

УДК 541.64.536.7

ДИНАМИКА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ КРИТИЧЕСКОГО СОСТАВА В СИММЕТРИЧНЫХ ПЛЕНКАХ¹

© 1996 г. А. И. Долинный

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

Поступила в редакцию 14.10.94 г.

На основе нелинейного уравнения Кана–Хилларда в предположении о зависимости подвижности от концентрации компонентов проведено моделирование (на простой квадратной решетке) динамики фазового разделения в смеси полимеров, расположенной в виде тонкой пленки между одинаковыми параллельными непроницаемыми стенками. Для разных значений параметра, описывающего силу короткодействующего поверхностного поля стенок, получены данные о том, как распределение концентрации по сечению пленки, средние размеры и асимметрия элементов фазовой структуры в объеме пленки, толщина адсорбционных слоев изменяются в процессе спинодального распада. Показано, что осцилляции состава смеси в сечении пленки, которые связаны с периодичностью в расположении элементов структуры в пространстве между стенками, возникают только при наличии адсорбции одного из компонентов и затухают в пределах одного периода колебаний относительно среднего состава смеси (если отсутствует суперпозиция осцилляций состава, порождаемых каждой из стенок). На эволюцию фазовой структуры в объеме пленки существенно влияет понижение концентрации смеси за счет оттока вещества к адсорбирующему стенкам: когда уменьшение концентрации незначительно, фрагменты фазовой структуры растут по закону $t^{1/3}$, характерному для неограниченных систем при диффузионном механизме роста; если в результате адсорбции концентрация в объеме пленки становится меньше некоторой величины, тогда на определенных стадиях процесса рост элементов структуры резко замедляется. На начальных стадиях спинодального распада элементы структуры приобретают асимметричную форму; доля анизотропных элементов увеличивается как по мере уменьшения толщины пленки (при неизменной силе поверхностного поля), так и по мере усиления притяжения молекул к стенке (при постоянной толщине пленки); со временем одни анизотропные элементы превращаются в другие, однако при дальнейшей эволюции они становятся изотропными. Эволюция адсорбционного слоя существенно зависит от силы поверхностного поля: при слабом притяжении молекул к стенке адсорбционный слой оказывается протяженным (лишь немного уступая размерам элементов структуры в объеме пленки), а его толщина изменяется во времени по закону,циальному росту фазовых образований в бесконечной системе; плотные и компактные адсорбционные слои (протяженность которых заметно меньше размеров элементов структуры в объеме пленки) образуются при сильных поверхностных полях, толщина таких слоев сложным образом изменяется во времени.

Значительный прогресс, достигнутый в понимании закономерностей как динамики фазового разделения в объемных системах [1–7], так и переходов смачивания [8–12], позволил в последнее время перейти к рассмотрению более сложной проблемы о влиянии поверхности субстрата на кинетику фазового разделения лабильных систем. Априори можно выделить несколько причин, действие которых способно повлиять на протекание процесса спинодального распада. С одной стороны, нарушение трансляционной подвижности молекул, а также изменение координационного числа и химических потенциалов

компонентов системы вблизи стенки могут регулировать флуктуации в некоторой части системы. С другой стороны, в нестабильных системах при температурах, близких к критической, наряду с образованием фаз в объеме будут формироваться протяженные смачивающие слои (в результате протекания поверхностных фазовых переходов). Более того, взаимодействие образовавшихся фаз с субстратом должно вызвать такую перестройку двухфазной структуры, которая обеспечивает минимум свободной энергии всей системы.

Результаты первых работ показали, что конкуренция процессов, протекающих в объеме системы и вблизи поверхности субстрата, приводит к совершенно неожиданным эффектам. Так, Болл и Иссери [13] предсказали, что на определенных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5466) и Международного научного фонда (грант M5K000).

стадиях фазового разделения лабильной системы стенка может инициировать образование анизотропной фазовой структуры, которая представляет собой последовательность слоев различных фаз, располагающихся друг за другом параллельно стенке. Джонс и др. [14] экспериментально подтвердили существование значительных осцилляций состава вблизи стенки при спинодальном распаде смеси изотопов сополимеров этилена и пропилена. Другая особенность динамики фазового разделения вблизи стенки, обнаруженная Вилциусом и Каммингом [15, 16], заключается в том, что средние размеры фрагментов фазовой структуры на поверхности стенки растут значительно быстрее (в соответствии с законом $t^{3/2}$), чем в объеме системы. Однако столь быстрое формирование смачивающих слоев на поверхности субстрата (спинодальное смачивание по определению Лоу [17, 18]) наблюдается не для всех систем. Согласно результатам работ [17, 18], при фазовом разделении смеси ацетона и гексадекана критического состава смачивающие слои более тяжелой фазы гексадекана на границе с воздухом могут в течение многих часов пребывать в метастабильном состоянии, и переход к равновесному смачивающему слою происходит чрезвычайно медленно (нуклеационное смачивание по Лоу). Обнаруженные особенности как в морфологии двухфазной структуры вблизи стенки, так и в динамике фазового разделения стимулировали новые экспериментальные исследования, которые проводятся с ограниченно смешивающимися жидкостями [19–22], растворами [21, 22] и смесями полимеров [23–27]; изучается также поведение систем, в которых в качестве субстрата использованы подвижные частицы некритической фазы [28]. Экспериментальные исследования подкрепляются расчетами в рамках различных моделей [29–35], которые позволяют лучше понять физику наблюдаемых явлений. Однако эта проблема остается еще малоизученной.

Когда фазовое разделение происходит в ограниченных системах (в тонких пленках, порах различной геометрии и т.д.), то очевидно, что по мере сжатия, сопровождающегося увеличением доли молекул, свойства которых возмущаются под влиянием стенок, фазовые диаграммы различных систем должны существенно меняться по сравнению с объемными диаграммами. Ранее на основе модели открытой поры было показано [36–38], что трансформация диаграмм растворов гибкоцепных полимеров при переходе от объемной системы к тонкой пленке сопряжена не только с варьированием положения кривой сосуществования равновесных фаз, наблюдавшихся в объемной системе, и положения критической точки, но связана и с возможностью протекания внутри поры поверхностного перехода. Такие фазовые диаграммы отражают трехфазное равновесие и рав-

новесие фаз, образующихся в результате поверхностного перехода. В настоящей работе исследована динамика фазового разделения смеси гибкоцепных полимеров критического состава, находящейся в виде тонкой пленки между одинаковыми параллельными непроницаемыми стенками, которые преимущественно притягивают один из компонентов смеси. Основное внимание обращено на рассмотрение следующих аспектов: влияние силы поверхностного поля стенки на распределение концентрации в пространстве между непроницаемыми стенками и морфологию образующейся двухфазной структуры; закономерности роста элементов фазовой структуры в условиях сжатия; изменение во времени толщины адсорбционных слоев в пленках разной толщины и при разной силе поверхностного поля.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим стабильную однофазную смесь двух полимеров А и В, которая располагается в виде пленки между параллельными стенками. Это могут быть свободные полимерные пленки (границящие с воздухом), пленки, нанесенные на поверхность твердого тела, или полимерные прослойки между твердыми телами. В результате воздействия со стороны стенок устанавливается равновесное распределение концентрации, обеспечивающее минимум свободной энергии системы. Однако, как показывает исследование адсорбции из смеси изотопов ПС (находящейся в стабильном состоянии) на границах с воздухом и кремнием [39–41], процесс релаксации концентрации к равновесному распределению протекает чрезвычайно медленно. В связи с этим будем предполагать, что исходная полимерная смесь, заполняющая пространство между стенками, стабильна и не чувствует присутствия стенок (как если бы поверхностное поле было отключено), и концентрация ф компонента А постоянна по сечению пленки. Мгновенно изменив температуру, переведем пленку однородной полимерной смеси в состояние, соответствующее лабильной области фазовой диаграммы, и одновременно включим поверхностное поле. При этом считаем, что температура в каждой точке пленки устанавливается одновременно.

Эволюцию бинарной смеси полимеров критического состава в пленке в процессе фазового разделения моделировали при помощи нелинейного уравнения Кана–Хилларда с подвижностью M , зависящей от концентрации смеси. Изменение состава смеси в точке пространства \mathbf{r} в момент времени t $\phi(\mathbf{r}, t)$ описывали уравнением [42]

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

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Для концентрационной зависимости подвижности M использовали соотношение

$$M = M_0 \phi(1 - \phi) \quad (2)$$

В уравнении (1) $F[\phi(\mathbf{r}, t)]$ представляет функционал свободной энергии пленки полимерной смеси, учитывающий как взаимодействие между сегментами полимерных цепей и наличие неоднородностей концентрации в системе, так и взаимодействие сегментов со стенками, ограничивающими полимерную пленку. Этот функционал выражается следующим образом:

$$F[\phi(\mathbf{r}, t)] = F_0[\phi(\mathbf{r}, t)] + F_s[\phi(\mathbf{r}, t)] \quad (3)$$

$$\frac{F_0[\phi(\mathbf{r}, t)]}{k_B T} = a^{-3} \int d\mathbf{r} \left[f(\phi) + \frac{a^2}{36\phi(1-\phi)} (\nabla \phi)^2 \right] \quad (4)$$

$$f(\phi) = N_A^{-1} \phi \ln \phi + N_B^{-1} (1 - \phi) \ln (1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi) \quad (5)$$

Здесь N_A, N_B – число сегментов в макромолекулах вида А и В соответственно, a – размер сегментов полимерной цепи (который полагаем одинаковым для макромолекул различного вида и принимаем в дальнейшем $a = 1$), χ – параметр Флори–Хаггинса, описывающий парные взаимодействия между сегментами полимерных цепей.

Как и при моделировании динамики фазового разделения бинарной смеси полимеров в бесконечном объеме [42], в рассматриваемой кинетической модели (1)–(5) мы пренебрегаем термическим шумом, что, согласно результатам исследования [43], оправдано для объемных полимерных смесей за исключением узкого интервала температур вблизи критической точки.

