

УДК 541.64:536.7

ДИНАМИКА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ КРИТИЧЕСКОГО СОСТАВА. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ¹

© 1994 г. А. И. Долинный

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 23.08.93 г.

На основе нелинейного уравнения Кана-Хилларда с подвижностью, зависящей от концентрации компонентов, проведено моделирование на простой квадратной решетке динамики фазового разделения в смеси полимеров критического состава. Для разных значений параметра Флори-Хаггинса χ получены данные об изменении в процессе спинодального распада средних размеров элементов фазовой структуры, площади межфазной поверхности, толщины межфазного слоя и структурного фактора. Результаты моделирования позволяют выделить четыре стадии процесса – раннюю, промежуточную, переходную и финальную, каждая из которых имеет свои кинетические особенности. Показано, что для временного интервала, отвечающего промежуточной стадии, рост средних размеров элементов фазовой структуры не может быть представлен универсальной зависимостью в исследованном диапазоне значений χ ; начиная с переходной стадии процесса, изменения во времени средних размеров фазовых частиц и площади межфазной поверхности описываются одинаковыми степенными законами; толщина межфазного слоя достигает равновесной величины на переходной стадии процесса; несмотря на то, что достижение каждой из образующихся фаз равновесных концентраций (определенным уравнением Флори-Хаггинса) существенно замедляется из-за присутствия концентрационной зависимости подвижности в уравнении Кана-Хилларда, скейлинговая функция становится универсальной (что гарантирует выполнение закона динамического скейлинга) на финальной стадии процесса, когда средние размеры фазовых частиц значительно превышают толщину межфазного слоя.

Самоорганизация в системах, находящихся далеко от равновесия, представляет одну из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния вещества. Она имеет большое практическое значение, и интерес к ней остается неизменным, несмотря на значительные усилия, предпринятые для ее решения. В последнее время важное место в рассмотрении этой проблемы занимают исследования кинетики фазового разделения в полимерных системах. С одной стороны, практическая важность этих исследований обусловлена стремлением управлять структурой и соответственно свойствами огромного числа многокомпонентных полимерных материалов. В настоящее время развиваются специальные технологии (называемые композиционным охлаждением) получения полимерных сплавов с двухфазной структурой. С другой стороны, полимерные системы, в особенности смеси полимеров, представляют весьма привлекательный класс систем для изучения динамики фазового разделения. Это обусловлено рядом причин. Одна из них заключается в том, что вследствие силь-

ной перепутанности макромолекул характеристические времена релаксации в полимерных смесях оказываются на много порядков выше времен релаксации, свойственных обычным жидкостям. В таких системах кинетика фазового разделения может быть изучена, начиная с самых ранних стадий, для широкого диапазона составов, поскольку медленность протекания процессов перестройки макромолекул позволяет перевести полимерные смеси в состояния, отвечающие различным точкам фазовой диаграммы, практически без изменений за время, требуемое для изменения температуры.

В настоящее время в литературе широко обсуждается экспериментальный результат, полученный Вилциусом и Бейтисом [1, 2] при исследовании динамики фазового разделения в смеси изотопов ПБ с очень узким ММР. Они установили, что на определенной стадии распада смеси критического состава на фазы поведение системы оказывается неуниверсальным и зависит от глубины охлаждения. Отличительной чертой этой (названной промежуточной) стадии является зависимость от температуры показателя степени, характеризующего изменение среднего размера элементов фазовой структуры во времени.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5466).

Исследованию влияния температуры на кинетику фазового перехода в объемной смеси гибкоцепных полимеров критической концентрации и посвящена настоящая работа.

МОДЕЛЬ

Недавние результаты по моделированию динамики фазового разделения [3 - 8] свидетельствуют о том, что эволюция в различных лабильных системах с самых ранних и до поздних стадий может быть описана при помощи нелинейного уравнения Кана-Хилларда-Кука (КХК) [9, 10], которое не связано с молекулярными деталями системы, но включает такие макроскопические характеристики, как коэффициент взаимодиффузии, межфазная и свободная энергии. Особый интерес представляет использование этого среднеполевого по своему характеру уравнения для модельных расчетов динамики фазового разделения в смесях полимеров, так как в последнее время показано [11 - 13], что теория среднего поля корректно описывает поведение таких сложных систем, за исключением узкого интервала температур вблизи критической. Для смеси полимеров, состоящей из компонентов А и В, уравнение КХК, представляющее изменение состава смеси в точке пространства \mathbf{r} в момент времени t , принимает вид [5 - 8]

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \operatorname{div} \left\{ M \operatorname{grad} \left[\frac{1}{k_B T} \frac{\delta F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{\delta \phi} \right] \right\} + \xi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

$$\frac{F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{k_B T} = a^{-3} \int d\mathbf{r} \left[f(\phi) + \frac{a^2}{36\phi(1-\phi)} (\nabla\phi)^2 \right], \quad (2)$$

$$f(\phi) = N_A^{-1} \phi \ln \phi + N_B^{-1} (1-\phi) \ln(1-\phi) + \chi \phi (1-\phi), \quad (3)$$

где N_A, N_B – число сегментов в макромолекулах; ϕ – концентрация компонента А; a – размер сегментов полимерной цепи (полагаем одинаковым для макромолекул различного вида и принимаем в дальнейшем $a = 1$); χ – параметр Флори-Хаггинаса, описывающий парные взаимодействия между сегментами полимерных цепей; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; $\xi(\mathbf{r}, t)$ – случайная сила (термический шум, удовлетворяющий флуктуационно-диссипативной теореме [14]); M – подвижность. Считаем, что подвижность зависит от концентрации и может быть представлена соотношением

$$M = M_0 \phi (1 - \phi). \quad (4)$$

Уравнения (1) - (3) послужили основой для построения аналитической теории, описывающей ранние стадии спинодального распада в смесях

полимеров, для которых процесс может рассматриваться как слабо нелинейный. Линеаризуя уравнения (1) - (4) для небольших отклонений ($\delta\phi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}, t) - \phi_0$) концентрации компонента А от среднего значения ϕ_0 , авторы работ [13, 15, 16] находят (в пренебрежении термическими шумами), что решение линеаризованного уравнения представляет собой суперпозицию концентрационных волн с фактором усиления $R(\mathbf{q})$:

$$\delta\phi(\mathbf{r}, t) = \left(\sum_{\mathbf{q}} [A(\mathbf{q}) \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}) + B(\mathbf{q}) \sin(\mathbf{q}\mathbf{r})] \right) e^{R(\mathbf{q})t}, \quad (5)$$

$$R(\mathbf{q}) = -M_0 \phi_0 (1 - \phi_0) q^2 \left[\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} - \frac{q^2}{18\phi_0 (1 - \phi_0)} \right], \quad (6)$$

где \mathbf{q} – волновой вектор, $A(\mathbf{q}), B(\mathbf{q})$ – коэффициенты. Согласно формулам (5) и (6), в лабильной области все флуктуации, концентрационные волны, с волновым числом $q < q_c^0$ (для которых $R(\mathbf{q}) > 0$) самопроизвольно усиливаются и экспоненциально растут. При этом появляется (определенный глубиной охлаждения) оптимальный размер флуктуаций q_M^0 с максимальной скоростью роста

$$(q_M^0)^2 = (q_c^0)^2 / 2 = 9 [2\chi\phi_0 (1 - \phi_0) - N_A^{-1} (1 - \phi_0) - N_B^{-1} \phi_0]. \quad (7)$$

Для симметричной полимерной смеси ($N_A = N_B = N$) критического состава ($\phi_c = 0.5$) из формул (6), (7) находим размер наиболее быстро растущих флуктуаций q_M^0 и эффективный коэффициент взаимодиффузии D_{app} – макроскопические характеристики, которые могут быть непосредственно определены при экспериментальном исследовании ранних стадий фазового разделения лабильных полимерных систем:

$$(q_M^0)^2 = 9(\chi - \chi_c)/2,$$

$$D_{app} = R(\mathbf{q})/q^2 \Big|_{q^2=0} = M_0(\chi - \chi_c)/2$$

($\chi_c = 2/N$ – критическое значение параметра χ).

Присутствие нелинейных членов в уравнениях (1) - (4) ограничивает экспоненциальный рост флуктуаций на более поздних стадиях процесса и обеспечивает возможность для взаимодействия между возникающими фрагментами фазовой структуры и их коалесценции. Тем самым решения уравнения КХК представляют последовательность изменений фазовой структуры с постепенным укрупнением ее элементов.

Пренебрежение термическим шумом в уравнении (1) оправдано, когда производимый им эффект мал по сравнению с эффектом диффузионного потока. Вопрос о влиянии термических шумов специально изучался в работе [17], авторы

которой пришли к заключению, что уже при небольшой степени "переохлаждения" (которая для системы ПС-поливинилметиловый эфир (ПВМЭ) составляет всего лишь 0.44°C) начальные стадии распада лабильной полимерной смеси на фазы хорошо описывается уравнением (5). Это свидетельствует о том, что влияние термического шума на фазовое разделение полимерных смесей незначительно даже вблизи критической температуры и становится еще меньше по мере удаления от нее.

Изложенное выше дает основания для того, чтобы моделировать процесс распада полимерной смеси на фазы, используя уравнения (1) - (4) без учета термического шума. (В литературе такой вариант (1) называют уравнением Кана-Хилларда (КХ).) Уравнения (1) - (4) после некоторых преобразований аппроксимировали конечными разностями, выбирая в качестве новых переменных $x = \Gamma(\chi - \chi_c)^{1/2}$ и $\tau = M_0(\chi - \chi_c)^{1/2}t$, и решали с периодическими граничными условиями на простой квадратной решетке в области $L \times L$ с размером $L = 50$. В расчетах принимали, что смесь состоит из макромолекул длиной $N_A = N_B = N = 1000$ и имеет критический состав ($\phi_c = 0.5$). Для численного интегрирования уравнений (1) - (4) применяли метод продольно-поперечной прогонки [18], которому отвечает следующая разностная схема:

$$\frac{\Phi_{i,j}^{n+1/2} - \Phi_{i,j}^n}{\Delta\tau/2} = H_x^* \Phi_{i,j}^{n+1/2} + H_y^* \Phi_{i,j}^n, \quad (8a)$$

$$\frac{\Phi_{i,j}^{n+1} - \Phi_{i,j}^{n+1/2}}{\Delta\tau/2} = H_x^* \Phi_{i,j}^{n+1/2} + H_y^* \Phi_{i,j}^{n+1}. \quad (8b)$$

Операторы H_z^* являются дискретным аналогом операторов H_z ($z = x, y$)

$$\begin{aligned} H_z \Phi &= \frac{\chi_c}{2(\chi - \chi_c)} \nabla_z^2 \Phi - \frac{2\chi}{\chi - \chi_c} \nabla_z [\Phi(1 - \Phi) \nabla_z \Phi] + \\ &+ \nabla_z \left[\frac{1 - 2\Phi}{18\Phi(1 - \Phi)} (\nabla^2 \Phi) \nabla_z \Phi \right] - \frac{1}{18} \nabla_z^2 (\nabla^2 \Phi) - \\ &- \nabla_z \left[\frac{(1 - \Phi)^3 + \Phi^3}{18\Phi^2(1 - \Phi)^2} (\nabla \Phi)^2 \nabla_z \Phi \right] + \\ &+ \nabla_z \left[\frac{1 - 2\Phi}{36\Phi(1 - \Phi)} \nabla_z [(\nabla \Phi)^2] \right]. \end{aligned} \quad (8b)$$

Согласно уравнениям (8), переход от n -го временного слоя к $(n + 1)$ -му осуществляется за два (дробных) шага, на каждом из которых производится интегрирование с использованием в направлениях x и y попеременно явной и неявной схем. Для неявной схемы итерации выполнялись до тех пор, пока не удовлетворялось условие

$$\sum_{i,j} |\Phi_{i,j}^k(m+1) - \Phi_{i,j}^k(m)| < 10^{-3} \text{ между двумя последовательными итерациями}$$

довательными итерациями ($m + 1$) и (m) в уравнениях (8a), (8b) ($k = n + 1/2, n + 1$); при этом максимальное число итераций ограничивали шестью. Шаги по времени и по пространственным переменным составляли соответственно $\Delta t = 0.1$ и $\Delta x = 1$. Решения схемы (8), обеспечивающей второй порядок точности по пространственным переменным, получены для значений параметра Флори-Хаггинса, которые соответствуют приведенным температурам $(\chi - \chi_c)/\chi_c = 0.01 - 0.50$.

