phi} \left( \frac{d\Phi}{dx} \right)^2, \quad K = \frac{1+3\chi\Phi}{36\Phi},$$

соотношение (2) преобразуется к виду

$$\frac{\partial(F_0^*/\Phi)}{\partial \Phi} - \frac{2K}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{dx^2} - \frac{\partial(K/\Phi)}{\partial \Phi} \left( \frac{d\Phi}{dx} \right)^2 = -\frac{C_2}{\Phi^2}$$

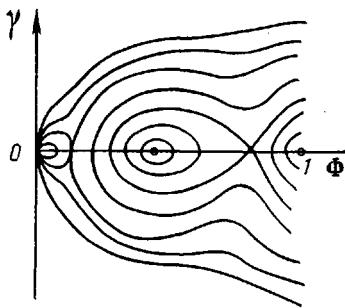


Рис. 1. Фазовый портрет стационарной задачи

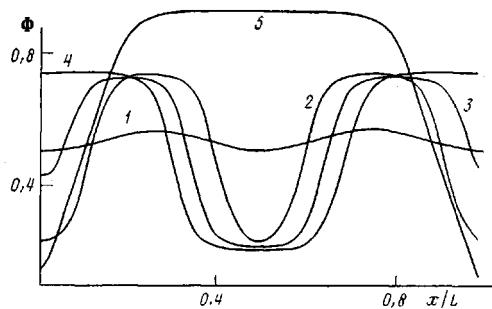


Рис. 2. Рассчитанные профили  $\Phi$  в моменты времени  $t=0$  (1), 60 (2), 8430 (3), 8600 при  $\Phi_0=0,50$  (4) и 1800 при  $\Phi_0=0,73$  (5)

После интегрирования по  $\Phi$  получим

$$F_0^* - K\gamma^2 = h\Phi + C_2, \quad \gamma = d\Phi/dx \quad (3)$$

При помощи интеграла (3) стационарные структуры могут быть исследованы так же, как в работе [2]. Особые точки определяются уравнением

$$\frac{\Phi}{K} (F_0^* - C_2 - \mu_0 \cdot \Phi) = 0, \quad \mu_0 = \frac{\partial F_0^*}{\partial \Phi}$$

Отсюда имеем

$$\Phi = 0, \quad \gamma = 0$$

$$F_0^* - C_2 = \Phi \frac{\partial (F_0^* - C_2)}{\partial \Phi}, \quad \gamma = 0 \quad (4)$$

Если  $\chi > \chi_{kp}$  (где  $\chi_{kp} = \frac{1}{2} (N^{-\frac{1}{2}} + 1)^2$ ), то функция  $F_0^*(\Phi)$  имеет две точки перегиба. Из геометрических соображений ясно, что в этом случае уравнение (4) имеет три корня, причем средний по величине соответствует периодическим решениям, больший и меньший — седловым точкам. Вид фазовой плоскости приведен на рис. 1.

Пространственно-периодические решения существуют в области, ограниченной сепаратрисой, и их периоды увеличиваются по мере приближения к сепаратрисе. Минимальный период определяется из линеаризованной стационарной задачи

$$T_{min} = \frac{4\pi K}{2\chi - \frac{1}{1-\Phi} - \frac{1}{N\Phi}}$$

и стремится к бесконечности при приближении системы к спинодали. Как отмечено в работе [2], наличие особенности при  $\Phi=0$  связано с неприменимостью разложения свободной энергии в области весьма малых концентраций. Учет нелокальности конфигурационной энтропии в полимерах приводит к тому, что фазовые кривые уже не входят в начало координат; тогда предельные решения соответствуют структурам, локализованным на конечном пространственном интервале или полупространстве.

В зависимости от параметров задачи сепаратриса, ограничивающая область периодических решений, может входить и в левую седловую точку на рис. 1. При  $\chi < \chi_{kp}$  единственным стационарным решением задачи с периодическими условиями будет постоянное решение.