Слагаемое $F_s[\phi(\mathbf{r}, t)]$, ответственное за взаимодействия сегментов со стенками, запишем в виде

$$\frac{F_s[\phi(\mathbf{r}, t)]}{k_B T} = a^{-3} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

Результаты работ [39–41] свидетельствуют о том, что наблюдаемое экспериментально равновесное распределение концентрации в стабильной симметричной полимерной смеси ($N_A = N_B$) вблизи поверхности стенки может быть получено в рамках теорий среднего поля, в которых принимается короткодействующий характер потенциала стенки $V(\mathbf{r})$. Поэтому и при рассмотрении кинетики процесса фазового разделения полимерной смеси в данной работе принимаем, что действие потенциала $V(\mathbf{r})$ локализовано у поверхности стенок, а сам потенциал может быть задан при помощи единственного параметра σ , значение которого равно константе

$$V(\mathbf{r})|_S = \sigma \quad (7)$$

$V(\mathbf{r}) = 0$ в противном случае

Знак параметра σ определяет адсорбцию либо компонента А (при $\sigma < 0$), либо компонента В (при $\sigma > 0$) смеси на стенках. Далее принимаем, что в любой момент процесса спинодального распада полимерной смеси изменение состава вблизи поверхности стенки отвечает условию локального равновесия

$$\{ n[18\phi(1-\phi)]^{-1} \nabla \phi(\mathbf{r}, t) - \sigma \}|_S = 0, \quad (8)$$

где n – вектор, перпендикулярный стенке.

Будем предполагать, что стенки являются непроницаемыми как для полимерных цепей, так и для молекул вещества каждой из стенок. Условие непроницаемости (отсутствие потока вещества через границы стенок), обеспечивающее сохранение постоянного состава полимерной смеси внутри пленки, приводит к уравнению

$$n M \nabla \frac{\delta F(\phi(\mathbf{r}, t))}{\delta \phi}|_S = 0 \quad (9)$$

Уравнения (1)–(9) после некоторых преобразований аппроксимировали конечными разностями, выбирая в качестве новых переменных $x = r(\chi - \chi_c)^{1/2}$ и $t = M_0(\chi - \chi_c)^2 t$, и решали на квадратной решетке $x = \{x, y\}$ с размерами $[0, L]^* [0, H]$. Стенки располагали параллельно оси x и помещали в $y = 0$ и $y = H$. Ширину пленок H варьировали в пределах от 8 до 64; размеры области в направлении оси x во всех “опытах” поддерживали постоянными ($L = 100$). Бесконечную протяженность пленок вдоль оси x обеспечивали в модели путем наложения периодических граничных условий на свободных концах области (при $x = 0$ и L). В расчетах принимали, что смесь состоит из макромолекул одинаковой длины $N_A = N_B = 1000$ и имеет критический состав ($\phi_c = 0.5$).

Метод продольно-поперечной прогонки [44] применяли для численного интегрирования уравнений (1)–(9). В объеме пленки ему отвечает разностная схема, которая полностью соответствует схеме, ранее использованной при моделировании динамики фазового разделения в объемной смеси полимеров [42]. Для короткодействующего поверхностного поля дополнительные условия, появляющиеся на границах пленки и задаваемые в рассматриваемой кинетической модели уравнениями (8) и (9), приводят к небольшой модификации разностной схемы для двух слоев решетки, ближайших к каждой из стенок. Решения получены для значения параметра Флори–Хаггинса, соответствующего приведенной температуре ($\chi - \chi_c)/\chi_c = 0.075$ (где χ_c – критическое значение параметра χ).

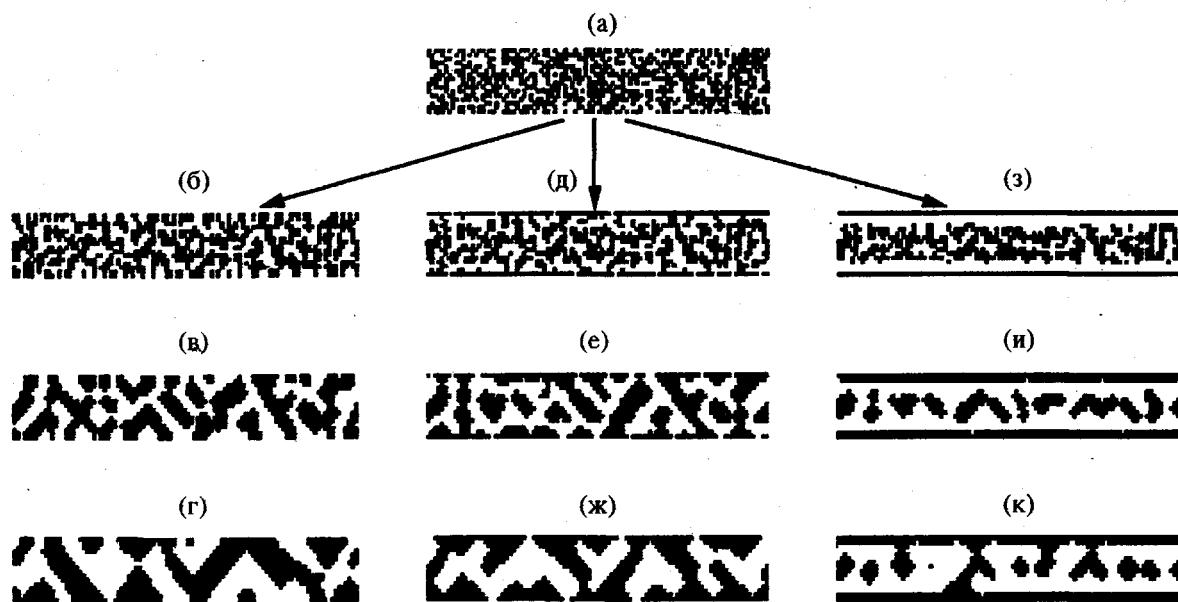


Рис. 1. Двухфазная структура, возникающая при спинодальном распаде полимерной смеси критического состава, находящейся в виде пленки между одинаковыми параллельными стенками, в моменты времени $\tau = 0$ (а), 10 (б, д, з), 100 (в, е, и), 500 (г, ж, к) при $\sigma = 0$ (б-г), -0.0005 (д-ж), -0.0050 (з-к). $H = 16$. Темные области – ячейки решетки, концентрация компонента А в которых превышает среднюю концентрацию в системе.

Характеризующие силу поверхностного поля значения параметра σ (в уравнении (7)) варьировали в пределах $\sigma = 0 \dots -0.005$. Максимальная величина параметра $|\sigma|$, задаваемая в расчетах, обеспечивала не только адсорбцию компонента А на стенах, но и оказывалась достаточной для того, чтобы в условиях равновесия при $(\chi - \chi_c)/\chi_c = 0.075$ вызвать полное смачивание одиночной стеки (в полубесконечной полимерной смеси) равновесной А-фазой, содержащей в избытке компонент А [45–47]. Отметим, что максимальное из задаваемых значений $|\sigma|$ было близким к значению этого параметра, экспериментально найденному в работах [39–41] из равновесных профилей концентрации, которые формируются на границе с воздухом при адсорбции дейтерированного ПС из смесей нормального и дейтерированного ПС. В то же время значение $\sigma = 0$ соответствует полному отсутствию избирательного заполнения поверхности стеки каким-либо компонентом полимерной смеси, что для полубесконечной системы отвечает условиям несмачивания.

Предполагаем также, что в начальный момент времени ($\tau = 0$) флуктуации концентрации в полимерной системе равномерно распределены вокруг средней концентрации $\phi_0 (= \phi_c)$ с амплитудой $|\chi_c - \chi|^{1/4}$ (как в объемной системе [42]). Начальное пространственное распределение концентрации на решетке задавали при помощи набора случайных чисел. Численное интегрирование уравнений (1)–(9) позволяло определить концентрацию смеси в каждой ячейке решетки в различ-

ные моменты времени. В большинстве “опытов” максимальное время “наблюдения” соответствовало $\tau = 1000$. Средние значения рассчитываемых величин находили путем усреднения данных по 20 независимым траекториям, каждой из которых отвечало начальное распределение концентрации со своим набором случайных чисел.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Влияние силы поверхностного поля на эволюцию фазовой структуры в тонкой пленке

Чтобы представить, как происходит образование двухфазной структуры из лабильной смеси критического состава в пространстве между непроницаемыми стенками, и выявить влияние толщины пленки и энергии притяжения компонентов смеси к стенкам, рассмотрим сначала изменение во времени распределения концентрации на решетке, которое получено при интегрировании уравнений (1)–(9). Анализируя данные $\phi(x, \tau)$ (рис. 1, темные области – это ячейки решетки, для которых $\phi(x, \tau) > \phi_0$), можно отметить следующие особенности фазового разделения в условиях сжатия.

1. В случае сильного притяжения компонента А к стенкам образование адсорбционных слоев на ранних этапах фазового разделения (рис. 1з) приводит, с одной стороны, к формированию вблизи них слоев (далее будем называть их приповерхностными), в которых концентрация компонента А ниже средней, а с другой, вызывает такое регу-

лярное расположение зарождающихся элементов А-фазы в объеме пленки, что появляется некоторое подобие слоевой фазовой структуры (с большим числом разрывов внутри каждого слоя и большим числом связей между слоями).

2. Со временем частицы А-фазы растут и постепенно перемещаются к центру пленки (рис. 1и).

3. В дальнейшем такие частицы диффундируют из центра пленки к стенкам и объединяются с адсорбционными слоями, что приводит к образованию, по форме напоминающим капли смачивающей жидкости (рис. 1к).

4. На поздних стадиях процесса слияние капель, расположенных на противоположных стенках, обеспечивает концентрирование А-фазы в каналах, соединяющих адсорбционные слои (рис. 1к).

5. Сила поверхностного поля должна существенно влиять на морфологию двухфазной системы, формирующейся в процессе спинодального распада в пленке. С уменьшением энергии адсорбции (рис. 1б–1ж) должна возрастать доля поверхности стенок, находящаяся в контакте с В-фазой (богатой компонентом В), менее совершенными становятся приповерхностные слои; исчезают признаки упорядоченного расположения частиц А-фазы в объеме пленки и увеличивается (на определенных стадиях процесса) число мостиков между каплями, расположенными на противоположных стенках (рис. 1г, 1ж). В отсутствие адсорбции (рис. 1б–1г) полностью исчезают признаки какого-либо преимущественного расположения А-фазы в пространстве между стенками.