Поскольку мы пренебрегаем термическим шумом, необходимо выбрать начальное распределение концентрации в полимерной смеси, с которого собственно и начинается рост "фазовых" флуктуаций. Будем предполагать, что в момент времени $\tau = 0$ флуктуации в лабильной системе критического состава при температуре T_f соответствуют флуктуациям, которые существуют в стабильной системе при температуре T_i , симметричной T_f относительно критической температуры T_c (т.е. $T_i - T_c = T_c - T_f$). Тогда, используя выражение для амплитуды равновесных флуктуаций [14] применительно к объему $V = r^d$ с размером $r = \Delta x(\chi - \chi_c)^{-1/2}$, находим

$$\langle \delta\Phi(0)^2 \rangle = \frac{1}{V(\partial^2 f / \partial \Phi^2)} \sim |\chi_c - \chi|^{d/2 - 1}.$$

Вопрос о том, как результаты моделирования процесса фазового разделения зависят от начальной амплитуды флуктуаций, специально изучался нами и будет обсужден в отдельной публикации. В настоящей работе принимаем, что в момент времени $\tau = 0$ флуктуации равномерно распределены вокруг средней концентрации Φ_c с амплитудой $|\chi_c - \chi|^{1/4}$, как в объемной системе. Пространственное распределение флуктуаций на решетке задавалось набором случайных чисел. Все рассчитываемые величины усреднялись по 20 реализациям, каждой из которых соответствовало начальное состояние со своим набором случайных чисел.

Для представления теоретических и экспериментальных результатов по фазовому разделению в разнообразных системах широко применяется введенная в работах [19 - 21] нормировка величин q и t : $Q = q/q_M^0$, $\tau_{exp} = D_{app}(q_M^0)^2 t$. Отметим, что рассматриваемые в модели время τ и значения волнового вектора Q соответствуют с точностью до постоянных множителей этой нормировке.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В настоящее время исследования кинетики фазового разделения в разнообразных системах проводятся с применением методов, которые можно подразделить на две группы. Первую группу составляют методы, основанные на микроскопии и позволяющие визуализировать возникающие фазовые структуры. Это дает возможность получать

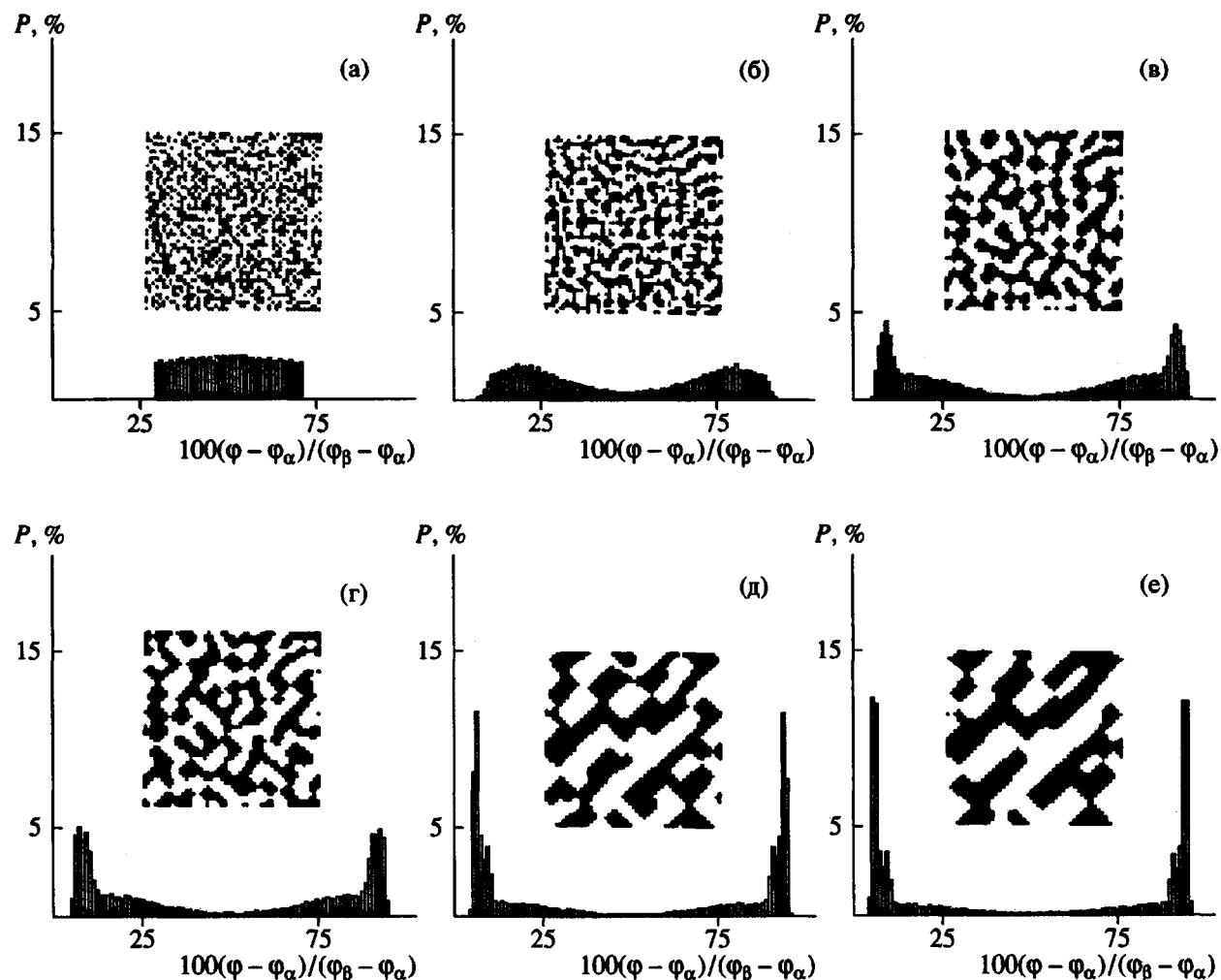


Рис. 1. Гистограммы распределения концентрации и пространственное распределение концентрации на квадратной решетке размерами 50×50 (вставки) при спинодальном распаде полимерной смеси критического состава в моменты времени $t = 0$ (а), 10 (б), 50 (в), 100 (г), 500 (д), 1000 (е). Темным обозначены ячейки решетки, концентрация компонента А в которых превышает среднюю концентрацию в системе. $\chi = 0.00250$. Φ_β и Φ_α — концентрации в равновесных фазах, определяемые по формуле (3).

информацию о морфологии системы, о среднем размере частиц выделяющейся фазы и о распределении частиц по размерам на различных стадиях процесса фазового разделения. Следует отметить, что информация, получаемая с помощью указанных методов, характеризует процесс, протекающий в достаточно тонком слое системы.

Если представить результаты расчетов распределения концентрации $\phi(x, t)$ в рассматриваемой области квадратной решетки, выделив ячейки, концентрация в которых превышает среднюю в системе, то появится возможность следить за тем, как меняется концентрация в той или иной ячейке решетки при спинодальном распаде (вставки на рис. 1), аналогично тому, если бы мы наблюдали за протекающим процессом в микроскоп. Картина, соответствующая начальному состоянию системы, приведена на рис. 1а вместе с гистограммой распределения концентрации на решетке. Начи-

нается процесс с равномерного распределения. Довольно быстро распределение концентрации в системе становится бимодальным (рис. 1б): при этом частицы формирующихся фаз располагаются очень близко друг от друга. Это облегчает как коалесценцию, так и срастание частиц, в результате чего возникает взаимосвязанная структура (рис. 1в, 1г). Гистограммы показывают, что на данных этапах спинодального распада концентрации в каждой из фаз все более удаляются от средней и приближаются к концентрациям в равновесных фазах (Φ_α , Φ_β). Со временем перестраивается и переколированная структура: происходит разрыв отдельных связей, укрупнение ее фрагментов, но с сохранением частичной взаимосвязанности (рис. 1д, 1е). На этих стадиях процесса распределение концентраций в системе представляется двумя довольно узкими пиками.

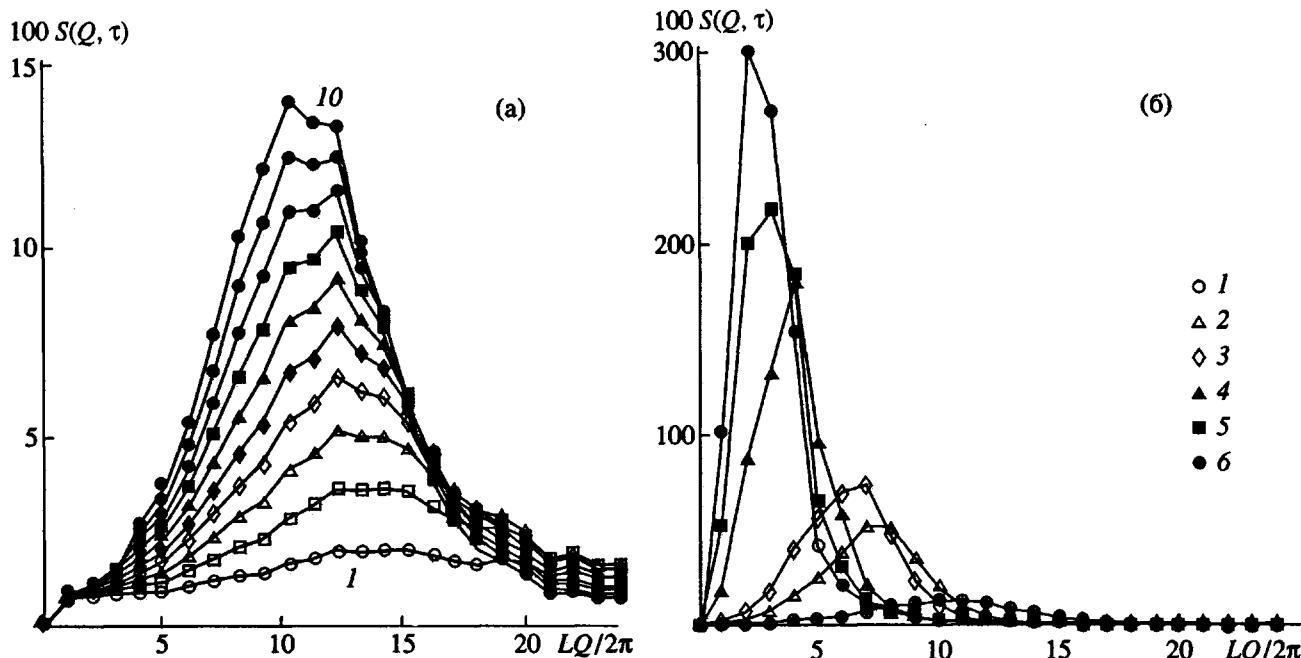


Рис. 2. Зависимость структурного фактора от волнового числа Q . Графики соответствуют моментам времени τ от 1 до 10 (а) и 10 (1), 50 (2), 100 (3), 500 (4), 1000 (5) и 1500 (6) (б). $\chi = 0.00250$.

Следует подчеркнуть, что введение зависящей от концентрации подвижности существенно замедляет достижение равновесия в системе. (Аналогичный результат отмечается и авторами работы [22].) Это хорошо видно из гистограмм распределения концентрации (рис. 1): за все время "наблюдений" концентрации в каждой из фаз отличаются от равновесных значений несмотря на то, что размер элементов фазовой структуры становится достаточно большим.

Для экспериментального исследования фазового разделения широко используется вторая группа методов, которая базируется на рассеянии света, рентгеновских лучей, нейтронов. Получаемые при помощи этих методов индикаторы рассеяния содержат усредненную информацию о протекании процесса в некотором объеме системы. Индикаторам рассеяния соответствует в наших расчетах величина $S(Q, \tau)$, называемая структурным фактором

$$S(Q, \tau) =$$

$$= \langle L^{-2} \sum_{\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{x}'} e^{iQ\mathbf{x}} [\phi(\mathbf{x} + \mathbf{x}', \tau) \phi(\mathbf{x}, \tau) - \langle \phi(\mathbf{x}, \tau) \rangle^2] \rangle, \quad (9)$$

$(Q = 2\pi \mathbf{k}/L\Delta x, \mathbf{k} = (k_x, k_y), 0 \leq k_x, k_y \leq L/2)$, которая представляет собой фурье-образ парной корреляционной функции $G(\mathbf{x}, \tau)$

$$S(Q, \tau) = \sum_{\mathbf{x}} e^{iQ\mathbf{x}} G(\mathbf{x}, \tau),$$

$$G(\mathbf{x}, \tau) =$$

$$= \langle L^{-2} \sum_{\mathbf{x}'} [\phi(\mathbf{x} + \mathbf{x}', \tau) \phi(\mathbf{x}, \tau) - \langle \phi(\mathbf{x}, \tau) \rangle^2] \rangle. \quad (10)$$

Угловые скобки в формулах (9) и (10) отражают усреднение по всем реализациям, которые различаются начальным пространственным распределением концентрации. Рассчитывали сферически усредненные значения структурного фактора и корреляционной функции

$$S(Q, \tau) = \sum_{Q - \Delta Q/2 \leq |Q| < Q + \Delta Q/2} S(Q, \tau) / n(Q, \Delta Q), \quad (11)$$

$$\Delta Q = 2\pi/L\Delta x,$$

$$G(x, \tau) = \sum_{x - \Delta x/2 \leq |x| < x + \Delta x/2} G(x, \tau) / n(x, \Delta x), \quad (12)$$

$$n(p, \Delta p) = \sum_{p - \Delta p/2 \leq |p| < p + \Delta p/2} 1, \quad p \equiv Q, x. \quad (13)$$