Из вида интеграла (3) следует, что общее решение стационарной задачи (1) совпадает с решением задачи для уравнения

$$\nabla \frac{\delta F^*}{\delta \Phi} = 0 \quad (5)$$

Заметим теперь, что в нестационарной задаче (1) с периодическими граничными условиями среднее по области решения значение  $\Phi$  постоянно: если это не так, то из уравнения (1) следует линейное возрастание среднего значения  $\Phi$  во времени. Задача (5) соответствует вариационной задаче отыскания экстремума функционала

$$I = \int (F^* - C_2 \Phi) dx$$

на отрезке  $[0, L]$  с периодическими граничными условиями на функцию  $\Phi$  и с дополнительным условием

$$\int \Phi dx = \text{const}$$

Как показано в работе [3], такая вариационная задача имеет не более одного устойчивого решения, причем это решение периода  $L$ , которое, очевидно, соответствует термодинамически выгодному состоянию.

Утверждение об устойчивости на  $[0, L]$  стационарного решения периода  $L$  существенным образом связано с классом рассматриваемых вариаций функционала  $I \left( \int \delta \Phi dx = 0 \right)$ . При отсутствии такого сужения класса вариаций все экстремали функционала типа Гинзбурга – Ландау (в случае одной пространственной переменной) не являются его точками минимума [4, 5]. Ограничение на вариации при поиске решений стационарной задачи – следствие дивергентного характера правой части нестационарного уравнения (1), описывающего нелинейный релаксационный процесс. Этот процесс состоит в эволюции распределения плотности от формирующегося на начальной (линейной) стадии к равновесному, т. е. термодинамически выгодному.

Отмеченная выше аналогия со спинодальным распадом бинарных смесей позволяет рассчитывать на наблюдение в рассматриваемом случае обнаруженных в работах [2, 6, 7] качественных закономерностей нелинейной релаксации. Основная из этих закономерностей состоит в формировании кинетически стабильных структур с большими временами жизни и последовательной перестройке таких структур.

Проиллюстрируем одну из стадий нелинейного релаксационного процесса результатами численного решения уравнения (1) методом Рунге – Кутта (после предварительной дискретизации по пространственной переменной). На границе отрезка  $[0, L]$  задавались условия периодичности. Начальное условие соответствовало периодическому распределению плотности

$$\Phi(x, t) = \Phi_0 + 2A_1 \sin^2 \frac{\pi x n}{L} + A_2 \frac{x}{L}$$

Численные значения параметров:  $\chi=3$ ,  $L=40\Delta x$ ,  $n=1$ ,  $N=2$ ,  $C=0,009$ ,  $\Phi_0=0,73$ ,  $A_1=0,02$ ,  $A_2=0$ ; шаг разностной сетки  $\Delta x=0,06q_{\max}^{-1}$ , где  $q_{\max}$  отвечает максимуму скорости роста флуктуаций [1]. При этих значениях параметров пространственно однородное решение  $\Phi=0,75$  неустойчиво.

На рис. 2 показан стационарный профиль  $\Phi$  (кривая 5). В ходе расчета максимальное и минимальное значения  $\Phi$  изменялись монотонно. Формирующаяся на больших временах ( $t \approx 1600$ ) структура может быть интерпретирована как микроструктура стекла. Видно, что она сильно отличается от синусоидальной и характеризуется почти постоянным значением  $\Phi$  на большей части периода и резким изменением  $\Phi$  в узкой зоне. Кроме профиля плотности рассчитывалось среднее значение свободной энергии системы (на узел решетки)

$$\langle F^* \rangle = \int F^* dx / L$$

и среднее значение  $\langle F_i^* \rangle$  той части свободной энергии, которая зависит от  $\nabla \Phi$  и может быть интерпретирована как энергия переходных слоев между областями повышенной и пониженной плотности.