Анализ результатов расчетов, проведенных в данной работе, свидетельствует о том, что морфология фазовой структуры, возникающей на поздних стадиях спинодального распада, определяется и толщиной пленок и энергией поверхностных взаимодействий. Так, при $\sigma = -0.0050$ концентрирование А-фазы в каналах не наблюдалось для пленок, толщиной $H = 8, 12, 32, 64$, при этом в тонких пленках ($H = 8$) А-фаза полностью сосредоточена у стенок, а В-фаза расположена в центральной части пленки.

Выяснению особенностей в структуре фаз, образующихся при фазовом разделении в пространственно ограниченных системах, посвящены теоретические исследования [48–51]. На основе феноменологической теории было предсказано [48], что в цилиндрических порах могут существовать три типа фазовых структур (различающиеся формой), переход между которыми оказывается весьма резким и может рассматриваться как фазовый переход первого рода. Расчеты в рамках соответствующих моделей, выполненные недавно методом Монте-Карло [49, 50] и с применением нелинейного уравнения Кана–Хилларда–Кука [51], подтверждают, что геометрические ограничения, способность смачивать поверхность субст-

рата будут определять морфологию возникающей фазовой структуры. Аналогичный вывод можно сделать и на основании приведенных выше результатов.

Профили концентрации позволяют получить усредненную картину распределения концентрации полимерной смеси по сечению пленки. Исходя из значений концентрации компонента А в каждой ячейке решетки $\Phi(x, y, t)$, полученных при численном решении уравнений (1)–(9), для различных стадий фазового разделения лабильной полимерной смеси рассчитывали концентрацию, $\Phi(y, t)$, в слое y , параллельном границам пленки

$$\Phi(y, t) = L^{-1} \left\langle \sum_i \Phi_{i,j}(t) \right\rangle \quad (10)$$

В формуле (10) суммирование производится по ячейкам решетки, находящихся на одинаковом расстоянии от левой стенки в j -м слое, и результат усредняется по $N = 20$ независимым траекториям, каждая из которых получается из своего случайного распределения концентрации в начальный момент времени. Для каждого слоя у среднеквадратичное отклонение $\{ \sum_1^N [(\Phi(y, t) - L^{-1} \sum_i \Phi_{i,j}(t))^2 / (N - 1)] \}^{1/2}$ не превышало ± 0.05 .

На рис. 2 представлены профили концентрации полимерной смеси, соответствующие значениям параметра $\sigma = 0 \dots -0.005$. Эти результаты позволяют обобщить картину процесса фазового разделения в полимерной пленке критического состава, приведенную на рис. 1 только для одной траектории. В начальный момент времени концентрация практически постоянна по сечению пленки. Если поверхность стенки преимущественно взаимодействует с одним из компонентов смеси, то распределение концентрации по сечению пленки приобретает вид концентрационных волн, которые распространяются от каждой из границ пленки и постепенно затухают в ее объеме. Как видно из рис. 2в–2е, периоды таких волн увеличиваются со временем (кривые 1, 2), и на определенных этапах фазового разделения в пленках толщиной $H = 16$ волны, генерируемые каждой стенкой, начинают перекрываться, в результате чего локальный минимум в центре пленки (образующийся на начальных этапах фазового разделения) с $\Phi(H/2, t) \approx \Phi_0$ превращается в локальный максимум с $\Phi(H/2, t) > \Phi_0$ (кривые 3). На более поздних стадиях спинодального распада можно наблюдать постепенное уменьшение концентрации смеси в этом локальном максимуме до полного его исчезновения (кривые 4).

Из рис. 2в–2е видно, что картина эволюции профиля концентрации оказывается качественно одинаковой в пленках равной толщины при разных величинах поверхностного поля. Однако

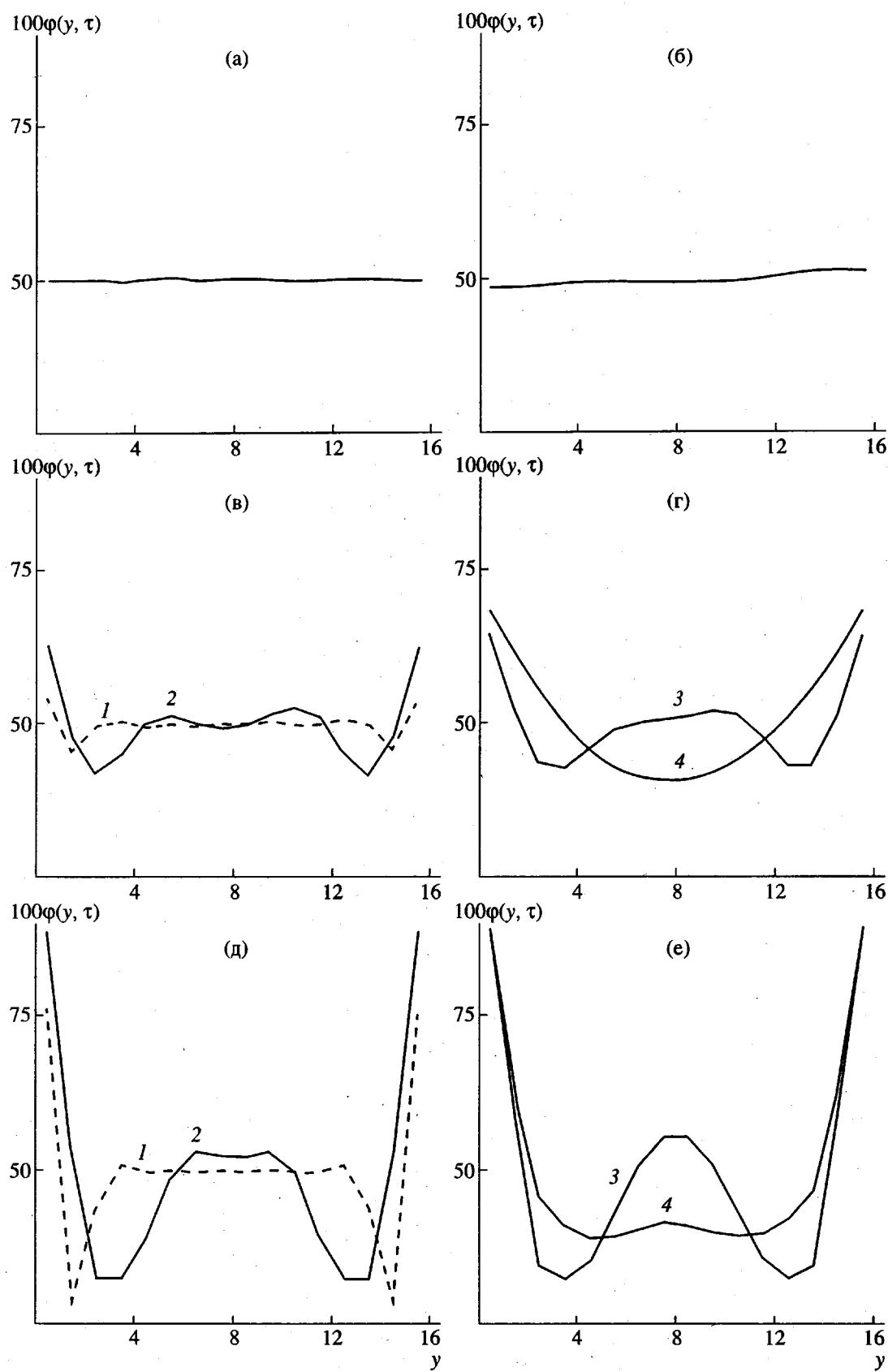


Рис. 2. Профиль концентрации лабильной полимерной смеси критического состава в сечении симметричной пленки в моменты времени $\tau = 50$ (а; в, д, кривые 2), 1 (в, д, кривые 1), 100 (г, е, кривые 3), 1000 (б; г, е, кривые 4) при $\sigma = 0$ (а, б), -0.0005 (в, г), -0.0050 (д, е). $H = 16$.

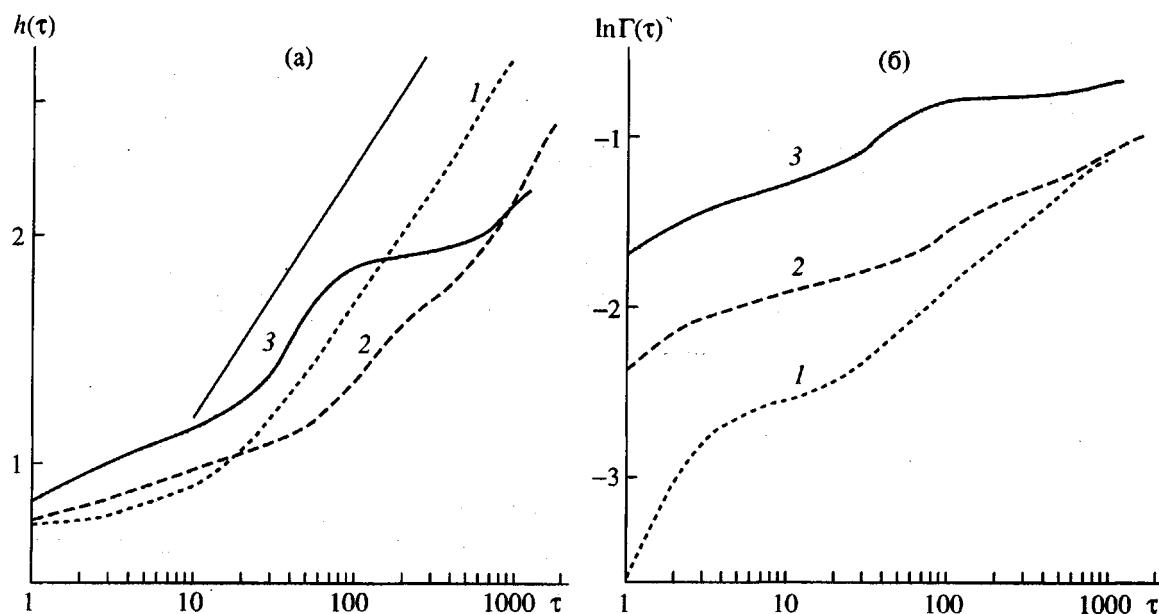


Рис. 3. Изменение во времени толщины адсорбционного слоя $h(\tau)$ (а) и величины адсорбции $\Gamma(\tau)$ (б) при фазовом разделении полимерной смеси критического состава в симметричной пленке при $\sigma = -0.0005$ (1); -0.0020 (2) и -0.0050 (3). $H = 16$. Прямая линия на рис. а проведена с наклоном $1/3$.