На рис. 2 показано, как изменение в пространственном распределении концентрации на квадратной решетке, получаемое при решении уравнения КХ, отражается на структурном факторе. В начальные моменты эволюции системы возникающей фазовой структуре соответствует структурный фактор с широким максимумом (рис. 2а). С укрупнением элементов фазовой структуры на более поздних стадиях процесса $S(Q, \tau)$ становится уже, постепенно увеличивается значение $S(Q, \tau)$ в точке максимума, положение которого смещается в сторону малых волновых чисел (рис. 2б). Такой характер поведения $S(Q, \tau)$ хорошо известен из исследований динамики фазового разделения систем, находящихся в лабильном состоянии, методом рассеяния света. На индикаторах максимуму структурного фактора отвечает

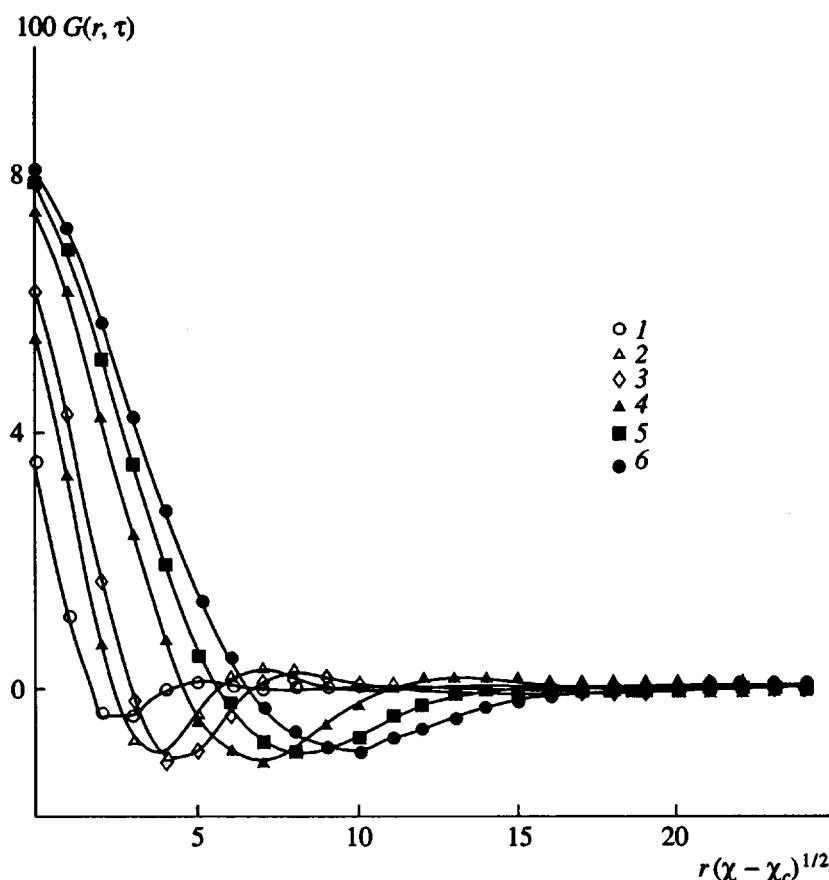


Рис. 3. Зависимость парной корреляционной функции от расстояния. $\tau = 10$ (1), 50 (2), 100 (3), 500 (4), 1000 (5) и 1500 (6). $\chi = 0.00250$.

светящееся кольцо, яркость которого, сначала очень слабая, растет со временем, а диаметр кольца постепенно уменьшается.

На рис. 3 представлено изменение сферически усредненной парной корреляционной функции в разные моменты времени для изучаемого процесса. Известно, что корреляционная функция характеризует вероятность нахождения частиц вблизи некоторой случайному образом выбранной частицы, центр которой помещен в начало координат. Поэтому характер изменения этой функции во времени – рост периода осцилляций, смещение положения первого нуля к большим расстояниям – является следствием формирования фазовой структуры в процессе спинодально-го распада. Следует отметить, что, согласно формуле (10), на поздних временах процесса, когда составы фаз достигают равновесных значений, предписываемых уравнением Флори–Хаггинса (3), значение корреляционной функции для $x = 0$ должно соответствовать величине $G(0, t) = (\phi_B - \phi_A)^2/4$ ($\equiv 0.1262$ для $\chi = 0.00250$). Отклонения от нее (рис. 3) свидетельствуют (как и гистограммы рис. 1) о чрезвычайно медленном достижении равновесных составов существующих фаз в условиях, когда подвижность компонентов зависит от концентрации смеси.

На основании рассмотренных свойств структурного фактора и парной корреляционной функции решается вопрос о выборе некоторой (имеющей размерность длины) величины, с помощью которой можно характеризовать средние размеры элементов фазовой структуры и контролировать процесс фазового разделения в смеси критического состава. Довольно часто для этой цели выбирают величину, обратную волновому числу Q_M , при котором структурный фактор достигает своего максимума (поскольку радиус дифракционного кольца дает прямую меру характеристического размера, связанного с модуляциями концентрации в системе), а также величину R_0 , соответствующую положению первого нуля корреляционной функции.

Значения Q_M рассчитывали, используя от трех до восьми точек в области максимума структурного фактора, а R_0 – по трем точкам, лежащим вблизи первого нуля корреляционной функции. В обоих случаях данные сглаживали полиномом второй степени. Статистическая ошибка, определяемая по отклонению от значений Q_M или R_0 в каждой из траекторий, соответствующих 20 начальным конфигурациям, не превышает для первого нуля корреляционной функции 3% в интервале $t < 150$, но постепенно увеличивается до 15%

при $\tau = 1500$. Ошибка в определении положения максимума структурного фактора оказывается заметно больше на начальных стадиях процесса (12 - 20% при $\tau < 5$), затем понижается до 8 - 12% при $\tau = 100 - 150$, после чего вновь растет до 15% при $\tau = 1500$.

ЭВОЛЮЦИЯ СРЕДНИХ РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ

На рис. 4 и 5 представлены данные по кинетике изменения средних размеров элементов фазовой структуры, полученные в результате моделирования процесса спинодального распада полимерной смеси критического состава для разных значений параметра Флори-Хаггинаса. Хорошо видно, что выделяются два временных интервала, в пределах которых расположение графиков, соответствующих разным значениям χ , оказывается различным. Графики, отвечающие как первому нулю корреляционной функции (рис. 4), так и положению максимума структурного фактора (рис. 5), практически неразличимы для рассмотренных значений параметра χ при временах τ , больших ~30. Это свидетельствует о выполнении для данного интервала времени постулата Чоу-Голдбурга [19, 20], согласно которому результаты, характеризующие изменение во времени размеров фазовых частиц при разных температурах, могут быть представлены в виде универсальной кривой, если нормировать размер и время соответствующим образом (см. выше). Однако при меньших временах расположение графиков зависит от величины χ . При $\chi < 0.00250$ кривые $R_0(\tau)$ располагаются выше (рис. 4), а кривые $Q_M(\tau)$ ниже (рис. 5) соответствующих кривых при меньших значениях χ (которым в эксперименте должны отвечать меньшие степени переохлаждения в случае систем с ВКТС). В то же время при двух наибольших (из исследованных) значениях параметра χ графики $R_0(\tau)$ и $Q_M(\tau)$ (рис. 4 и 5, кривые 5, 6) совпадают. Из этих данных следует, что в эксперименте универсальный (не зависящий от глубины охлаждения) характер изменения размеров фазовой структуры будет наблюдаться, когда температура опыта достаточно удалена от критической температуры.

Кинетику изменения размеров формирующейся фазовой структуры ($R \equiv R_0, Q_M^{-1}$) анализировали при помощи соотношения, которое в последнее время традиционно применяется для этих целей:

$$R(\tau) \sim \tau^\alpha. \quad (14)$$

Используя для расчетов значений показателя α данные $R(\tau)$ в трех соседних точках графиков, приведенных на рис. 4 и 5, находим, что величина α в соотношении (14) меняется сложным образом.

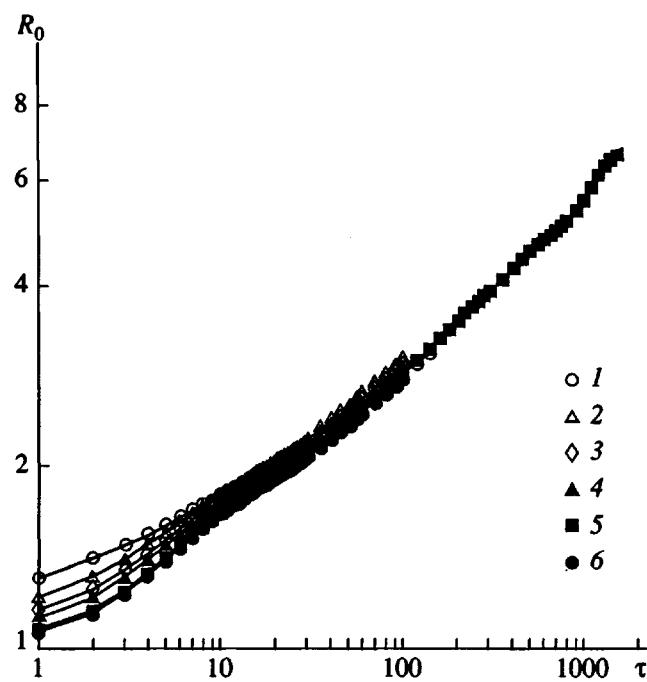


Рис. 4. Изменение во времени средних размеров фрагментов фазовой структуры (определенными значениями первого нуля корреляционной функции) при $\chi = 0.00202$ (1); 0.00205 (2); 0.00210 (3); 0.00215 (4); 0.00250 (5) и 0.00300 (6).

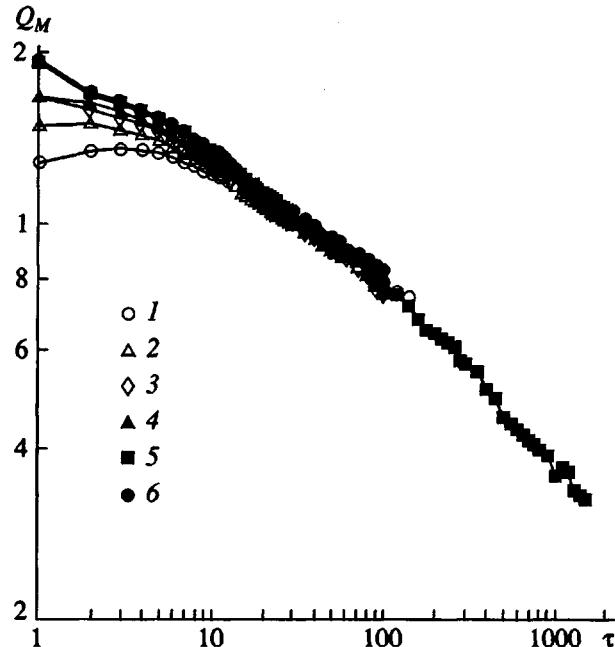


Рис. 5. Изменение во времени средних размеров фрагментов фазовой структуры (определенными значениями волнового вектора, при котором структурный фактор имеет максимум). $\chi = 0.00202$ (1); 0.00205 (2); 0.00210 (3); 0.00215 (4); 0.00250 (5) и 0.00300 (6).

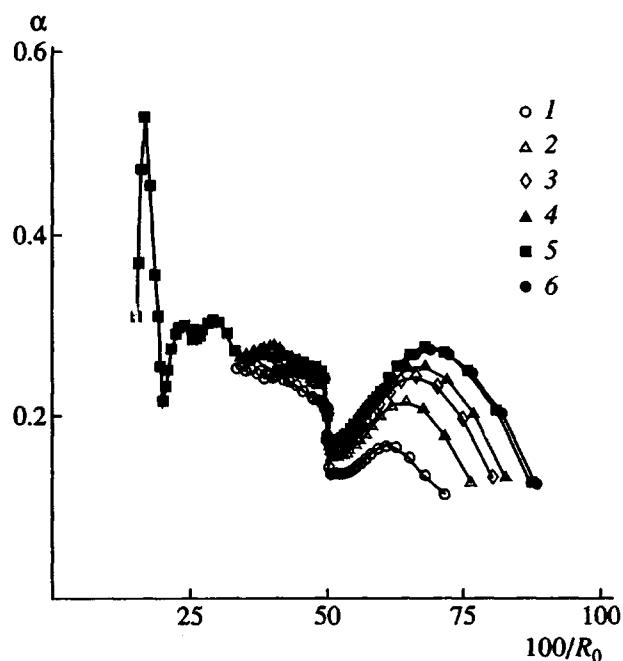


Рис. 6. Зависимость величины показателя α от среднего размера фазовых частиц. $\chi = 0.00202$ (1); 0.00205 (2); 0.00210 (3); 0.00215 (4); 0.00250 (5) и 0.00300 (6).