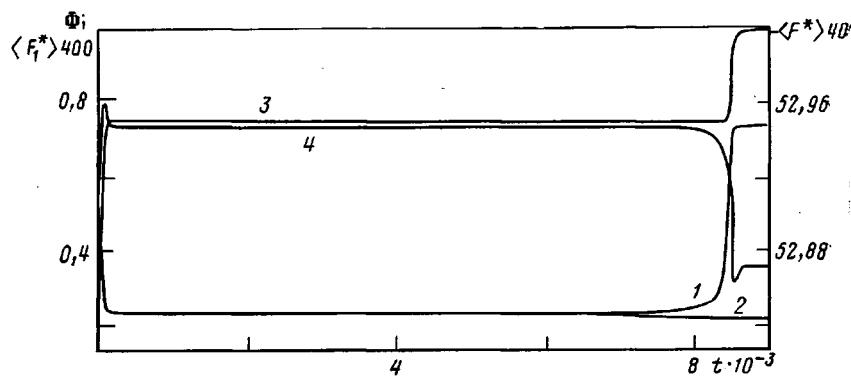


Рис. 3. Зависимости  $\Phi(0, t)$  (1),  $\Phi(L/2, t)$  (2),  $\langle F^* \rangle$  (3),  $\langle F_1^* \rangle$  (4) от времени

Оказывается, что свободная энергия системы монотонно убывает, а поверхностная — монотонно возрастает в процессе эволюции плотности. Это связано с тем, что минимальное волновое число в данном случае превышает  $q_{\max}$ , мода с наибольшим коэффициентом усиления имеет максимальную возможную длину волны, и пространственные структуры периода  $L/n$ ,  $n > 1$  не формируются. Но при увеличении допускаемого интервала периодичности, как и в случае спинодального распада, должна наблюдаться трансформация структуры с последовательным возрастанием длины. Каждая из промежуточных структур имеет очень большое время жизни (по сравнению со временем формирования структуры), т. е. является кинетически стабильной [6, 7]. Такие неравновесные, но кинетически стабильные распределения плотности и характерны для стеклообразного состояния.

На рис. 2 и 3 приведены результаты расчетов релаксации при следующих значениях параметров:  $\chi=2,2$ ,  $N=1$ ,  $L=40\Delta x$ ,  $n=2$ ,  $\Phi_0=0,5$ ,  $\Delta x=-0,5q_{\max}^{-1}$ ,  $C=0,9$ ,  $A_1=0,03$ ,  $A_2=0,01$ . Пространственно однородное решение  $\Phi=0,535$  неустойчиво. «Двугорбый» начальный профиль (рис. 2, кривая 1) задан, чтобы инициировать рост наиболее быстрой моды. Задание небольшой асимметрии начального распределения ( $A_2 \neq 0$ ) обеспечивает дальнейшую релаксацию системы после окончания стадии экспоненциального роста флуктуаций и формирования «двугорбого» профиля (рис. 2, кривая 2), близкого к периодическому стационарному решению (при  $L=20\Delta x$  процесс на этом заканчивается).

Стадия экспоненциального роста продолжается, как видно из рис. 3, 40–50 единиц времени. Структура, сформировавшаяся при этом, «живет» необычайно долго. Процесс резко замедляется. Релаксация, конечно, идет, но по сравнению с начальной стадией процесса в течение последующих 6000 единиц времени она замедлена в  $\sim 10^3$  раз. С момента времени  $t \approx 6000$  до  $t=8200$  значение  $\Phi(0, t)$  увеличивается на 0,02. Затем процесс резко ускоряется. Переход от «двугорбого» профиля к наиболее термодинамически выгодному «одногорбому» (рис. 2, кривая 4) происходит за  $\sim 60$  единиц времени. На этом процесс заканчивается.