можно отметить и различия, которые связаны в основном с уменьшением амплитуды концентрационных волн. Результаты, приведенные на рис. 2а, 2б, свидетельствуют о том, что в отсутствие адсорбции концентрация полимерной смеси равномерно распределена по сечению пленки в течение всего времени "наблюдения" процесса спинодального распада.

Влияние силы поверхностного поля на формирование адсорбционных слоев в процессе спинодального распада полимерной смеси

Данные, приведенные на рис. 1 и 2, свидетельствуют о том, что в лабильной системе, находящейся в пространстве между непроницаемыми стенками, процессы перегруппировки молекул внутри пленки сопряжены с адсорбцией компонента, обладающего сродством к поверхности стенок. Представляет интерес рассмотреть, как адсорбционный слой формируется из лабильной полимерной смеси критического состава в симметричной пленке при варьировании силы поверхностного поля стенки.

Толщину адсорбционного слоя $h(\tau)$ определяем из профилей концентрации $\phi(y, \tau)$ как расстояние от стенки, на котором достигается равенство

$$\phi(h(\tau), \tau) = 0.5 \quad (11)$$

Величину $h(\tau)$, удовлетворяющую соотношению (11), рассчитывали на основании полинома второй степени, при помощи которого описывали участок профиля концентрации $\phi(y, \tau)$ вблизи

границ пленки, включающий три точки и покрывающий значение 0.5.

Величину адсорбции $\Gamma(\tau)$ компонента А на поверхности стенок находили по формуле

$$\Gamma(\tau) = \sum_{y: \phi(y, \tau) > \phi_0} [\phi(y, \tau) - \phi_0] \quad (12)$$

Рассчитываемые по формулам (11) и (12) величины для каждой из границ полимерной пленки усредняли по 20 реализациям. Для симметричных пленок в качестве $h(\tau)$ и $\Gamma(\tau)$ брали среднее значение величин, полученных для каждой из границ пленки.

На рис. 3а, 3б представлены соответственно данные по изменению толщины адсорбционного слоя и адсорбции компонента А во времени. Из этих рисунков видно, что при низких величинах параметра, характеризующего поверхностное поле ($\sigma = -0.0005$), на графиках зависимости $h(\tau)$ (кривая 1) выделяются два временных интервала, на которых скорости роста адсорбционных слоев весьма различны. На начальных стадиях процесса фазового разделения полимерной смеси критического состава имеет место незначительное утолщение адсорбционных слоев со временем. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что столь малые изменения величины $h(\tau)$ происходят при довольно значительном (при $\tau < 5$) увеличении адсорбции (рис. 3б, кривая 1). В пределах второго временного интервала (при $\tau > 30$) величины $h(\tau)$ и $\Gamma(\tau)$ изменяются симбатично (рис. 3, кривые 1), при этом $h(\tau)$ растет практически с постоянной и более высокой скоростью. Перест-

ройка двухфазной структуры (рис. 1д–1ж), образующейся в пространстве между стенками на этих этапах фазового разделения (при $\tau > 30$), позволяют связать повышение скорости формирования адсорбционных слоев с эволюцией фазовых частиц, которые слились с адсорбционными слоями.

Более сложный характер изменения $h(\tau)$ и $\Gamma(\tau)$ во времени наблюдается при $\sigma = -0.0050$ (когда сила поверхностного поля, становится достаточно для того, чтобы вызвать в равновесных условиях полное смачивание одиночной стенки А-фазой). Кривые 3 на рис. 3 отвечают такой ситуации и показывают, что в этих условиях на начальных стадиях процесса фазового разделения полимерной смеси образуются более толстые адсорбционные слои, изменение которых во времени происходит также очень медленно. Затем наступает резкое ускорение формирования адсорбционного слоя ($30 < \tau < 70$), которое продолжается до тех пор, пока толщина адсорбционного слоя становится равной примерно двум ячейкам решетки, после чего вновь наблюдаем замедление. И наконец при $\tau > 300$, начинает проявлять себя диффузия частиц А-фазы из объема пленки к ее границам с последующим их объединением с адсорбционными слоями, что снова вызывает повышение скорости роста граничных слоев.

Взаимное расположение кривых $h(\tau)$ на рис. 3а показывает, что при $\tau > 100$ толщина адсорбционного слоя на низкоэнергетической поверхности (кривая 1) оказывается выше, чем $h(\tau)$ для высокоэнергетической поверхности (кривая 3), хотя адсорбция компонента А, как и следовало ожидать, изменяется симбатно с силой поверхностного поля (рис. 3б, кривые 1 и 3). Из этих данных следует, что в условиях, когда один из компонентов смеси сильно притягивается субстратом, адсорбционные слои оказываются плотными и компактными, а при их формировании периоды ускоренного роста могут сменяться периодами замедления, что, по-видимому, обусловлено важной ролью, которую приповерхностные (обдененные адсорбирующимися компонентом) слои играют в этом процессе.

Увеличение во времени толщины адсорбционного слоя описываем степенной зависимостью вида

$$h(\tau) \sim \tau^\alpha \quad (13)$$

(аналогично тому, как принято характеризовать рост фазовых частиц в процессе фазового разделения объемных систем [1–8]). Находим, что на начальных стадиях спинодального распада полимерной смеси критического состава (при $3 \leq \tau \leq 10$) значения показателя α в соотношении (13) составляют ~ 0.07 (близки к нулю) для исследованного интервала величин $|\sigma|$ (0.0005–0.0050), тогда как в периоды ускоренного роста адсорбционных

слоев ($\tau > 30$ при $\sigma = -0.0005$, $30 < \tau < 70$ при $\sigma = -0.0050$) значения α увеличиваются до $1/3$ (это хорошо видно из параллельности графиков $h(\tau)$ прямой, проведенной на рис. 3а с наклоном $1/3$).

Формирование адсорбционных слоев в процессе спинодального распада полимерной смеси в пленках различной толщины

Как было показано (рис. 2), распределение концентрации по сечению пленки, возникающее при спинодальном распаде полимерной смеси критического состава, принимает вид волн. Увеличение с течением времени периода волн, распространяющихся от каждой из стенок в объем пленки, приводит для рассмотренных тонких пленок ($H = 16$) к их суперпозиции и образованию профиля концентрации с единственным локальным максимумом в центре симметричной пленки. Возникает вопрос, как далеко такие концентрационные волны могут распространяться от границы пленки? Ответ на него мы пытались получить, моделируя динамику фазового разделения в пленках большей толщины (тем самым уменьшая влияние “ограниченности” системы) при неизменной величине параметра, описывающего поверхностное поле стенок ($\sigma = -0.0050$).

Профили концентрации полимерной смеси в пленках, толщина которых соответствует $H = 32$ и 64, приведены на рис. 4а–4г для разных стадий фазового разделения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что модуляции концентрации, которые сопряжены с адсорбцией одного из компонентов смеси на стенках, способны распространиться на расстояние только одной длины волны. Период такой концентрационной волны, как можно видеть из данных рис. 4в–4г, увеличивается в процессе спинодального распада от 4–5 (в единицах размера ячейки) при $\tau = 1$ (рис. 2д, 4а, 4в, кривые 1) и достигает ~ 18 (рис. 4г, кривая 4) на поздних стадиях процесса (при $\tau = 1000$). Поэтому в симметричных пленках, толщина которых больше удвоенного периода таких волн на временах $\tau < 1000$, невозможно наблюдать суперпозицию концентрационных волн, порождаемых каждой стенкой. И напротив, когда толщина пленки меньше этой величины, концентрационные волны должны перекрываться, что и показывают результаты, приведенные на рис. 4б (кривая 4) для пленки с $H = 32$. Вероятно, за пределами возмущенных стенкой областей системы должны действовать законы созревания двухфазной структуры, характерные для объемной полимерной смеси [42]. В условиях “сильного сжатия” возмущающее влияние стенок должно затрагивать всю систему на самых ранних стадиях фазового разделения. Это хорошо видно из данных, представленных на рис. 4д, 4е для самой тонкой из исследованных полимерных пленок ($H = 8$). Действитель-