В виде зависимости α от R_0^{-1} результаты представлены на рис. 6. Как видно, для $R_0 < 2$ зависимость проходит через максимум, величина которого постепенно растет от 0.17 до 0.28, а положение смещается в сторону меньших размеров частиц, когда χ удаляется от критического значения (для $\chi = 0.00250$ и 0.00300 зависимости $\alpha(R_0^{-1})$, которым на рис. 6 соответствуют кривые 5, 6, совпадают). В районе значений средних размеров $R_0 \geq 2$ наклоны кривых на рис. 4 уменьшаются, что приводит к более низким значениям α (рис. 6). Для $R_0 > 2$, как и ожидается из взаимного расположения кривых на рис. 4, значения показателей степени в соотношении (14), соответствующие разным χ , сближаются и постепенно увеличиваются (рис. 6). (Если в интервале $\tau = 30 - 100$ данные описывать линейной зависимостью, то значения α составляют 0.26 ± 0.02 , при $\chi = 0.00202$ несколько ниже.) На поздних временах небольшие изгибы, наблюдавшиеся на зависимости средних размеров фазовых частиц от времени, проявляются в виде сильных колебаний величины показателя α . В то же время, если результаты на рис. 4 и 5 представить линейной зависимостью в интервале $\tau = 300 - 1500$, получаем значения $\alpha = 0.317 \pm 0.010$ и 0.341 ± 0.011 соответственно для зависимости от времени R_0 и Q_M^{-1} .

Результаты, приведенные на рис. 6, отчетливо демонстрируют, что переход между временными интервалами (в пределах которых наблюдается

различное взаимное расположение графиков $R(\tau)$ (рис. 4), отвечающих $\chi = 0.00202 - 0.00300$) происходит в момент τ^* , когда средние размеры фрагментов фазовой структуры достигают величины $R_0^* = 2$, при которой на зависимости $\alpha(R_0^{-1})$ появляется четко выраженный минимум. Основываясь на таком определении границы между этими временными интервалами, рассчитывали τ^* и нашли, что значения τ^* изменяются немонотонно по мере того, как χ увеличивается (полимерная смесь “углубляется в спинодальную область фазовой диаграммы”): τ^* уменьшается от 22.70 при $\chi = 0.00202$ до 20.28 при $\chi = 0.00205$, а затем постепенно растет до 26.29 при $\chi = 0.00300$.

В настоящее время в литературе утверждилось мнение, что числовые значения показателя α являются отражением механизма, который управляет фазовым разделением и который в свою очередь зависит от вязкости смеси, межфазного натяжения, формы поверхности, соотношения объемов фаз, механизма диффузии и т.д. Значения α , устанавливающиеся на поздних временах, оказываются близкими к величине $1/3$, предсказываемой теорией Лифшица–Слезова [23], которая разработана применительно к условиям, когда объемная доля одной из фаз очень низка, и основывается на механизме растворения малых частиц с последующим осаждением растворившихся молекул на поверхности крупных частиц; при этом скорости растворения и роста частиц определяются скоростью диффузии молекул через матрицу. Аналогичный механизм возникает и на поздних стадиях спинодального распада полимерной смеси критического состава (моделируемого при помощи диффузационного уравнения КХ), когда объемная доля каждой из фаз составляет $1/2$, а фазовая структура оказывается взаимосвязанной. Отличие проявляется лишь в том, что происходит растворение обладающих наибольшей кривизной фрагментов связанный структуры, вблизи которых растворимость повышена, и осаждение макромолекул на тех участках фазовой структуры (впадины), концентрация макромолекул вблизи которых понижена (вставка на рис. 1).

Как уже отмечалось выше, при экспериментальном исследовании фазового разделения в смеси изотопов ПБ с очень узким ММР в диапазоне приведенных температур $0.01 < \varepsilon < 0.12$ [1, 2] была обнаружена зависимость показателя степени в соотношении (14) от глубины охлаждения. Значения α изменились в пределах $0.09 - 0.26$ [2]. Этот результат привел авторов работ [1, 2] к выводу о необходимости выделения (промежуточной) стадии фазового разделения, для которой характерна температурная зависимость показателя α . Результаты моделирования подтверждают существование промежуточной стадии в процессе созревания фазовой структуры в смеси полимеров. Важно подчеркнуть следующий

экспериментальный результат, на который обратили внимание авторы работы [2]: промежуточная стадия заканчивается, когда средняя протяженность элементов фазовой структуры в 2 раза превышает размеры флуктуаций на ранней стадии фазового разделения. Это также подтверждается данными рис. 4 и 6. Вместе с тем результаты моделирования показывают следующее.

1. На промежуточной стадии фазового разделения значения показателя α изменяются сложным образом (рис. 6); если во временном интервале $4 < \tau < \tau^*$, где τ^* колеблется в пределах 20 - 26 для $\chi = 0.00202 - 0.00300$, аппроксимировать зависимость (14) в двойном логарифмическом масштабе линейным уравнением, то наклоны составят 0.15 - 0.22 с ошибкой, не превышающей ± 0.005 , что вполне коррелирует с данными эксперимента [2].

2. По мере удаления от критической температуры (при $\chi \geq 0.00250$ для исследованных значений χ) значения α становятся не зависящими от величины χ (соответственно от глубины "охлаждения"); различный характер взаимного расположения графиков $R(\tau)$ в зависимости от величины параметра χ позволяет связать между собой имеющиеся в литературе противоречивые данные относительно существования температурной зависимости показателя α на промежуточной стадии спинодального распада в смесях полимеров [2, 8, 24 - 28].

3. Авторы работы [2] установили, что при разных температурах временной интервал, до которого наблюдается промежуточная стадия фазового разделения в смеси дейтерированного и нормального 1,4-полибутадиена (*d*-ПБ и *p*-ПБ), соответствует $\tau_{exp} = 15.5 \pm 3.5$; по данным расчетов средний размер фазовых элементов достигает значения $R_0^* = 2$ при $\tau^* = 20 - 26$ для $(\chi - \chi_c)/\chi_c = 0.01 - 0.50$.

На смену промежуточной стадии фазового разделения приходит (в классификации авторов работы [2]) переходная стадия, на которой температура не влияет на величину показателя α . Аналогичный вывод можно сделать и на основании данных, приведенных на рис. 4 - 6. Для интервала $\tau = 30 - 100$ и $\chi = 0.00202 - 0.00300$ значения α находятся в пределах 0.26 ± 0.02 (для зависимости $R_0(\tau)$) и 0.22 ± 0.03 (для $Q_M^{-1}(\tau)$), что вполне соглашается с результатами многочисленных экспериментов на различных полимерных смесях [2, 24, 25, 28], процесс фазового разделения в которых контролируется диффузией.

ЭВОЛЮЦИЯ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ МЕЖДУ ФОРМИРУЮЩИМИСЯ ФАЗАМИ

Чтобы получить представление о площади поверхности между фазами и проанализировать эволюцию межфазной поверхности на разных

этапах спинодального распада в полимерной смеси, для рассматриваемой области квадратной решетки рассчитывали количество гетероконтактов N_G , т.е. число контактов между соседними (в направлениях x и y) ячейками, концентрация в которых больше и меньше средней концентрации в системе. Получаемая таким образом величина N_G соответствует приведенной величине удельной площади межфазной поверхности $(\Sigma(q, \tau)/q_M^0)$, которая определялась из экспериментальных данных по рассеянию света в работах [26, 27]. На рис. 7 и 8 представлены результаты, показывающие изменение числа гетероконтактов в зависимости от среднего размера элементов фазовой структуры и от времени соответственно. Видно, что на графиках зависимости N_G от R_0^{-1} имеется два линейных участка. Первый из них (которому отвечает небольшое уменьшение величины N_G для растущих фазовых частиц) наблюдается на начальной стадии спинодального распада системы. Экстраполируя данные, принадлежащие этому линейному участку, на ось ординат ($R_0 \rightarrow \infty$), получаем величину, которая составляет одну треть от полного числа связей между ячейками для рассматриваемой области (полное число связей между ячейками для квадратной решетки с размерами $L \times L$ равно $2(L - 1)L$, что для $L = 50$ дает 4900 связей). Этот результат указывает на то, что на начальном этапе спинодального распада самопроизвольно образуются такие элементы фазовой структуры, которые, если бы они выросли до больших размеров, обладали бы чрезвычайно развитой межфазной поверхностью.

Со временем формирование фазовой структуры с сильно развитой межфазной поверхностью становится энергетически невыгодным и наступает этап ее реконструкции, сопровождающийся уменьшением площади межфазной поверхности (и соответственно свободной энергии системы). Из рис. 7 видно, что за первым линейным участком зависимости N_G от R_0^{-1} следует некоторая область, в пределах которой уменьшение числа гетероконтактов и рост средних размеров фазовых частиц во времени описываются разными степенными зависимостями (рис. 4, 8). В этом временном интервале графики $N_G(R_0^{-1})$, соответствующие разным χ , различаются между собой; при этом с ростом величины параметра χ отклонения от линейности возникают при меньших размерах элементов фазовой структуры.

Снова обращает на себя внимание тот факт, что система, структурные элементы которой имеют размер $R_0 \geq 2$, обладает особыми свойствами: с этого момента ($\tau > 20 - 26$) формирование фазовой структуры происходит таким образом, что изменение площади межфазной поверхности и изменение величины, обратной среднему размеру, связаны между собой линейной зависимостью (рис. 7). На данном линейном участке уменьшение

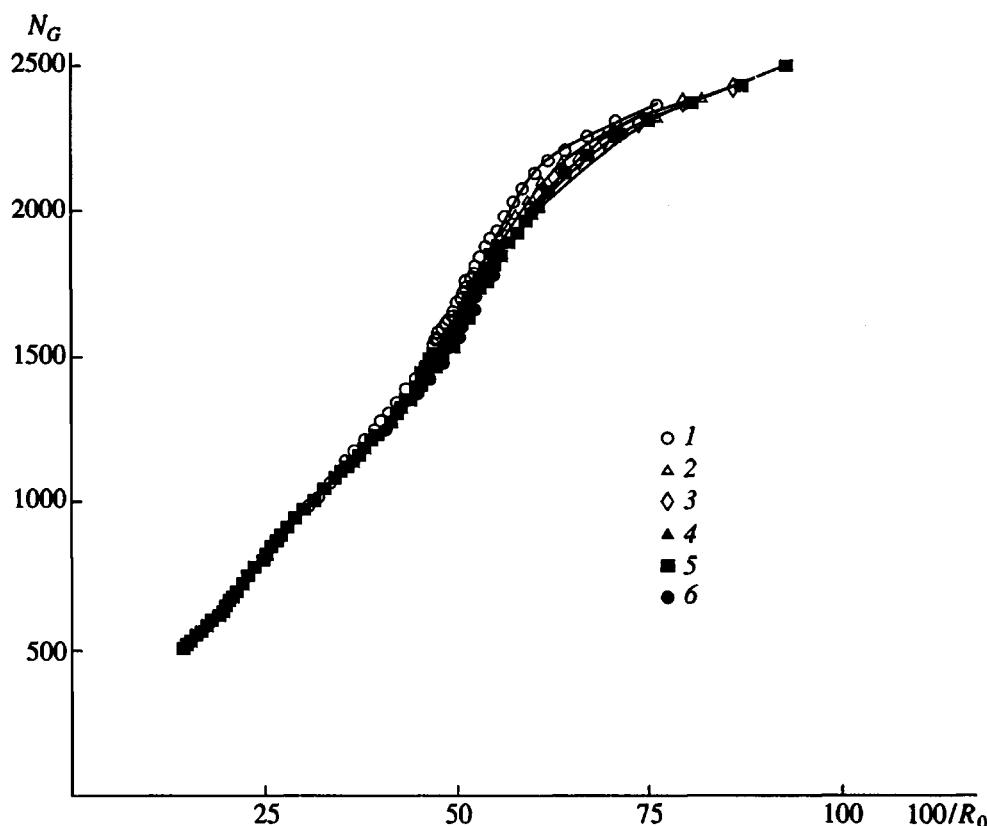


Рис. 7. Зависимость числа гетероконтактов N_G от среднего размера фазовых частиц. $\chi = 0.00202$ (1); 0.00205 (2); 0.00210 (3); 0.00215 (4); 0.00250 (5) и 0.00300 (6).

числа гетероконтактов при $R_0 \rightarrow \infty$ не зависит от величины параметра Флори–Хаггинса, о чем свидетельствует наложение друг на друга графиков зависимости $N_G(R_0^{-1})$, соответствующих $\chi = 0.00202 - 0.00300$. Приведенные на рис. 7 результаты позволяют сделать два вывода, касающиеся эволюции системы, начиная с переходной стадии спинодального распада: средний размер элементов фазовой структуры определяет кривизну межфазной поверхности и, если представить уменьшение площади межфазной поверхности во времени соотношением, аналогичным соотношению (14) [26, 27],

$$N_G \sim \tau^{-\gamma}, \quad (15)$$

то значения показателей степени γ и α будут равны между собой.

При экспериментальном изучении спинодального распада смеси ПБ и ПИ обнаружено [26, 27] существование определенной стадии при $\tau_{exp} > 90 - 120$ (в терминологии авторов работ [26, 27] обозначается как поздняя стадия 2), начиная с которой устанавливается аналогичная связь между показателями α и γ . Таким образом, результаты моделирования показывают, что размерность пространства не оказывает заметного влияния на соотношение между показателями, характеризующими изменение во времени средних размеров

фазовых частиц и площади межфазной поверхности ($\gamma = \alpha$). Заметим, что созревание фазовой структуры, моделирование которого производится с помощью уравнения КХ, предполагает наличие переноса массы только за счет диффузионных процессов, тогда как в эксперименте созревание фазовой структуры на этой стадии спинодального распада смеси ПБ–ПИ происходит за счет течения, инициируемого межфазным натяжением (механизм Сигтия [29], которому отвечает $\alpha = 1$). Следовательно, на основании этих данных можно утверждать, что соотношение между показателями α и γ не зависит и от конкретного механизма формирования фаз. Эксперимент [26, 27] показывает также, что в координатах приведенная удельная площадь межфазной поверхности $(\Sigma(q, t)/q_M^0)$ – приведенное время – результаты исследования спинодального распада в полимерных системах при разных температурах могут быть представлены единой универсальной зависимостью на всех стадиях процесса. К аналогичному выводу приходим и на основании данных, представленных на рис. 8.