Средняя свободная энергия системы  $\langle F^* \rangle$  в расчете на узел (рис. 3, кривая 3) убывает во времени неравномерно. Она практически постоянна (до пятой значащей цифры включительно) с момента времени  $t=50$  до 8400. Далее происходит быстрое изменение  $\langle F^* \rangle$  до минимального значения. Величина  $\langle F_1^* \rangle$ , соответствующая дополнительно сосредоточенной в поверхностных слоях энергии, возрастает на линейной стадии процесса, а на интервале постоянства  $\langle F^* \rangle$  она уменьшается, начиная примерно с  $t=7500$  (рис. 3, кривая 4). Это означает, что в течение времени жизни кинетически стабильного состояния происходит перекачка энергии из поверхностных слоев внутрь микрофаз (величина  $F_1^*$  может быть интерпретирована как часть свободной энергии, приходящаяся на объемные фазы). В конце перехода к наиболее термодинамически выгодному профилю уменьшение  $\langle F_1^* \rangle$  сменяется возрастанием ( $t=8500$ ). Все эти закономер-

ности аналогичны обнаруженным при исследовании уравнения спинодального распада [1, 6, 7].

Предельно допустимый шаг по времени в расчетах определялся как  $\Delta t = A_3(\Delta x)^2$ , где  $A_3$  в первом расчете выбиралась равной 0,05, во втором 0,5. Расчеты первого рассмотренного варианта заняли 20 ч машинного времени ЭВМ ЕС-1055М, второго – 6 ч. Однако медленная стадия в первом случае отсутствовала, выход на стационарный профиль происходил за времена порядка времени экспоненциального роста флуктуаций. Соответствующая стадия во втором случае заняла всего 2 мин машинного времени. Это свидетельствует о том, что уменьшение параметра  $C$  и соответственно увеличение степени полимеризации резко увеличивает времена протекания процесса и времени счета. Можно ожидать, что для реальных значений  $L$  и  $N$  полное время релаксации окажется макроскопическим.

Таким образом, процесс перехода полимеров из жидкоподобного в стеклообразное состояние может быть описан как распад неустойчивого пространственно однородного распределения плотности и формирование кинетически стабильной микроструктуры. В реальной физической системе число перестроек  $n \approx L q_{\max}$ , укрупнение размера микроструктур происходит следующим образом:

$$q_{\max}^{-1} \sim L_n = \frac{L}{n} \rightarrow L_{n-1} = \frac{L}{n-1} \rightarrow L_{n-2} = \frac{L}{n-2} \rightarrow \dots \rightarrow L_1 = L \quad [6, 1].$$

Величина  $n$  для реальных систем дает основание рассчитывать на чрезвычайно большие времена протекания процесса перехода к термодинамическому равновесию.

Выявленная аналогия процесса стеклования со спинодальным распадом подлежит дальнейшему изучению и уточнению. Прежде всего необходимо рассчитать характерные времена перестройки кинетически стабильных структур. Специфика рассматриваемой проблемы состоит в том, что в силу конкретного вида коэффициента усиления на ранней стадии процесса [1] в широкой области волновых чисел многие моды растут с близкими скоростями. Это приводит к более раннему «включению» нелинейности, чем в случае спинодального распада. С другой стороны, именно близость к вырожденной ситуации позволяет объяснить экспериментально наблюдаемый гетерогенный характер распределения плотности.

Приведенные выше расчеты относились к случаю одной пространственной переменной. В многомерном случае ситуация значительно усложняется. Для задачи с периодическими граничными условиями в  $m$ -мерном параллелепипеде, заданном вектором размеров  $L = (L_1, \dots, L_m)$ , могут быть сформулированы условия, выделяющие в пространстве размеров области, для каждой из которых на стадии экспоненциального роста флуктуаций существует своя, приводящая к кинетически стабильной структуре, мода максимального роста с вполне определенным  $\mathbf{q}$ . Поверхности бифуркации кинетически стабильных структур при изменении размеров параллелепипеда по аналогии с работой [2] определяются для каждого размера  $i$  соотношениями для скоростей роста мод  $\omega_i$  [1] с близкими  $\mathbf{q}$

$$\omega_i(\mathbf{q}^2) = \omega_i(\mathbf{q}_i^2) \quad (6)$$

$$\omega_i(\mathbf{q}_i^2) \geq \omega_i(\mathbf{q}_j^2), \quad j=1, \dots, m, \quad (7)$$