ДОЛИННЫЙ

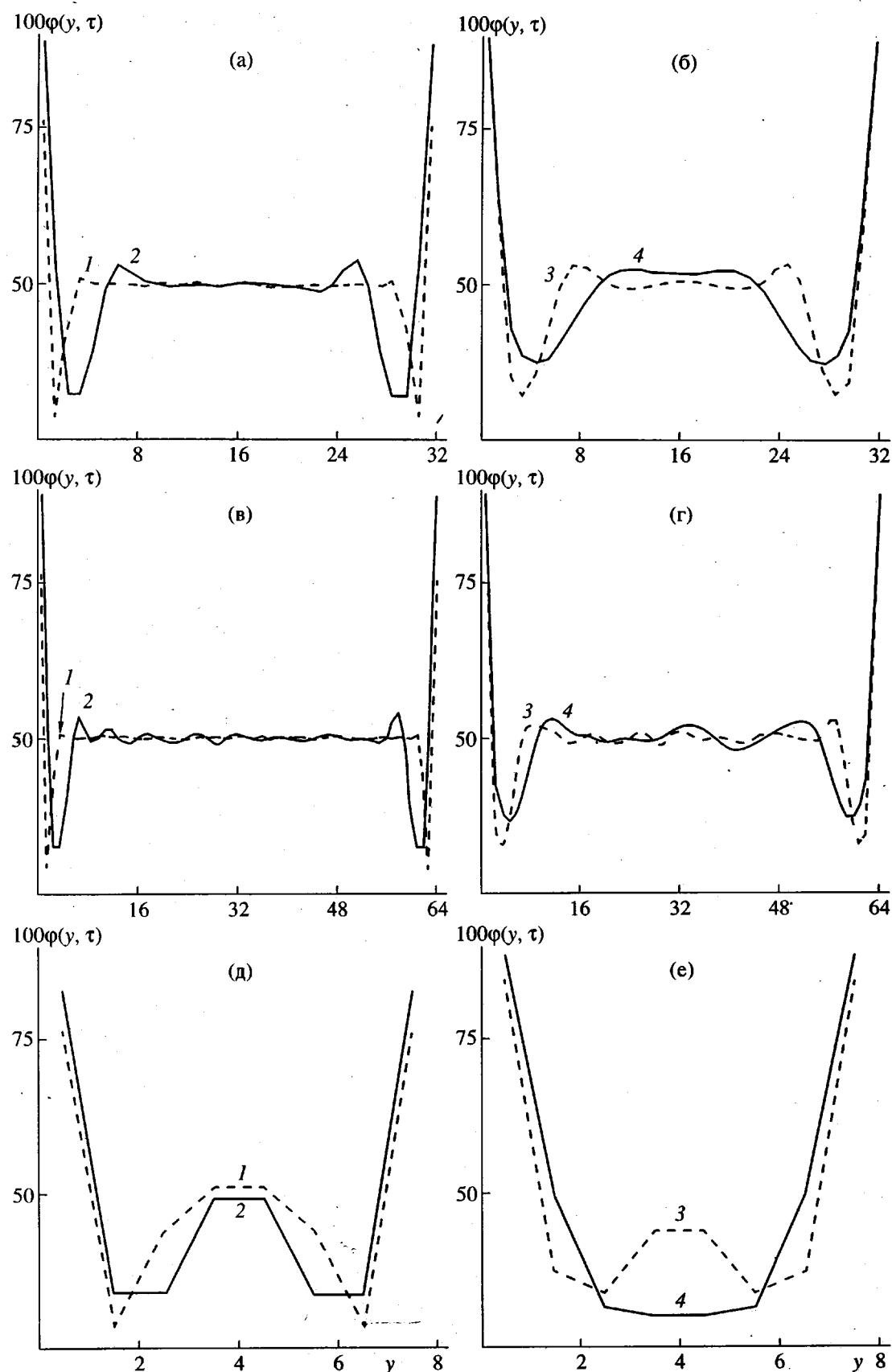


Рис. 4. Профиль концентрации лабильной полимерной смеси критического состава в сечении симметричной пленки в моменты времени $\tau = 1$ (1), 50 (2), 100 (3), 1000 (4) при $H = 32$ (а, б), 64 (в, г) и $\tau = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 100 (4) при $H = 8$ (д, е). $\sigma = -0.0050$.

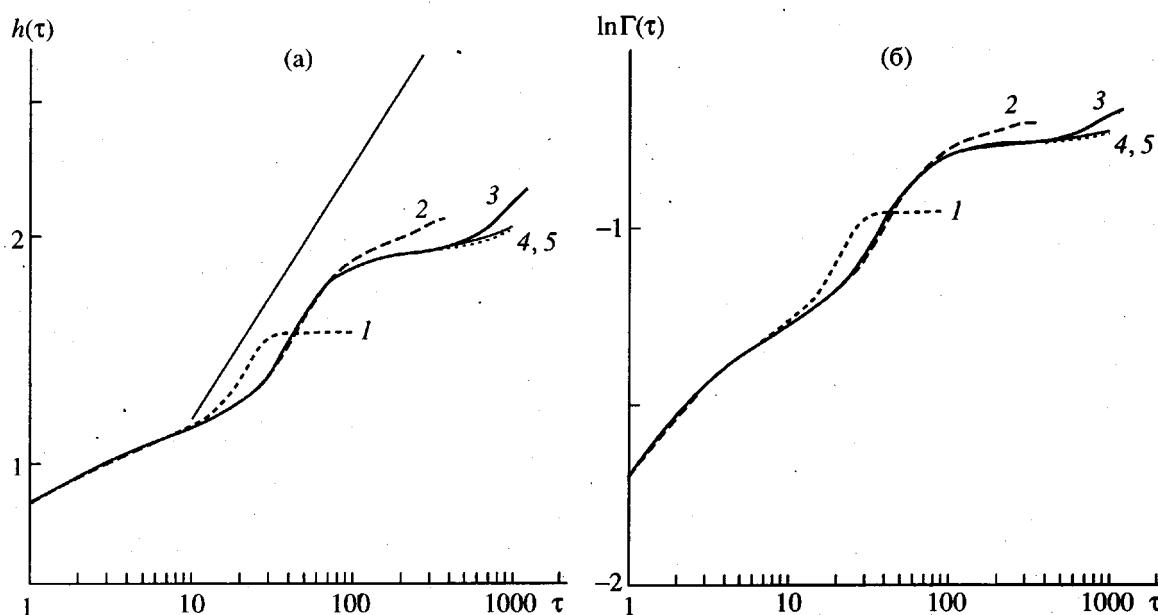


Рис. 5. Изменение во времени толщины адсорбционного слоя $h(\tau)$ (а) и величины адсорбции $\Gamma(\tau)$ (б) при фазовом разделении полимерной смеси критического состава в симметричной пленке при $H = 8$ (1), 12 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5). $\sigma = -0.0050$. Прямая линия на рис. а проведена с наклоном $1/3$.

но, уже в самые начальные моменты рассматриваемого процесса (кривая 1, соответствующая $\tau = 1$) формируется профиль концентрации компонента А с единственным локальным максимумом в центре пленки, который очень быстро исчезает, демонстрируя, что в "объеме" пленки не остается частиц фазы, содержащей компонент А в избытке, и что А-фаза полностью локализована у стенок, ограничивающих пленку.

Сравним теперь, как толщина адсорбционного слоя и адсорбция компонента А изменяются во времени в пленках разной толщины при фиксированной силе поверхностного поля. Соответствующие данные представлены на рис. 5а, 5б. По рисункам можно проследить, что для пленок толщиной $H = 32$ и 64 величины $h(\tau)$ и $\Gamma(\tau)$ оказываются практически на одной кривой во всем временном интервале $\tau < 1000$. Когда толщина пленки понижается, наблюдаются отклонения от этой общей кривой. Результаты показывают, что, начиная с определенного момента времени τ^* , в более тонких пленках формирование адсорбционного слоя происходит быстрее. По кривым 1–3 на рис. 5 можно оценить, что τ^* составляет ~ 300 , 100 и 10 при толщине полимерной пленки $H = 16$, 12 и 8 соответственно. Отметим, что построение адсорбционного слоя в процессе спинодального распада в самых тонких из исследованных пленок полностью завершается к моменту времени $\tau \geq 30$ (рис. 5а, 5б, кривые 1). На основании данных, приведенных на рис. 5, а также из морфологии двухфазной системы, образующейся на различных этапах спинодального распада, заключаем, что отклонения от единой кривой воз-

никают в тот момент, когда к границам пленки подходят частицы А-фазы, сформировавшиеся в объеме пленки.

Совпадение кривых $h(\tau)$, отвечающих пленкам разной толщины (рис. 5) для определенных временных интервалов (которые меняются с величиной H), означает, что и значения показателей α в соотношении (13), характеризующие рост во времени толщины адсорбционного слоя, не зависят от толщины пленки на тех же отрезках времени. Стадия быстрого роста $h(\tau)$ в пленках с $H = 8$ наблюдается во временном интервале $\tau \geq 15–25$ (в пленках толщиной $H = 12–64$ при $\tau \geq 30–70$), но $\alpha \approx 1/3$. Равенство значений показателей свидетельствует о том, что формирование адсорбционных слоев при спинодальном распаде полимерной смеси на стадиях как медленного, так и быстрого роста этих слоев совершенно не меняется с толщиной полимерной пленки в условиях, когда поверхностное поле стенок поддерживается постоянным.

Эволюция элементов фазовой структуры в объеме полимерной пленки

Выше были рассмотрены результаты, касающиеся того, как концентрация полимерной смеси распределяется в пространстве между непроницаемыми стенками в процессе спинодального распада и как протяженность адсорбционного слоя изменяется во времени. Обратимся теперь к исследованию эволюции двухфазной структуры в условиях сжатия в объеме пленки. "Объемную часть" пленки определим формальным образом,

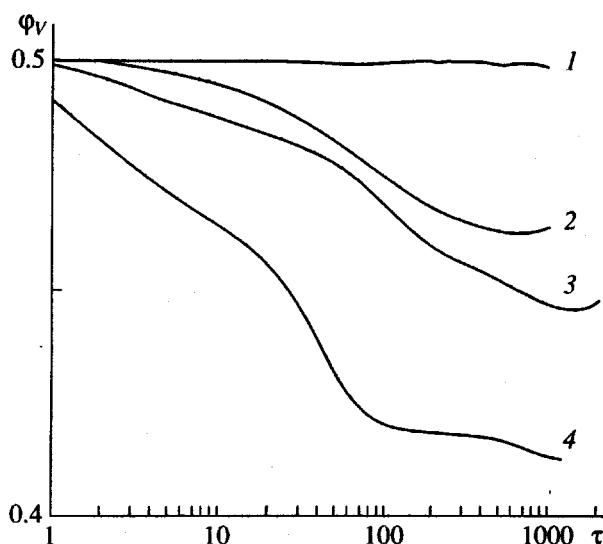


Рис. 6. Изменение во времени концентрации полимерной смеси в "реакционном объеме" при спинодальном распаде полимерной смеси критического состава в симметричной пленке при $\sigma = 0$ (1); -0.0005 (2); -0.0020 (3) и -0.0050 (4). $H = 16$.

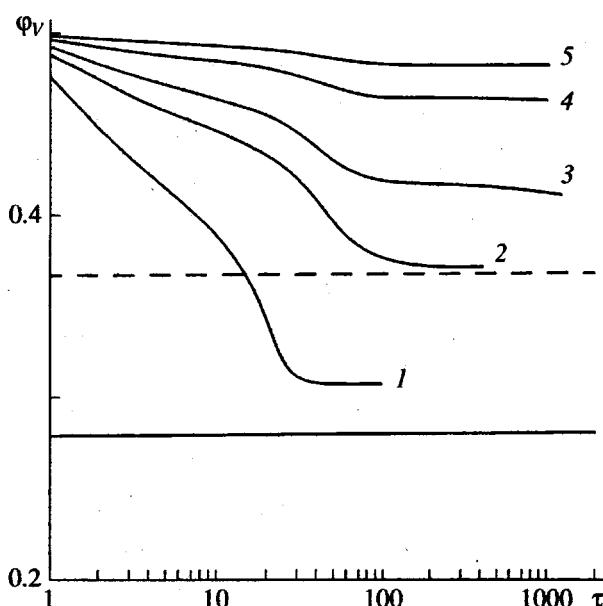


Рис. 7. Изменение во времени концентрации полимерной смеси в "реакционном объеме" при спинодальном распаде полимерной смеси критического состава в симметричной пленке при $H = 8$ (1), 12 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5). $\sigma = -0.0050$. Концентрации на бинодали и спинодали, рассчитанные по формуле (5), показаны сплошной и штриховой линиями соответственно.