Итак, результаты моделирования динамики фазового разделения в смеси полимеров свидетельствуют о том, что при диффузионном механизме спинодального распада равенство значений

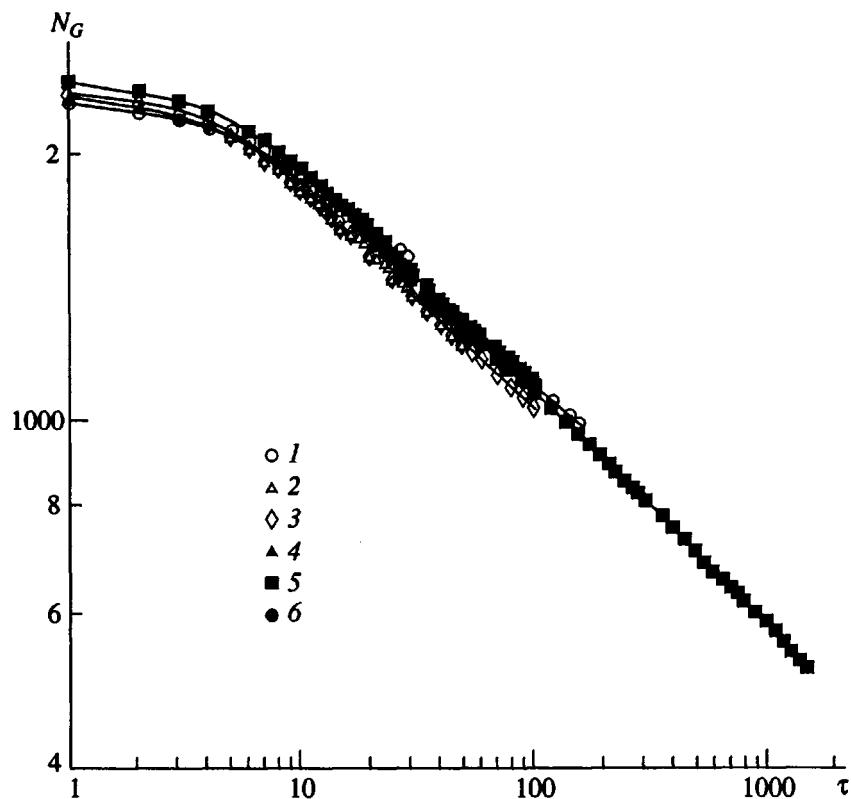


Рис. 8. Изменение во времени числа гетероконтактов N_G . $\chi = 0.00202$ (1); 0.00205 (2); 0.00210 (3); 0.00215 (4); 0.00250 (5) и 0.00300 (6).

показателей γ и α достигается в начале переходной стадии и в дальнейшем не изменяется.

ЭВОЛЮЦИЯ ТОЛЩИНЫ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

Гистограммы, приведенные на рис. 1, демонстрируют, что в процессе спинодального распада между максимумами, распределение концентраций вблизи которых должно соответствовать составам в растущих фазовых частицах, располагается протяженная область концентраций, вероятность нахождения в которой уменьшается постепенно со временем. Очевидно, что данную область концентраций следует отнести к межфазным слоям. При этом необходимо подчеркнуть, что изменение концентрации от величины, соответствующей концентрации в одной из фаз, до величины, соответствующей концентрации в другой фазе, происходит в пространстве на расстоянии $R_{\text{оф}}$, равном среднему размеру фазовой частицы (если в соответствии с определением корреляционной функции рассматривать положение первого нуля как средний радиус фазовой частицы, тогда $R_{\text{оф}} = 2R_0$). Используя такие аргументы, авторы работ [30, 31] предложили соотношение между вероятностью распределения концентрации в системе $P(\phi)$ и расстоянием R от цен-

тра фазовой частицы, на котором концентрация смеси достигает величины $\Phi(R)$

$$\frac{1}{\Phi_\beta - \Phi_\alpha} \int_{\Phi_\alpha}^{\Phi(R)} P(\phi) d\phi = \frac{1}{2R_0} \int_0^R dr. \quad (16)$$

Соотношение (16) использовано в настоящей работе для расчета профиля концентрации между самопроизвольно формирующимися фазами на различных этапах спинодального распада. Результаты расчетов показывают (рис. 9), что в начальный период (кривая 1) концентрация плавно уменьшается по мере удаления от центра частицы высококонцентрированной фазы. Это вполне соответствует сложившимся представлениям о том, что на данном этапе фазовое разделение лабильных систем происходит в результате роста амплитуды концентрационной волны. Со временем из таких концентрационных волн образуются фазовые частицы, отличительной чертой которых можно считать возникновение ядра, в пределах которого концентрация выравнивается и размер которого постепенно увеличивается (кривые 3 - 5). По профилям концентрации на рис. 9 отчетливо прослеживаются отмечавшиеся выше особенности, связанные с моделированием фазового распада полимерной смеси на основе уравнения КХ (с подвижностью, зависящей от

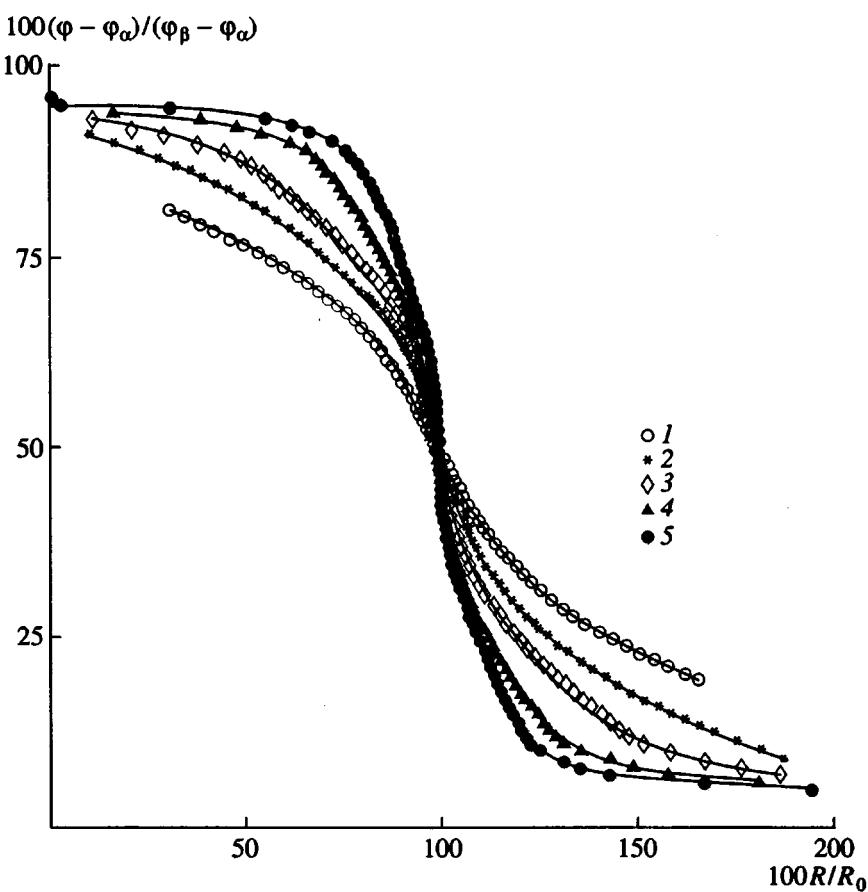


Рис. 9. Профиль концентрации полимерной смеси, рассчитанный по формуле (16), при $\tau = 10$ (1), 30 (2), 100 (3), 500 (4) и 1500 (5). $\chi = 0.00250$.

концентрации): на поздних стадиях процесса составы в центре частиц обеих фаз отличаются от равновесных.

Толщину межфазных слоев можно теперь оценить из наклона профиля концентрации в точке $R = R_0$, отвечающей положению центра межфазной поверхности. Действительно, вблизи критической температуры пространственное распределение концентрации между равновесными полимерными фазами с составами Φ_α и Φ_β описывается уравнением [32]

$$\Phi(R) = 0.5 \{ 1 - (\Phi_\beta - \Phi_\alpha) \operatorname{th}[(R - R_0)/D] \}. \quad (17)$$

Величина D характеризует равновесную толщину межфазного слоя с центром в точке $R = R_0$ и может быть определена из профиля (17) как

$$2D = (\Phi_\beta - \Phi_\alpha) / |d\Phi/dR|_{R=R_0}. \quad (18)$$

Результаты расчетов величины D для различных этапов спинодального распада представлены на рис. 10. По рисунку можно проследить, что толщина межфазного слоя уменьшается по мере формирования фазовой структуры, постепенно стремясь к предельной величине, которая, согласно данным рис. 10, несколько уменьшается с величиной параметра χ от 0.6 - 0.7 при $\chi = 0.00202$

до 0.4 - 0.5 при $\chi = 0.00300$ (данные для $\chi = 0.00205$ - 0.00215 располагаются между кривыми 1 и 2 и не приведены на рис. 10). Предельное значение толщины межфазного слоя достигается при $\tau = 50$ - 100 и вполне согласуется со значением равновесной толщины для симметричной полимерной смеси ($D = \sqrt{2}(\chi - \chi_c)^{-1/2}/3$ [32], $D = \sqrt{2}/3$ в системе единиц, использованной в расчетах) при $\chi = 0.00300$ (которому в опыте должно соответствовать значительное отклонение от критической температуры). Таким образом, на поздних стадиях процесса фазового разделения в рассматриваемой модели переход от одной "равновесной" фазы к другой происходит на расстоянии, примерно равном размеру одной ячейки решетки $2D \equiv 1 = \Delta x$.

Данные рис. 10 свидетельствуют также о том, что для всех рассмотренных значений χ уменьшение толщины межфазных слоев наблюдается в основном на протяжении начальной и промежуточной стадий спинодального распада, а предельное значение D достигается на переходной стадии процесса. В этом плане результаты моделирования коррелируют с результатами экспериментального исследования эволюции толщины межфазных

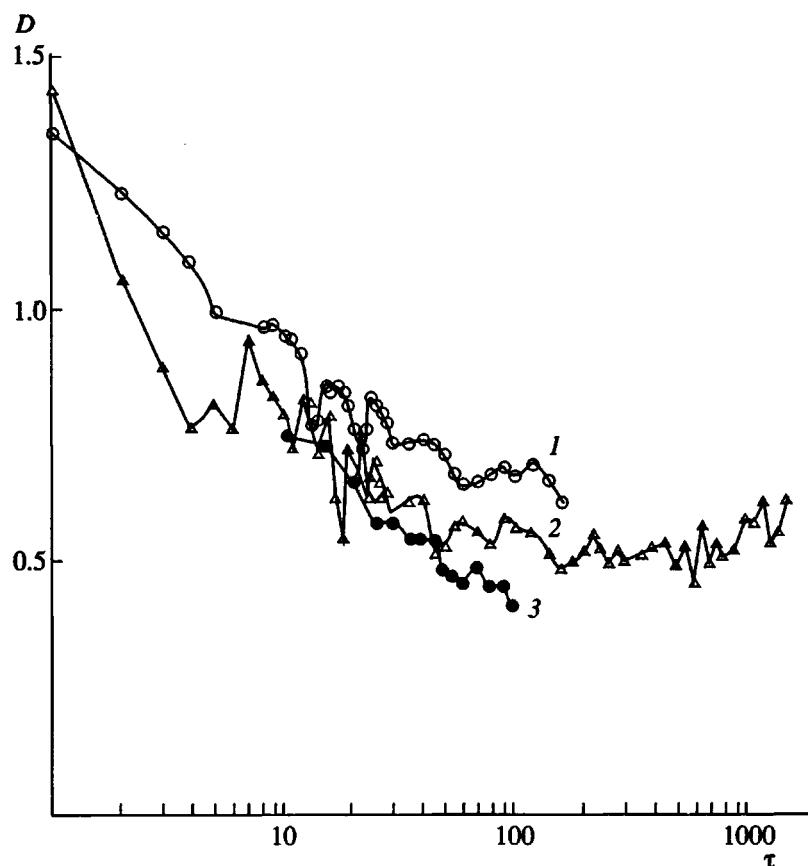


Рис. 10. Изменение толщины межфазного слоя D в процессе спинодального распада полимерной смеси критического состава для $\chi = 0.00202$ (1), 0.00250 (2) и 0.00300 (3).

слоев в процессе фазового разделения, наблюдаемого в смеси ПБ–ПИ критического состава [26] (авторы работы [26] обозначают эту стадию спинодального распада как позднюю стадию 1).