где  $\mathbf{q} = (2\pi n_1/L_1, \dots, 2\pi n_m/L_m)$ ;  $\mathbf{q}_j$  отличается от  $\mathbf{q}$  своей  $j$ -й компонентой, равной  $[2\pi(n_j+1)]/L_j$ . При невыполнении для некоторого  $j$  неравенства (7) вектор  $\mathbf{q}_j$  соответствует большей скорости роста, чем  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}_i$ . Условия (6) и (7) являются общими для задач с немонотонной зависимостью коэффициента усиления флуктуаций от  $q^2$ . Они определяют для каждого размера  $i$  бифуркационные поверхности, каждая из которых занумерована  $m$  натуральными числами  $n_1, \dots, n_m$ . Для кинетики уравнения спинодального распада эти поверхности являются кусками  $m$ -мерных псевдоэллипсоидов [2]. Рассмотрение условий (6), (7) показывает, что небольшое изменение вектора размеров может приводить к тому, что кинетически ста-

бильная структура имеет качественно другой вид (например, при  $m=3$  вместо сферической можем получить слоистую или цилиндрическую структуру). Это означает, что перевод реальной физической системы в термодинамически неустойчивое состояние приведет к формированию системы жидкокапельных (пониженной плотности) и твердокапельных (повышенной плотности) кластеров. Из-за хаотичности начального распределения  $\Phi$  рассмотренные выше параллелепипеды с искаженными границами будут случайным образом примыкать друг к другу, и формирующиеся кластеры будут обрываться и иметь, вообще говоря, конечный размер. Это согласуется с представлениями работы [8] о характере перехода из жидкокапельного состояния в стеклообразное.

Построенная теория является простейшей и не учитывает эффектов переориентации звеньев полимерной цепи. Это означает малость энергий перехода цепей из *транс*- в *гош*-конформацию по сравнению с энергией ван-дер-ваальса притяжения звеньев (модели гибкоцепных полимеров). Учет ориентационной моды требует уточнения теории и добавления в уравнения еще одного определяющего параметра, например доли *транс*-конформаций. Более общая постановка может позволить также дать микроскопическое описание формирования аморфно-кристаллической структуры.

Феномен кинетически стабильных структур, близких к стационарным состояниям, наблюдался для консервативного уравнения спинодального распада и для выведенного в настоящей работе консервативного уравнения релаксации свободного объема (отметим также более сложную неконсервативную систему двух связанных нелинейных уравнений термодиффузии, при численном решении которой наблюдали сходные явления [9]). Такие структуры отличаются по своей природе от диссипативных структур [10], и их изучение имеет общетеоретический интерес.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митлин В. С., Маневич Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5.
2. Митлин В. С., Маневич Л. И., Ерухимович И. Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
3. Гивенталь А. Б. // Теорет. и мат. физика. 1988. Т. 76. № 3. С. 462.
4. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М., 1981. 298 с.
5. Белинцев Б. И. // Успехи физ. наук. 1983. Т. 141. № 1. С. 55.
6. Митлин В. С., Маневич Л. И. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 63.
7. Митлин В. С., Маневич Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9.
8. Grest G. S., Cohen M. N. // Advances Chem. Phys. 1981. V. 48. P. 455.
9. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Морозов Ю. Ю. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 9. С. 378.
10. Хакен Г. Синергетика. М., 1980. С. 271.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3.02.88

V. S. Mitlin, L. I. Manovich

#### KINETICALLY STABLE STRUCTURES AND THE PROBLEM OF GLASS TRANSITION IN POLYMERS

#### Summary

Earlier derived nonlinear equation of density relaxation in the one-component polymer liquid has been studied to describe the glass transition in polymers. The thermodynamically advantageous stationary solution alike the equation of the spinodal decay of binary mixtures is attained by transition through the sequence of rearrangements of unstable, but kinetically stable structures close to unstable stationary solutions. Relaxation proceeds as an alternation of such fast rearrangements and long retardations.