отнеся к ней область $[x, y]$ с $2 < y < H - 2$. Следующие аргументы могут служить некоторым обоснованием такого выбора. Во-первых, в большинстве рассмотренных случаев толщина адсорбционных слоев даже на поздних стадиях фазового разделения (при $\tau = 1000$) лишь немногого превы-

шает $h = 2$ (рис. 3а, 5а). Во-вторых, в течение длительного времени частицы А-фазы в выделенной области существуют изолированно от адсорбционного слоя (рис. 1). Эволюция именно таких частиц представляет интерес.

Процесс фазового разделения в объеме пленки оказывается подверженным воздействию дополнительных факторов по сравнению с аналогичным процессом в неограниченной объемной смеси. Действительно, в результате формирования адсорбционного слоя количество адсорбирующегося компонента, как видно из рис. 6 и 7, постепенно и неравномерно выводится из "реакционного объема". Это приводит к тому, что в объеме тонких пленок, в которых естественно происходит наиболее значительное уменьшение концентрации, состояние системы может сдвигаться от лабильного к метастабильному и даже стабильному [36]. Кроме того, в самом "реакционном объеме" имеет место перераспределение концентрации, при котором компонент А постепенно перемещается к центру пленки (рис. 2, 4).

Рост элементов фазовой структуры будем анализировать по данным изменения в процессе спинодальном распада первого нуля корреляционной функции. В отличие от работы [42] здесь рассчитываем функцию $G(x, \tau)$, которая описывает корреляции в расположении элементов только в направлении оси x

$$G(x, \tau) = H_y^{-1} L^{-1} \times \\ \times \left\langle \sum_{y-x_i} [\phi(x_i, y; \tau) - \bar{\Phi}_0][\phi(x_i + x, y; \tau) - \bar{\Phi}_0] \right\rangle, \quad (14)$$

где H_y – толщина "объемного" слоя; угловые скобки означают усреднение по начальному распределению концентрации в пленке. Отметим одно обстоятельство, которое возникает при расчете корреляционной функции по формуле (14), когда $\bar{\Phi}_0$ – средняя концентрация в "объеме" пленки: на определенных временных интервалах функция $G(x, \tau)$ осциллирует относительно некоторого неравного нулю значения. Это свидетельствует о появлении регулярного расположения элементов фазовой структуры внутри пленки. Чтобы обеспечить осцилляции функции $G(x, \tau)$ относительно нулевого значения, в формуле (14) в качестве $\bar{\Phi}_0$ использовали значение средней концентрации для каждого решеточного ряда y . С учетом сказанного рассчитывали функцию $G(x, \tau)$, которая содержит в себе сильно огрубленную информацию о происходящем в "объеме" пленки. Величина первого нуля парной корреляционной функции R_{0x} определялась из значений $G(x, \tau)$ так же, как в работе [42].

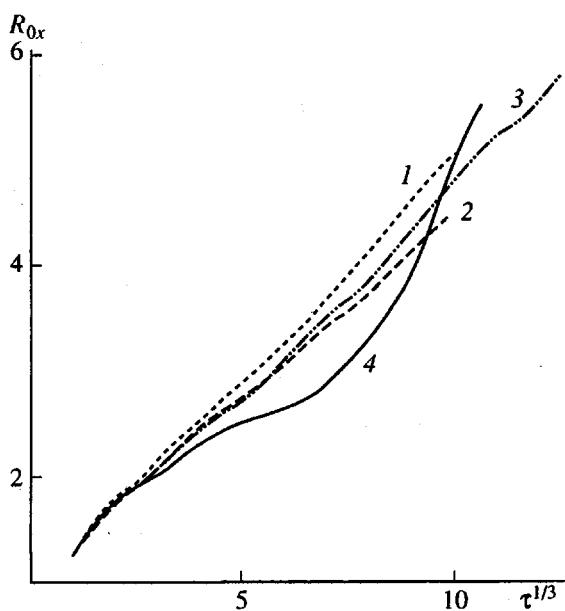


Рис. 8. Изменение во времени средних размеров элементов фазовой структуры в направлении оси x при $\sigma = 0$ (1); -0.0005 (2); -0.0020 (3) и -0.0050 (4). $H = 16$.

Результаты расчетов R_{0x} приведены на рис. 8 и 9 соответственно для различных значений σ и H . По рисункам можно проследить, что при $t < 10$ для всех рассмотренных ситуаций графики $R_{0x}(t)$ практически совпадают. Следовательно, на начальных стадиях спинодального распада, когда (как мы выяснили ранее [42]) наблюдается интенсивный рост флуктуаций состава и формируются ядра частиц А-фазы (концентрация в которых приближается к концентрации равновесной А-фазы), толщина пленок и энергия притяжения молекул к поверхности стенок не оказывают сколь-нибудь заметного влияния на процесс формирования двухфазной структуры в "объеме" пленки. Совершенно иная ситуация складывается при $t > 30$. Находим, что при $H = 32$ и 64 (рис. 9, кривые 4, 5) графики $R_{0x}(t)$ практически совмещаются друг с другом (как и при малых значениях t) и представляют собой прямую линию в координатах $R_{0x}-t^{1/3}$. Значительные отклонения от линейной зависимости R_{0x} от $t^{1/3}$ возникают, когда H уменьшается (рис. 9, кривые 1–3). Эти результаты показывают, что формирование фазовой структуры в "объеме" пленки должно существенно замедляться при переходе от толстых к тонким пленкам полимерной смеси. Более быстрое изменение величины R_{0x} с t (происходящее при $t > 300$ для $H = 16$) отражает, по-видимому, тот факт, что в выделенную формальным образом объемную часть пленки начинают проникать частицы А-фазы, присоединившиеся к адсорбционному слою, и изменение во времени размера таких частиц определяет характер зависимости $R_{0x}(t)$. На совсем

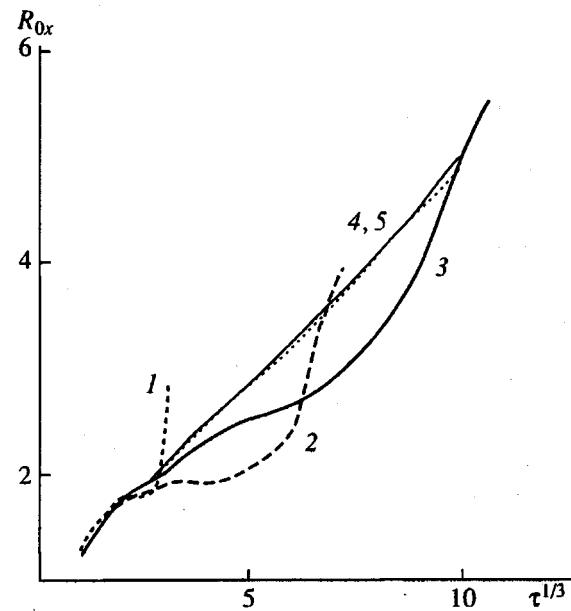


Рис. 9. Изменение во времени средних размеров элементов фазовой структуры в направлении оси x при $H = 8$ (1), 12 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5). $\sigma = -0.0050$.

поздних временах ход графиков $R_{0x}(t)$ (рис. 9, кривые 2, 3) снова меняется: теперь они стремятся расположиться параллельно графикам $R_{0x}(t)$, полученным для толстых пленок (кривые 4, 5). Это, по-видимому, связано с тем, что размеры капелек, "прорастающих" в формальном образом выделенную нами объемную часть пленки, а впоследствии и размеры мостиков А-фазы, образовавшиеся в результате объединения капелек А-фазы на противоположных стенках, изменяются со временем точно так же, как и размеры частиц А-фазы в "объеме" толстых пленок.

Сопоставляя данные, представленные на рис. 6 и 8, 7 и 9, замечаем, что медленный рост элементов фазовой структуры наблюдается только в тех случаях, когда в результате адсорбции одного из компонентов смеси на стенках его концентрация в "объеме" пленки становится ниже некоторой "критической" величины. Именно со значительным сдвигом концентрации относительно начального среднего значения можно связать медленное изменение размеров частиц А-фазы в "объемной части" пленки. Естественно, что выталкивание за такую предельную концентрацию достигается путем варьирования либо толщины пленки при неизменной (но достаточной) силе поверхностного поля, либо силы взаимодействия субстрата с одним из компонентов смеси при постоянной толщине пленки. Действительно, в тонких пленках ($H = 8$) при высоком содержании одного из компонентов к субстрату концентрация может уменьшиться до уровня (рис. 7, кривая 1), соответствующего слабо метастабильному или даже

стабильному состоянию полимерной смеси внутри пленки. Поэтому образовавшиеся частицы малого размера ($R_{0x} = 1.7-1.8$) не имеют возможности расти дальше, а растворяются и быстро "перегоняются" в адсорбционный слой. Собственно такие образования еще трудно рассматривать как элементы фазы, поскольку при столь малых размерах отсутствует хорошо сформированное ядро А-фазы [42]. С увеличением "реакционного объема" в более толстых пленках концентрация (вследствие адсорбции компонента А на стенках) изменяется в меньшей степени по сравнению с предыдущим случаем, что позволяет элементам структуры увеличиваться в размере, однако с меньшей скоростью (рис. 9, кривая 3), чем в толстых пленках (рис. 9, кривые 4, 5). Данные, представленные на рис. 8 (кривые 1-3), показывают, что и при слабых поверхностных полях в более тонких пленках созревание фазовой структуры подчиняется закону, характерному для бесконечной объемной системы, хотя размер ее элементов внутри пленок несколько понижается с увеличением $|\sigma|$.