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА И ДИНАМИЧЕСКИЙ СКЕЙЛИНГ

Ранее было показано (рис. 2), как структурный фактор изменяется в процессе распада лабильной смеси полимеров критического состава на фазы. В этом разделе рассмотрим свойства структурного фактора более подробно. Начнем анализ с обсуждения изменения во времени его значений в точке максимума $S(Q_M, \tau)$. Данные приведенные на рис. 11, показывают, что на начальных этапах спинодального распада ($\tau < 30$) величина $S(Q_M, \tau)$ быстро увеличивается во времени, тогда как при $\tau > 30$ скорость роста $S(Q_M, \tau)$ заметно понижается. Представляя зависимость $S(Q_M, \tau)$ от времени в виде степенной функции

$$S(Q_M, \tau) \sim \tau^\beta, \quad (19)$$

находим, что значения показателя β не зависят от величины параметра Флори–Хаггинса и составляют 0.87 ± 0.02 для $4 < \tau < 30$ и 0.56 ± 0.02 для $300 \leq \tau \leq 1500$.

Согласно работам [33, 34], интенсивность рассеяния (структурный фактор) при постоянной величине волнового вектора Q может быть представлена соотношением

$$I(Q, \tau) \sim S(Q, \tau) \sim \langle \Delta\eta(\tau)^2 \rangle R^d F(Q/Q_M), \quad (20)$$

где $\langle \Delta\eta(\tau)^2 \rangle$ – квадрат разности показателей преломления фаз (пропорциональный квадрату разности концентраций фаз); $R \equiv R_0, Q_M^{-1}$; d – размерность пространства; $F(Q/Q_M)$ – скейлинговая функция. Из соотношения (20) следует, что при $Q = Q_M$ вариация величины $S(Q_M, \tau)$ во времени определяется вариациями как средних размеров структурных элементов, так и концентрации смеси в формирующихся фазах

$$S(Q_M, \tau) \sim \langle \Delta\eta(\tau)^2 \rangle R(\tau)^d \sim \langle \Delta\eta(\tau)^2 \rangle \tau^{ad}. \quad (21)$$

Чтобы проследить соотношение между значениями показателей α и β на разных этапах эволюции фазовой структуры, на рис. 11 приведено также изменение во времени квадрата величины первого нуля корреляционной функции R_0^2 . Из взаимного расположения графиков $S(Q_M, \tau)$ и $R_0^2(\tau)$ на рис. 11 заключаем, что на временах $\tau > 35$ между значениями показателей α и β устанавливается соотношение $\beta \equiv d\alpha$. (В литературе

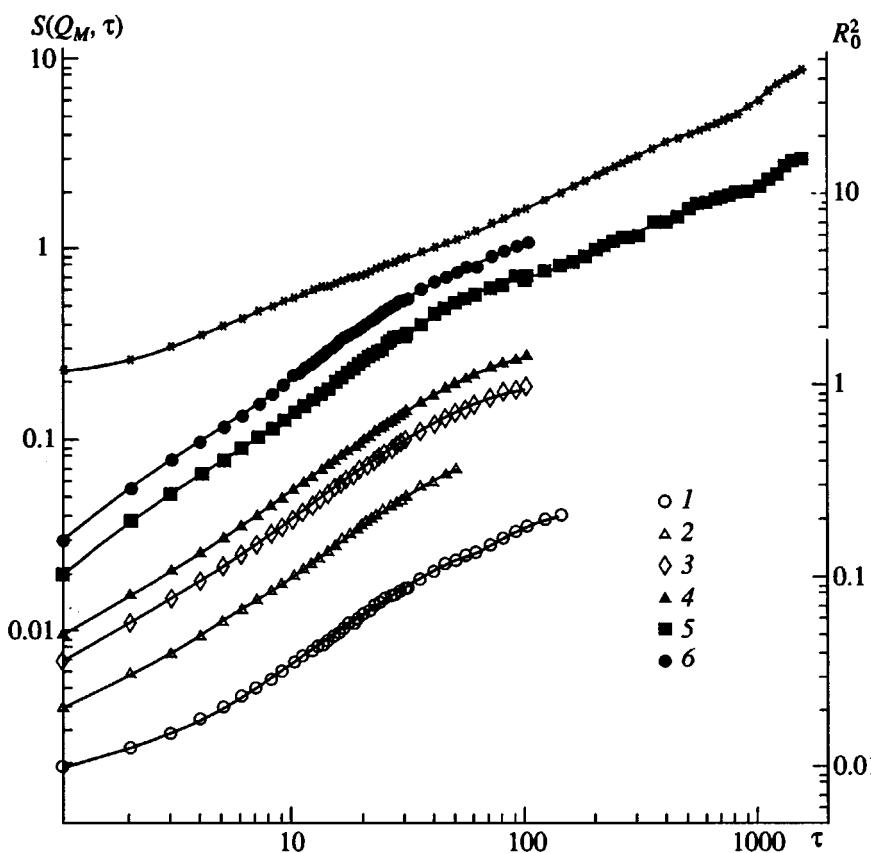


Рис. 11. Зависимость максимальной величины структурного фактора, $S(Q_M, \tau)$ и R_0^2 (верхняя кривая) от времени. $\chi = 0.00202$ (1); 0.00205 (2); 0.00210 (3); 0.00215 (4); 0.00250 (5) и 0.00300 (6).

выполнение равенства $\beta = d\alpha$ широко используется в качестве критерия того, что процесс фазового разделения в исследуемых системах вступает в финальную стадию.) До этого момента времени $\beta > d\alpha$, $\beta = 0.87 \pm 0.02$ для $4 < \tau < 30$ и $\alpha = 0.15 - 0.22$ для $4 < \tau < \tau^*$ (см. также рис. 11). Таким образом, эти результаты свидетельствуют о том, что при $\tau < 30$ заметный вклад в вариацию максимального значения структурного фактора вносит изменение в составах образующихся (при спинодальном распаде) фаз, тогда как на более поздних временах скорость изменения составов фаз столь мала, что не оказывает ощутимого влияния на величину показателя β , и $S(Q_M, \tau)$ изменяется главным образом за счет роста размеров фазовых частиц. Из рис. 11 видно также, что при $\tau > 4$ графики зависимости $S(Q_M, \tau)$, отвечающие разным значениям χ , располагаются параллельно друг другу и могут быть совмещены в результате вертикального сдвига в отличие от графиков, представляющих изменение во времени средних размеров элементов фазовой структуры (рис. 4, 5). В этом отношении результаты моделирования воспроизводят характер температурной зависимости для изменения во времени максимума интенсивности рассеяния, наблюдаемый при экспериментальном

исследовании спинодального распада в смеси изотопов ПБ критического состава [1, 2].

Представляют интерес не только свойства структурного фактора в точке максимума, которые характеризуют средние размеры элементов фазовой структуры в системе, но и свойства скейлинговой функции в широком диапазоне значений волнового вектора, в которых также отражаются вариации фазовой структуры, в частности при $Q > Q_M$ на малых масштабах. Поскольку для $\chi = 0.00250$ расчеты структурного фактора проведены до значений приведенного времени $\tau = 1500$, имеется возможность рассмотреть, как свойства скейлинговой функции меняются на разных этапах спинодального распада. Для анализа этих свойств строим зависимость функции $S(Q, \tau)R_0^{-2}$ от Q/Q_M для разных моментов времени (рис. 12) и находим, что функция $S(Q, \tau)R_0^{-2}$ быстро изменяется на начальных этапах процесса, приобретает со временем достаточно острый пик (кривые 2, 3), после чего уширяется на более поздних стадиях (кривые 4 - 6). С учетом того, что статистическая ошибка определения значений структурного фактора растет по мере укрупнения элементов фазовой структуры (и при $\tau = 1000$

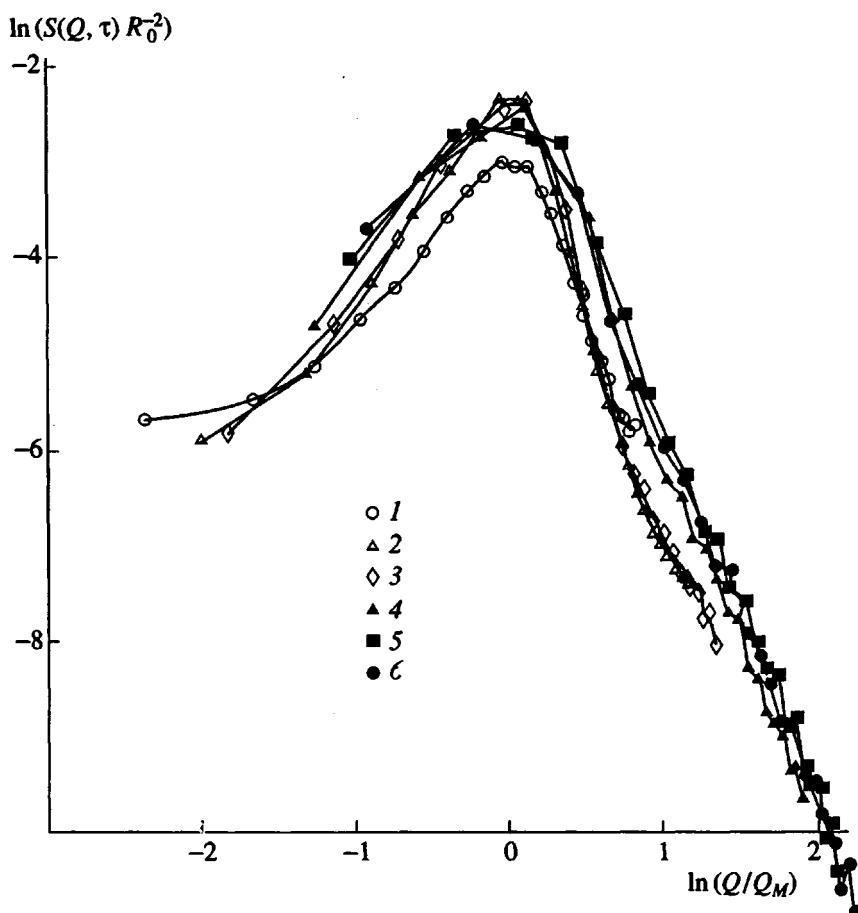


Рис. 12. Зависимость $S(Q, \tau)R_0^{-2}$ от Q/Q_M . $\tau = 10$ (1), 50 (2), 100 (3), 500 (4), 1000 (5) и 1500 (6). $\chi = 0.00250$.

составляет вблизи точки максимума $S(Q, \tau)$ 30 - 35%, постепенно уменьшаясь до ~20% с ростом Q), можно считать, что имеет место достаточно хорошее совпадение кривых 4 - 6 (рис. 12), отвечающих $\tau \geq 500$. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при столь больших временах функция $S(Q, \tau)R_0^{-2}$ становится независимой от времени и принимает универсальную (или весьма близкую к ней) форму со слабо выраженным плечом при величине волнового вектора $Q_c \approx (2 - 3)Q_M$. Следовательно, при $\tau \geq 500$ скейлинговая функция также достигает предельной формы и не изменяется на последующих этапах фазового разделения. Из рис. 12 видно, что в точке максимума значения функции $S(Q, \tau)R_0^{-2}$ для $\tau = 50$ и $\tau = 100$ (кривые 2, 3) практически совпадают со значениями предельной функции, но заметно отклоняются от них при $Q \neq Q_M$. Таким образом, приходим к выводу, что и в условиях, когда на поздних стадиях спинодального распада составы фаз отличаются от равновесных (рис. 1, 9), скейлинговая функция принимает универсальную форму, которая определяется исключительно морфологией двухфазной системы.

Универсальность скейлинговой функции (рис. 12) и отсутствие сколь-нибудь заметного вклада в структурный фактор от вариации концентрации в фазовых частицах позволяют, согласно выражениям (14) и (20), записать соотношение подобия структурных факторов, соответствующих различным временам поздней стадии процесса спинодального распада

$$S(Q/Q_M(\tau_1), \tau_1) = (\tau_2/\tau_1)^{d\alpha} S(Q/Q_M(\tau_2), \tau_2). \quad (22)$$

Выполнение соотношения (22), с одной стороны, подразумевает, что в процессе фазового разделения, устанавливается единственная (зависящая от времени) характеристическая длина – средний размер фрагментов фазовой структуры, – с помощью которой могут быть масштабированы все длины в системе, а с другой стороны, отражает одну из уникальных черт динамики спинодального распада: на поздних стадиях процесса морфология системы изменяется подобно самой себе. В настоящее время идея динамического скейлинга, сформулированная в виде гипотезы в работах [35 - 37], подтверждена результатами многочисленных экспериментальных [24 - 28, 38, 39] и модельных [3, 5, 8, 40, 41] исследований.

Итак, исследование структурного фактора показывает, что скейлинговая функция изменяется в процессе фазового разделения полимерной смеси критического состава. К сожалению, малый размер области квадратной решетки, на которой проводилось моделирование в настоящей работе, не позволяет получить достаточного количества точек на поздних стадиях процесса при $Q < Q_M$ и рассмотреть поведение $F(Q/Q_M)$ при малых значениях волнового вектора Q . Однако размер области вполне достаточен для получения значений показателя, описывающего изменение скейлинговой функции с Q при $Q > Q_M$

$$F(Q/Q_M) \sim (Q/Q_M)^n. \quad (23)$$

Находим, что на временах, когда вариация составов формирующихся фаз не оказывает заметного влияния на величину структурного фактора, показатель $n = -5.5 \pm 0.3$ при $50 < \tau < 200$ для $Q_M < Q < Q_c$ и $n = -3.94 \pm 0.11$ при $\tau \geq 500$ для $Q_c < Q$.