Обратим внимание на следующие обнаруженные экспериментально [52-58] особенности фазового разделения в пористых материалах и в гелях: сильное уменьшение скорости фазового разделения и отсутствие макроскопических фаз. Одна из причин такого поведения, по мнению авторов работ [48-51], заключается в том, что домены А-фазы оказываются разделенными в пространстве доменами В-фазы. В цилиндрических порах такое строение обеспечивает одинаковую кривизну поверхности элементов фазовой структуры и затрудняет "перекачивание" вещества между доменами по любому из известных механизмов [1-7]; процесс фазового разделения останавливается на уровне микродоменов (не дойдя до образования макроскопических фаз), так как только коалесценция при столкновении может обеспечить дальнейший рост доменов. Таким образом, кинетические ограничения будут препятствовать достижению термодинамического равновесия при фазовом разделении систем в цилиндрических порах. Другая причина, на которую указывают результаты теоретических исследований динамики фазового разделения в пористых средах [59, 60] и тонких пленках [32, 34, 50, 51], связана с уменьшением скорости роста доменов (даже при отсутствии адсорбции одного из компонентов смеси на стенках), когда их размеры становятся соизмеримыми с размером поры.

Итак, в отличие от работ [59, 60] на поздних временах ($\tau = 1000$) не обнаруживаются какие-либо отклонения от зависимости $R_{0x} \sim \tau^{1/3}$ в достаточно тонких пленках ($H = 16$) (рис. 8, кривые 1-3) при $|\sigma| \leq 0.0020$ и в толстых пленках (рис. 9, кривые 4, 5) при $\sigma = -0.0050$. Вероятнее всего, процесс фазового разделения при $\tau \leq 1000$ не достигает той ста-

дии, на которой А-фаза полностью концентрируется в каналах, простирающихся от одной стенки к другой (рис. 1). В то же время в пленках толщиной $H = 8-16$ (рис. 9, кривые 1-3) при достаточной силе поверхностного поля обнаруживается значительное замедление (и даже прекращение) роста элементов фазовой структуры, которое происходит одновременно с сильным понижением концентрации смеси в "реакционном объеме" (рис. 7, кривые 1-3). Наблюдаемый эффект напоминает пиннинг созревания фазовой структуры, открытый Хашимото с соавторами [61-63] при экспериментальном исследовании спинодального распада в "бесконечных" смесях полимеров, состав которых отличается от критического.

Таким образом, результаты моделирования свидетельствуют о том, что торможение формирования фазовой структуры в процессе спинодального распада полимерной смеси в пространстве между непроницаемыми стенками может быть обусловлено значительным понижением концентрации в объеме пленки вследствие адсорбции одного из компонентов на стенках.

Сравним теперь, как соотносятся между собой протяженности адсорбционного слоя и элементов фазовой структуры на разных стадиях спинодального распада полимерной смеси. Как видно из рис. 5а и 9 (кривые 4, 5), для толстых пленок, когда выполняется закон роста $R_{0x}(\tau) \sim \tau^{1/3}$, размеры элементов структуры в объеме пленки, характеризуемые первым нулем корреляционной функции, превышают толщину адсорбционного слоя (так, для $H = 32, 64$ при $\tau = 1000$ $R_{0x} = 5, a \approx 2$). Если же формирование фазовой структуры замедляется, что отмечается для пленок, толщиной $H \leq 16$ (при $\sigma = -0.0050$), то различие между протяженностями частиц в объеме, с одной стороны, и адсорбционного слоя, с другой, уменьшается, и тем существенней, чем тоньше полимерная пленка (рис. 5а и 9, кривые 1-3); при $H = 8 R_{0x}$ составляет (к моменту резкого подъема) всего лишь 1.7-1.8, а $a \approx 1.3-1.4$. Сближение $R_{0x}(\tau)$ и $h(\tau)$ наблюдается и при уменьшении силы поверхностного поля (хотя соотношение $R_{0x}(\tau) > h(\tau)$ продолжает выполняться). Данные, представленные на рис. 3а и 8, показывают, что в этом случае сближение достигается не за счет торможения созревания фазовой структуры в объеме пленки, а в результате того, что с уменьшением величины $|\sigma|$ адсорбционные слои становятся более протяженными (рис. 3а, кривая 1), но разрывными (рис. 1д-1ж).

В работе [42] мы анализировали, как различные параметры двухфазной структуры (средние размеры ее элементов, площадь и толщина межфазной поверхности) варьируются в процессе спинодального распада бесконечной двухкомпонентной смеси полимеров, и нашли, что при $\tau > 22$ для степени переохлаждения $(\chi - \chi_c)/\chi_c = 0.075$ из-

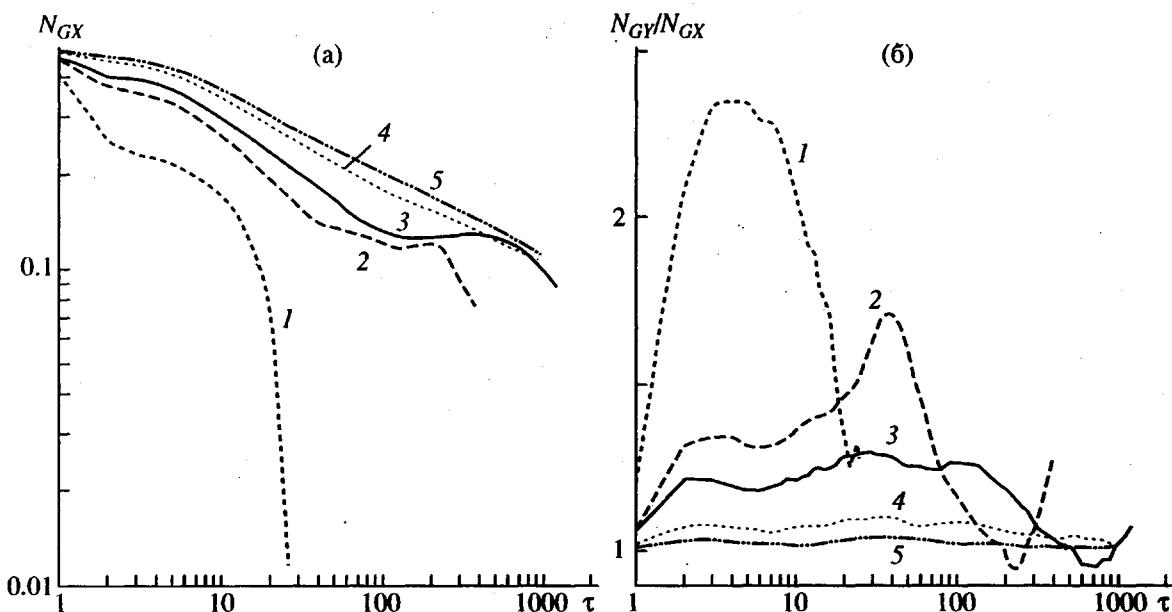


Рис. 10. Изменение во времени числа гетероконтактов в направлении оси x , N_{Gx} (а) и отношения числа гетероконтактов по направлениям осей y и x , N_{Gy}/N_{Gx} (б) при $H = 8$ (1), 12 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5). $\sigma = -0.0050$.

менение со временем как размеров элементов, так и площади межфазной поверхности описываются одинаковыми степенными законами. При этом площадь (периметр для рассматриваемых двумерных систем) межфазной поверхности мы характеризовали числом гетероконтактов. Используем это обстоятельство, чтобы получить представление о том, как при эволюции фазовой структуры в условиях сжатия изменяется асимметрия ее элементов. Для этой цели выбираем в качестве меры протяженности элементов в направлениях, параллельном и перпендикулярном границам пленки, число гетероконтактов в направлениях координатных осей (обозначим эти величины как N_{Gx} и N_{Gy} соответственно). За "объем" пленки, как и ранее, принимаем ту ее часть, которая заключена в пределах $[x, y] \in 2 < y < H - 2$. Под величиной N_{Gx} (N_{Gy}) будем понимать число контактов между соседними в направлении x (y) ячейками решетки, концентрация компонента А в которых выше и ниже средней концентрации в системе. Поскольку в настоящей работе исследуются пленки различной толщины, число гетероконтактов, усредненное по всем реализациям, относим к общему числу связей в "объеме" пленки.

Используя величины N_{Gx} и N_{Gy} как приближенную оценку протяженности частиц А-фазы в направлении координатных осей, определяем их преимущественную ориентацию вдоль оси x как отношение N_{Gy}/N_{Gx} . Отметим, однако, что ряд факторов способен внести значительные искажения в определение протяженности посредством величины N_G . Одним из них является "шерохова-

тость" поверхности формирующейся фазовой структуры; к счастью, со временем межфазная поверхность становится более гладкой и значение этого фактора уменьшается. На характер изменения величин N_{Gx} и N_{Gy} во времени также влияет (в отличие от бесконечной объемной системы) уменьшение концентрации (соответственно объемной доли А-фазы) в "реакционном объеме", но это обстоятельство не должно существенно сказаться на выявлении асимметрии частиц из отношения N_{Gy}/N_{Gx} .