В настоящее время разными авторами проанализировано асимптотическое поведение структурного фактора при малых и больших значениях Q , что дает основание, с одной стороны, для предсказания физически обоснованной формы скейлинговой функции при интерполяции между этими областями Q [36, 41], а с другой – для утверждения, что скейлинговая функция является универсальной для широкого класса систем (сплавы металлов, неорганические стекла, смеси простых жидкостей, смеси полимеров), в которых имеет место фазовый переход первого рода [3, 24, 25, 36, 37]. Юнг [42] получил, что для малых Q ($Q < Q_M$) показатель $n \geq 4$ как в двумерном, так и трехмерном пространстве. Такой же характер изменения скейлинговой функции наблюдается экспериментально для полимерных систем [2, 26, 27]. Согласно закону Порода [34], в ситуации, когда толщина межфазных слоев мала по сравнению со средними размерами элементов фазовой структуры и когда рассеяние света (или другого вида излучения) происходит главным образом на неоднородностях только в межфазном слое, показатель степени в соотношении (23) составляет $n = -(d + 1)$ при $Q \gg Q_M$, что для рассматриваемого двумерного пространства должно давать $n = -3$. Отличие асимптотического значения n при $Q > Q_M$, полученного в наших расчетах, от теоретического оказывается довольно значительным, хотя толщина межфазного слоя, определяемая из наклона профиля концентрации через межфазную границу при помощи соотношений (16) и (18), составляет при $\tau = 1500$ только 8 - 9% от среднего размера элементов фазовой структуры.

Отклонения от закона Порода при модельных расчетах проанализированы в работе [43], авторы которой нашли, что для двумерной системы в отсутствие термического шума скейлинговая функция падает быстрее, чем зависимость

$(Q/Q_M)^{-3}$ при больших Q (что также наблюдается в нашей работе), тогда как шероховатость межфазной поверхности, порождаемая термическим шумом, приводит к тому, что функция $F(Q/Q_M)$ изменяется с Q более медленно. В недавних исследованиях динамики фазового разделения методом Монте-Карло [44] найдено, что на поздних стадиях процесса $n = -2.98 \pm 0.03$ для $d = 2$ (точное выполнение закона Порода). Результаты моделирования процесса фазового разделения в трехмерных системах дали значения показателя $n = -3.6$ для смеси полимеров [8]. Несмотря на различия в асимптотических значениях показателя n в соотношении (23), полученных при модельных расчетах фазового разделения лабильных систем, экспериментальные исследования показывают, что закон Порода хорошо выполняется на поздних стадиях процесса (в том числе и для полимерных смесей [1, 2, 26 - 28, 38, 39]). Причиной отклонений от закона Порода наряду с отмечаемой выше шероховатостью межфазной поверхности может быть структура формирующегося межфазного слоя (рис. 9).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Накопленные к настоящему времени в литературе данные свидетельствуют о том, что процесс фазового разделения по спинодальному механизму может включать пять стадий, каждая из которых имеет свои кинетические особенности. Самая ранняя стадия [45, 46] сопряжена с эволюцией термических флуктуаций от начальных флуктуаций, соответствующих однородному состоянию, к флуктуациям, которые ответственны за образование фазы и рост которых подчиняется линейной теории Кана-Хилларда. На протяжении ранней стадии спинодальный распад может быть описан линеаризованным уравнением КХ [9, 13, 15, 16]. Ее сменяет промежуточная стадия, на которой возрастает влияние нелинейностей на динамику процесса. На следующей стадии, которую Бейтис и Вилциус [2] называют переходной, а Хашimoto и др. [26, 27] обозначают как поздняя стадия 1, уменьшается вклад от межфазного слоя в рассеивающие свойства двухфазной структуры. Закон динамического скейлинга и самоподобное изменение фазовой структуры проявляются на финальной стадии фазового разделения (поздняя стадия 2 в классификации авторов работ [26, 27]).

На основании полученных при моделировании на двумерной решетке данных по изменению во времени среднего размера элементов фазовой структуры (рис. 4, 5), площади (рис. 7, 8), толщины межфазной поверхности (рис. 10) и структурного фактора (рис. 11, 12) рассмотрим картину фазового разделения смеси двух полимеров критического состава и сопоставим ее с литературными данными.

1. Атрибутами ранней стадии спинодального распада являются постоянные размеры растущих флуктуаций и экспоненциальный рост величины структурного фактора при постоянной величине волнового вектора Q . Экспериментальные исследования различных полимерных систем показывают, что продолжительность этой стадии соответствует приведенному времени $0 < \tau_{exp} < 2$. На основании результатов по изменению среднего размера фазовых частиц, приведенных на рис. 4 и 5, трудно установить временной интервал, соответствующий ранней стадии процесса. Действительно, при фиксированном значении параметра Флори-Хаггинаса размеры элементов фазовой структуры, определяемые значениями первого нуля корреляционной функции, непрерывно повышаются для $\tau > 1$ (рис. 4). Однако если в качестве характеристики размеров использовать положение максимума структурного фактора, то при $1 < \tau < 4$ находим (рис. 5), что для использованных значений параметра χ величина Q_M^{-1} не имеет определенно выраженного характера изменения во времени. В то же время данные по эволюции числа гетероконтактов (рис. 8) свидетельствуют о том, что при $\tau \leq 4$ величина N_G изменяется незначительно. Поэтому на основании данных по изменению во времени N_G полагаем, что в проведенных модельных расчетах время $\tau \geq 4$ соответствует моменту окончания начальной стадии спинодального распада. Это позволяет получить приблизительный коэффициент (≈ 2), устанавливающий связь между значениями τ_{exp} и τ , и провести сравнение моментов смены стадий процесса фазового разделения, наблюдавшихся в экспериментах на различных полимерных системах и в наших расчетах.

Поскольку для $\tau < 4$ характеристике размеров посредством первого нуля корреляционной функции отвечает небольшая статистическая ошибка (2%) (тогда как ошибка определения Q_M составляет 12 - 20% в этом временном интервале), заключаем, что размеры фазовых частиц постепенно увеличиваются на ранней стадии спинодального распада, что согласуется с данными работ [1, 2]. Из результатов моделирования следует, что на этом этапе фазового разделения наиболее значительные изменения претерпевает толщина межфазного слоя (рис. 10), которая для $\chi = 0.00250$ уменьшается примерно от $D \approx 1.4$ при $\tau = 1$ до $D \approx 0.8$ при $\tau = 4$.

2. Промежуточной стадии по данным экспериментального исследования спинодального распада в смеси изотопов ПБ [1, 2] и смеси ПБ-ПИ [26, 27] соответствует временной интервал, для которого $2 < \tau_{exp} < 10 - 15$. В литературе утверждалось мнение о том, что на промежуточной стадии составы образующихся фаз достигают равновесных значений, определяемых кривой сосуществования, и процесс переходит из линейного режима в существенно нелинейный. Исследования этой

стадии, выполненные с особой тщательностью в недавних работах [1, 2, 26, 27], показали, что, если процесс распада полимерной смеси на данной стадии контролируется переносом вещества путем диффузии [1, 2], значения показателя степени в законе роста размеров фазовых частиц (соотношение (14)) зависят от температуры охлаждения и составляют $\alpha = 0.09 - 0.26$, но не изменяются на протяжении этого временного интервала; если одновременно с диффузией заметное влияние на перенос вещества оказывает гидродинамическое течение, то α не зависит от температуры, но меняется в пределах от 0.52 до 0.77 для $2 < \tau_{exp} < 15$ [26, 27]. Отметим, что предпринятые в последнее время попытки получить температурную зависимость показателя α в экспериментах с другими полимерными системами [28] и в модельных расчетах [8] пока не дали положительного результата.

Моделирование фазового разделения смеси полимеров на основе нелинейного уравнения (1) предполагает, что процесс распада происходит в результате диффузии компонентов смеси. Расчеты, проведенные с учетом концентрационной зависимости коэффициента подвижности, показали, что для $4 < \tau < \tau^*$ ($\tau^* = 20 - 26$) увеличение значений параметра взаимодействия χ от 0.00202 до 0.00250 (что соответствует "углублению в спинодальную область фазовой диаграммы") вызывает увеличение значений показателя α (соотношение (14)) от 0.15 до 0.22 (рис. 4), но практически не влияет на величину показателя β (0.87 ± 0.02), описывающего изменение во времени максимума структурного фактора. Выполняется и установленное экспериментально для $2 < \tau_{exp} < 10 - 15$ [1, 2, 26, 27] неравенство: $\beta > d\alpha$ (рис. 11). Поскольку величина показателя β определяется вариациями средних размеров фазовых частиц и составом формирующихся фаз (соотношения (19), (21)), из различного характера χ -зависимости показателей α и β заключаем, что скорость нарастания концентрации в каждой из фаз постепенно уменьшается по мере удаления от критической точки: $\langle \Delta\phi(\tau)^2 \rangle - \langle \Delta\eta(\tau)^2 \rangle \sim \tau^{\beta-d\alpha}$. Этот эффект удается выявить в результате введения зависящей от концентрации подвижности.

Вместе с тем результаты, приведенные на рис. 6, показывают, что при фиксированном значении χ рост размеров фазовых частиц на промежуточной стадии не описывается постоянным значением α . Следовательно, в различные моменты этой стадии происходит то усиление, то ослабление изменения состава формирующихся фаз. В моменты времени, которым отвечают максимальная скорость роста средних размеров и максимальные значения показателя α , составы фаз изменяются в меньшей степени. (Отметим, что по мере увеличения параметра взаимодействия χ максимальные значения показателя α достигаются при меньших размерах фазовых частиц.) Это позволяет предположить,

что тогда доминирует в основном коалесценция близко расположенных фазовых частиц (которая в большей степени проявляется при $\chi \geq 0.00250$, когда $\alpha_{\max} \approx 0.28$ и когда размеры частиц очень малы, рис. 6). В конце промежуточной и в начале переходной стадий определяющую роль, по-видимому, играет перестройка внутренней структуры фазовых частиц – ее “уплотнение” (приводящее к увеличению разности между концентрациями в формирующихся фазах $\Delta\phi$), на что указывает некоторое замедление изменения средних размеров (рис. 4) и соответственно уменьшение значений α (рис. 6) при постоянстве показателя степени β (рис. 11). Привлекая данные о профилях концентрации на различных стадиях фазового превращения (рис. 9), можно сделать вывод о том, что в конце промежуточной и в начале переходной стадий возникает ядро фазовой частицы, отличительным признаком которого можно считать малую вариацию (вблизи его центра) концентрации, не обязательно совпадающей с концентрацией в равновесных фазах. Образование такого ядра становится возможным после того, как средний размер элементов фазовой структуры достигает величины $R_0 \approx 2$.

Момент окончания промежуточной стадии τ^* (его оценивали по значениям τ , при которых R_0 становится равным двум), несколько варьируется с величиной параметра χ и составляет $\tau^* = 20 - 26$, что при пересчете с полученным выше коэффициентом соответствует интервалу времени $\tau_{exp}^* \approx \approx 10 - 13$; это вполне согласуется с экспериментом [1, 2, 26, 27].

Итак, в результате моделирования динамики фазового разделения полимерной смеси критического состава при помощи нелинейного уравнения KX с концентрационной зависимостью подвижности компонентов смеси удается получить, с одной стороны, изменение значений показателя α с величиной параметра χ (и соответственно с температурой), а с другой стороны, при сильном отклонении от критической точки независимость значений α от χ . Происхождение неуниверсального характера зависимости средних размеров элементов фазовой структуры от времени при $\chi \leq 0.00250$ может быть отнесено к χ -зависимости составов равновесных фаз. Действительно, из формулы (4) следует, что подвижность компонентов становится тем меньше, чем сильнее концентрация смеси удаляется от критической. Поэтому, когда полимерная смесь критического состава в процессе спинодального распада стремится достичь составов равновесных фаз, которые с увеличением χ различаются все сильнее ($\phi_\beta \rightarrow 1, \phi_\alpha \rightarrow 0$), диффузионный поток оказывается слабее и другие процессы, приводящие к уменьшению свободной энергии системы (коалесценция, срастание частиц), могут в большей степени влиять на формирование фазовой структуры. Отметим, что изменения значений пока-

зателя α наблюдаются в том “температурном” интервале, в котором составы равновесных фаз заметно варьируются; если концентрации в равновесных фазах приближаются к нулю и единице и слабо изменяются с χ , зависимость α от χ исчезает (рис. 4 - 6).

3. Следующая стадия процесса фазового разделения, которую, вслед за авторами работы [2], называем переходной, по мнению многих исследователей, характеризуется тем, что рост размеров фазовых частиц происходит при условии неизменности разницы в составах сформировавшихся к этому моменту фаз. Относительно свойства, сигнализирующего о начале переходной стадии, в литературе имеются различные точки зрения. Авторы работ [1, 2] считают, что переходная стадия начинается, когда значения показателя степени в законе роста размеров фазовых частиц не зависят от температуры ($\alpha = 0.28, \beta > d\alpha$), тогда как в работах [26, 27] ее появление связывается с установлением соотношения $\beta = d\alpha$ (где $\alpha = 0.90 - 0.92, \beta = 2.7 - 2.9$). Для системы d -ПБ- p -ПБ [1, 2] рост размеров фазовых частиц контролируется в начальный момент переходной стадии диффузией компонентов, затем постепенно нарастает влияние гидродинамического течения, которое становится доминирующим механизмом на поздних временах переходной стадии ($\alpha = 1$). Для смеси ПБ и ПИ [26, 27] на протяжении всего временного интервала, соответствующего переходной стадии, рост фазовых частиц определяется исключительно процессами течения. По результатам экспериментальных исследований [1, 2, 26, 27] можно заключить, что на продолжительность переходной стадии спинодального распада заметное влияние оказывает механизм, контролирующий фазовое разделение на этом этапе процесса. Когда доминирует гидродинамическое течение, инициируемое межфазным натяжением, формирование фазовой структуры существенно ускоряется. В этом случае, согласно данным работ [26, 27], переходная стадия продолжается до $\tau_{exp} \approx 90 - 120$. Если же в начале переходной стадии преобладает диффузионный рост фазовых частиц, как в системе d -ПБ- p -ПБ [1, 2], тогда интервал времени, соответствующий данной стадии, расширяется до $\tau_{exp} \approx 200$.

Результаты моделирования позволили выявить следующие особенности поведения полимерной смеси на переходной стадии процесса спинодального распада:

- размеры частиц практически не зависят от величины параметра χ (рис. 4, 5);
- между значениями показателей степени, характеризующих изменение во времени среднего размера элементов фазовой структуры и максимальной величины структурного фактора, в интервале $35 < \tau < 100$ устанавливается соотношение $\beta \equiv d\alpha$ (рис. 11), как и в эксперименте со смесью

ПБ–ПИ [26, 27] (но для системы d -ПБ– p -ПБ $\beta > d\alpha$ на переходной стадии [1, 2]);

- законы, которые управляют изменением во времени размеров фазовых частиц и площади межфазной поверхности (рис. 7), становятся одинаковыми ($\gamma = \alpha$) (это отличает полученные при моделировании результаты от данных эксперимента для системы ПБ–ПИ [27], $\gamma > \alpha$);
- толщина межфазного слоя практически остается неизменной (рис. 10), достигая своей равновесной величины при $\tau = 50 - 100$; однако доля, которую составляет толщина межфазного слоя относительно среднего размера фазовой частицы, уменьшается примерно от 30% в ее начале до 12 - 14% в конце (если в качестве критерия окончания переходной стадии использовать достижение скейлинговой функцией предельной формы при $\tau \approx 500$);
- скейлинговая функция $F(Q/Q_M)$ оказывается неуниверсальной для всего исследованного диапазона значений волновых чисел (рис. 12), что, согласно литературным данным, обусловлено наличием наряду с изменяющимся размером фазовых частиц дополнительной шкалы размеров, которая определяется толщиной межфазного слоя и дает заметный вклад в скейлинговую функцию.

По данным расчетов, на переходной стадии составы формирующихся фазовых структур продолжают постепенно изменяться (гистограммы на рис. 1). Однако скорость приближения к составам равновесных фаз оказывается очень низкой, о чем свидетельствует соотношение между показателями α и β : $\beta \approx d\alpha$, выполняющееся при $\tau > 35$ (рис. 11).

4. На финальной стадии системы, подвергающиеся спинодальному распаду, приобретают уникальное свойство: морфология фазовой структуры изменяется во времени самоподобным образом. Для оценки перехода процесса фазового разделения в финальную стадию используются различные критерии. В литературе широкое распространение получил [2, 3, 24, 25] критерий, основанный на соотношении между показателями α и β ($\beta = d\alpha$), которое отражает изменение глобальных свойств фазовой структуры – ее средних размеров. Авторы работ [26, 27] в качестве такого критерия принимают достижение равенства между показателями степени, описывающими изменение во времени средних размеров фазовых частиц и площади межфазной поверхности: $\gamma = \alpha$. Рассмотрим этот вопрос, привлекая полученный в результате моделирования набор величин, которые характеризуют как глобальные, так и локальные свойства фазовой структуры. Для процесса фазового разделения, описываемого нелинейным уравнением КХ, показано, что соотношение $\gamma = \alpha$ соответствует переходу от промежуточной к переходной стадии процесса ($\tau^* = 20 - 26$, в зависимости от величины параметра Флори–Хаггинса, рис. 4, 7); соотношение $\beta \approx d\alpha$ устанавливается

в интервале $35 < \tau < 100$ (рис. 11), когда составы фаз отличаются от равновесных и скейлинговая функция продолжает изменяться при $Q \neq Q_M$ (рис. 12). Следовательно, ни один из критериев, широко применяемых при анализе экспериментальных результатов, не работает в нашем случае. Более оправданным представляется использование в качестве оценки наступления финальной стадии процесса фазового разделения условия независимости скейлинговой функции от времени. Это гарантирует выполнение закона динамического скейлинга, при помощи которого структурный фактор (и, следовательно, параметры фазовой структуры – ее средние размеры, площадь и толщина межфазной поверхности) может быть определен в любой последующий (предыдущий) момент времени путем соответствующего растяжения (сжатия) шкалы времени и длины (соотношение (22)). Из полученных данных заключаем, что финальная стадия процесса фазового разделения наступает при $\tau \approx 500$ (при пересчете $\tau_{exp} \approx 250$), когда удовлетворяется условие $R_0 \gg D$ (к этому моменту времени толщина межфазного слоя принимает свое равновесное значение: для $\chi = 0.00250 D = 0.50 - 0.55$ (рис. 10), а средние размеры фрагментов фазовой структуры составляют $R_0 \approx 4$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе нелинейного уравнения Кана–Хилларда с подвижностью, зависящей от концентрации компонентов, проведено моделирование на простой квадратной решетке динамики фазового разделения в симметричной смеси полимеров ($N_A = N_B = 1000$) критического состава ($\phi_c = 0.5$). Для разных значений параметра Флори–Хаггинса получены данные об изменении при спинодальном распаде средних размеров элементов фазовой структуры, площади межфазной поверхности, толщины межфазного слоя и структурного фактора. Результаты моделирования свидетельствуют о существовании (промежуточной) стадии процесса (ей соответствует интервал времени $4 < \tau < 20 - 26$), в пределах которой эволюция средних размеров фазовых частиц в рассмотренном диапазоне значений χ (0.00202 - 0.00300) не может быть представлена универсальной зависимостью. Неуниверсальность поведения выявляется за счет введения зависящей от концентрации подвижности и проявляется в условиях, когда составы равновесных фаз заметно варьируются с величиной χ ; в то же время, когда температурные вариации состава равновесных фаз становятся малыми, наблюдаем универсальность изменения во времени средних размеров фазовых частиц при разных χ . Полученные результаты позволяют связать между собой различные точки зрения относительно существования температурной зависимости показателя α на промежуточной стадии

при самопроизвольном формировании фазовой структуры из лабильных смесей полимеров критического состава. Показано также, что изменение во времени средних размеров фазовых частиц и площади межфазной поверхности описывается, начиная с переходной стадии (которой отвечает интервал $26 < \tau < 500$), одинаковыми степенными законами ($\gamma = \alpha$); на всех стадиях процесса изменение во времени числа гетероконтактов (соответствующих приведенной удельной площади межфазной поверхности) практически не зависит от величины параметра χ ; толщина межфазного слоя достигает своей равновесной величины на переходной стадии процесса при $\tau = 50 - 100$, а скейлинговая функция принимает свою предельную форму (что гарантирует выполнение закона динамического скейлинга) на финальной стадии процесса при $\tau \geq 500$, когда средний размер фазовых частиц значительно превышает толщину межфазного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiltzius P., Bates F.S., Heffner W.R. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. № 15. P. 1538.
2. Bates F.S., Wiltzius P. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 5. P. 3258.
3. Gunton J.D., San Miguel M., Sashi P.S. // Phase Transitions and Critical Phenomena / Ed. by Domb C., Lebowitz J.L. 1983. V. 8. P. 267, 479.
4. Petschek R., Metiu H. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 7. P. 3443.
5. Rogers T.M., Elder K.R., Desai C. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 16. P. 9638.
6. Митлин В.С., Маневич Л.И., Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 3. С. 495.
7. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9.
8. Chakrabarti A., Toral R., Gunton J.D., Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 11. P. 6899.
9. Cahn J.W. // Trans. Metall. AIME. 1968. V. 242. № 2. P. 166.
10. Cook H.E. // Acta Metall. 1970. V. 18. № 3. P. 297.
11. De Gennes P.G. // J. Phys. Lett. (France). 1977. Т. 38. № 21. P. L441.
12. Joanny J.F. // J. Phys. A. 1978. V. 11. № 5. P. L117.
13. Binder K. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 12. P. 6387.
14. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Статистическая физика. 3-е изд. М.: Наука, 1976. Ч. 1.
15. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 4756.
16. Pincus P. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 4. P. 1996.
17. Okado M., Han Ch.C. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 9. P. 5317.
18. Яненко Н.Н. Метод дробных шагов решения многомерных задач математической физики. Новосибирск: Наука, 1967.
19. Chou Y.C., Goldburg W.I. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. № 5. P. 2105.
20. Snyder H.L., Meakin P. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 11. P. 5588.
21. Langer J.S., Bar-on M., Miller H.D. // Phys. Rev. A. 1975. V. 11. № 4. P. 1417.
22. Ariyapady M.V., Haus J., Nauman E.B. // Polym. Prepr. 1989. V. 30. № 2. P. 92.
23. Лишинец Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
24. Nose T. // Phase Transitions. 1987. V. 8. № 3. P. 245.
25. Hashimoto T. // Phase Transitions. 1988. V. 12. № 1. P. 47.
26. Hashimoto T., Takenaka M., Jinnal H. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. № 5. P. 457.
27. Takenaka M., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 8. P. 6177.
28. Kuwahara H., Sato H., Kubota K. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 8. P. 5905.
29. Siggia E.D. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. № 2. P. 595.
30. Binder K. // Z. Phys. B. 1981. V. 43. № 2. P. 119.
31. Chakrabarti A., Toral R., Gunton J.D. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 7. P. 4386.
32. Joanny J.F., Leibler L. // J. Phys. (France). 1978. Т. 39. № 9. P. 951.
33. Gilmer J., Goldstein N., Stein R.S. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 12. P. 2219.
34. Porod G. // Small Angle X-Ray Scattering / Ed. by Glatte O., Kratky L. New York: Acad. Press, 1982. P. 17.
35. Binder K., Stauffer D. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. № 17. P. 1006.
36. Furukawa H. // Adv. Phys. 1985. V. 34. № 6. P. 703.
37. Binder K., Kalos M.H., Lebowitz J.L., Marro J. // Adv. Colloid Interf. Sci. 1979. V. 10. P. 173.
38. Nose T. // Space-Time Organization in Macromolecular Fluids / Ed. by Tanaka F., Doi M., Ohta T. Berlin: Springer, 1989. P. 40.
39. Takenaka M., Izumitani T., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 7. P. 4566.
40. Ohta T., Nozaki H. // Space-Time Organization in Macromolecular Fluids / Ed. by Tanaka F., Doi M., Ohta T. Berlin: Springer, 1989. P. 51.
41. Fratzl P., Lebowitz J.L. // Acta Metall. 1989. V. 37. № 12. P. 3245.
42. Yeung C. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 9. P. 1135.
43. Puri S., Oono Y. // J. Phys. A. 1988. V. 21. № 15. P. L755.
44. Roland Ch., Grant M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 16. P. 11971.
45. Strobl G.R. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. P. 558.
46. Schwahn D., Hahn K., Streib J., Springer T. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 11. P. 8383.

The Dynamics of Phase Separation in a Polymer Mixture of Critical Composition. The Effect of Temperature

A. I. Dolinnyi

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract – The dynamics of phase separation of a polymer mixture of critical composition was simulated on a simple square lattice using nonlinear Cahn–Hilliard equation assuming that the mobility of the components is controlled by their concentrations. The data on variation of the mean dimensions of the elements of phase structure, interfacial area, thickness of interfacial layer, and structural factor during spinodal decomposition were obtained for different values of the Flory–Huggins parameter χ . Four stages of the process may be distinguished: the early, intermediate, transient, and final stages, each showing inherent kinetic features. For the time span corresponding to the intermediate stage (and the examined interval of χ values), the increase in the mean dimensions of the elements of the phase structure cannot be represented with a universal plot. Beginning from the transient stage of the process, time variations of the mean dimensions of phase particles and of the interfacial area are described by the same exponential law. The thickness of interfacial layer reaches an equilibrium value during the transient stage of the process. In spite of the fact that attainment of equilibrium concentrations (determined by the Flory–Huggins equation) by each of the forming phases is significantly slowed down, because the mobility in the Cahn–Hilliard equation is concentration-dependent, the scaling function becomes universal (ensuring the validity of the dynamic scaling law) at the final stage of the process, when the mean dimensions of phase particles are much greater than the thickness of interfacial layer.