С учетом сделанных замечаний перейдем к анализу изменений приведенного числа гетероконтактов N_{Gx} и отношения N_{Gy}/N_{Gx} во времени. Рассмотрение начнем с наиболее простого случая – толстой пленки ($H = 64$) (рис. 10, кривые 5). Как и следовало ожидать, из хода графика $N_{Gx}(\tau)$ не видно каких-либо особенностей характера изменения величины N_{Gx} по сравнению с бесконечной системой. Полученные результаты указывают на то, что большой "реакционный объем" заполнен в основном изотропными элементами структуры, которые практически полностью нивелируют особенность формы немногих из них. Присутствие асимметричных элементов отчетливо проявляется в условиях более сильного сжатия в пленках меньшей толщины (рис. 10б, кривые 1–4). Появление нескольких максимумов на графиках зависимости N_{Gy}/N_{Gx} от времени и исчезновение некоторых из них при переходе от более толстых к тонким пленкам можно рассматривать как отражение места расположения анизотропных элементов внутри пленки (рис. 13–1k): в толстых пленках в процессе фазового разделения системы

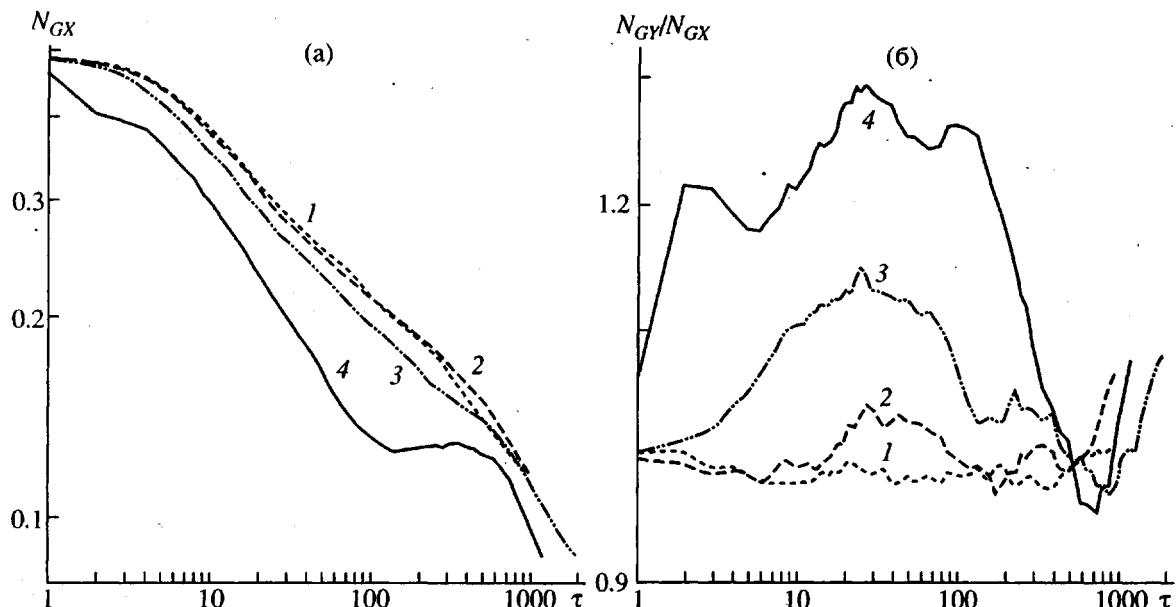


Рис. 11. Изменение во времени числа гетероконтактов в направлении оси x , N_{Gx} (а) и отношения числа гетероконтактов по направлениям осей y и x , N_{Gy}/N_{Gx} (б) при $\sigma = 0$ (1); -0.0005 (2); -0.0020 (3) и -0.0050 (4). $H = 16$.

асимметричные частицы А-фазы постепенно удаляются от границ пленки. Однако на поздних стадиях процесса следует ожидать быстрого изменения формы частиц. Подтверждение этому находится в некотором подъеме графика зависимости $N_{Gx}(\tau)$ (рис. 10а, кривые 2, 3) и в уменьшении отношения N_{Gy}/N_{Gx} до единицы (рис. 10б) при $\tau > 100-200$.

На рис. 11а, 11б сравниваются данные по вариации в процессе спинодального распада полимерной смеси соответственно величин N_{Gx} и N_{Gy}/N_{Gx} при различной силе поверхностного поля, но неизменной толщине пленки. Как следует из данных рис. 11б, асимметрия формы элементов фазовой структуры, формирующейся в пространстве между стенками, невелика (или же доля асимметричных элементов мала) и уменьшается по мере понижения силы поверхностного поля. (Когда ни один из компонентов смеси не адсорбируется на поверхности субстрата, число гетероконтактов в направлениях, параллельном и перпендикулярном стенкам, остается практически одинаковым, $N_{Gy}/N_{Gx} \approx 1$.) Обратим внимание на то, что форма кривых $(N_{Gy}/N_{Gx})(\tau)$ также меняется в зависимости от величины σ : так, первый максимум, появляющийся на графике $N_{Gy}/N_{Gx}(\tau)$ при $\sigma = -0.0050$ (рис. 11б, кривая 4), полностью исчезает при уменьшении $|\sigma|$ (рис. 11б, кривые 2, 3).

Таким образом, на определенных стадиях спинодального распада полимерной смеси в условиях сжатия элементы фазовой структуры могут приобретать вытянутую (параллельно стенкам) форму; степень асимметричности элементов определяется силой поверхностного поля и должна быть

наибольшей на ранних этапах процесса в тонких пленках при достаточно сильной адсорбции.

Браун и Чакрабарти [32], исследуя в рамках теории Кана-Хилларда-Кука фазовое разделение в двумерных пленках ($H = 128$), обнаружили различные размеры доменов в направлении координатных осей (хотя в обоих направлениях рост доменов происходил в соответствии с законом $\tau^{1/3}$); этот результат был связан с образованием внутри пленки элементов фазовой структуры асимметричной формы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В обсуждении полученных при моделировании на простой квадратной решетке данных сосредоточим внимание на двух аспектах динамики фазового разделения полимерной смеси критического состава, находящейся в виде тонкой пленки между стенками: эволюции адсорбционного слоя в процессе спинодального распада и возникновении концентрационных волн в пространстве между стенками.

Эволюция адсорбционного слоя

Данные "микроскопических исследований" (рис. 1) и данные по эволюции адсорбционного слоя (рис. 3, 5) в пленках разной толщины (при различной силе поверхностного поля) свидетельствуют о том, что формирование адсорбционных слоев при спинодальном распаде смеси в пространстве между стенками контролируется, по крайней мере, тремя процессами: диффузией от-

дельных молекул из объема пленки в адсорбционный слой (этот процесс, вероятно, доминирует на начальных этапах фазового разделения, когда молекулы адсорбирующегося вещества должны преодолевать обедненный приповерхностный слой, довольно протяженный при достаточно сильном поверхностном поле); диффузией из объема пленки к ее границам частиц А-фазы с последующим их объединением с адсорбционными слоями (этот процесс следует за первым и реализуется на более поздних временах); "растеканием" капель А-фазы по поверхности стенок.

Возможность одновременного протекания этих процессов делает весьма сложной однозначную интерпретацию результатов моделирования. Наиболее простая ситуация складывается, по-видимому, при малой силе поверхностного поля ($\sigma = -0.0005$), когда на графике зависимости $h(t)$ (рис. 3а, кривая 1) выделяются два хорошо определенных режима: начальный (при $t \leq 3$ с $\alpha \approx 0$), в течение которого толщина адсорбционного слоя изменяется незначительно, и поздний (при $t > 30$), на котором значение показателя α , описывающего утолщение адсорбционного слоя, составляет $\sim 1/3$. При очень слабых взаимодействиях со стенкой адсорбционные слои оказываются протяженными (лишь немного уступая размерам элементов фазовой структуры в объеме пленки), но, как видно из рис. 1д–1ж, разрывными. По сути, в данных условиях происходит диффузионный рост частиц А-фазы, находящихся на поверхности стенок в виде изолированных капель, с последующей их коалесценцией. Это объясняет большую протяженность таких адсорбционных слоев, и их рост по законам объемных систем.

К настоящему времени, насколько нам известно, опубликована только одна работа [24], в которой приведены данные по изменению толщины адсорбционного слоя в процессе фазового разделения смеси изотопов сополимеров этилена и пропилена критического состава. Было установлено, что во временном промежутке 10^2 – 10^6 с толщина адсорбционного слоя увеличивалась по закону $t^{1/3}$ и достигала ≈ 100 нм (превышая начальную толщину в ~ 2.5 раза при температуре опыта $T = 0.87 T_c$). Таким образом, закон утолщения адсорбционного слоя, который был получен в результате моделирования в рамках простейшей модели при очень низкой силе поверхностного поля, в точности воспроизводит закон роста адсорбционного слоя дейтерированного сополимера этилена и пропилена на границе с вакуумом.

Согласно результатам моделирования, когда субстрат достаточно сильно притягивает молекулы одного из компонентов смеси, формирование адсорбционного слоя протекает совершенно иным образом. Действительно, по виду графиков $h(t)$ и $\Gamma(t)$ (рис. 5) можно проследить, что при $\sigma =$

$= -0.0050$ стадия быстрого роста величин h и Γ сменяются стадией очень медленных их изменений. Чтобы понять причины такого поведения, обратимся сначала к случаю самой тонкой пленки ($H = 8$). Из сопоставления данных, приведенных на рис. 5 и 7 (кривые 1), заключаем, что стадия быстрого формирования адсорбционного слоя сопровождается растворением частиц А-фазы в объеме пленки, т.е. рост адсорбционного слоя в пределах этой стадии происходит в результате "перекачивания" молекул из объемных фазовых частиц в адсорбционный слой, точно так же, как процесс созревания фазовой структуры протекает в объемной системе, когда доминирует диффузия отдельных молекул. Подтверждением этому служат и значения показателя α (равные $\sim 1/3$), которые совпадают со значениями показателей, характеризующих рост фазовых частиц как в бесконечных системах (для объемной смеси полимеров критического состава на переходной и поздней стадиях фазового разделения [42]), так и в объеме толстых пленок. Сравнивая графики $h(t)$ и $\Gamma(t)$ для пленок толщиной $H = 12$ – 64 (рис. 5, кривые 2–5) с аналогичными графиками для тонкой пленки при неизменном значении параметра σ (-0.0050), и отмечая, что в периоды быстрого формирования адсорбционного слоя ($t \geq 30$ – 70 при $H = 12$ – 64) значения показателя α не зависят от толщины пленок, приходим к выводу, что в пределах этих временных промежутков процесс формирования адсорбционного слоя контролируется механизмом Лифшица–Слезова (испарения–конденсации) [6].

При сильном поверхностном поле ($\sigma = -0.0050$) возникает весьма интересная ситуация с резкой сменой механизмов формирования адсорбционного слоя (рис. 5а, кривые 3–5). Анализируя распределение концентрации в пространстве между стенками в периоды незначительного изменения толщины адсорбционного слоя, можно заметить, что на этих временных интервалах ($t = 100$ – 300 при $H = 16$) приповерхностный слой (обедненный адсорбирующими компонентом) становится достаточно протяженным, не содержит частиц А-фазы (рис. 1и) и имеет (в точке минимума профиля $\phi(y)$) концентрацию, близкую к концентрации равновесной В-фазы (рис. 2д–2е, кривые 2, 3). Значения показателя α , характеризующего эволюцию адсорбционного слоя, оказываются близкими к нулю на эти временных интервалах. Столь малые значения α (которые позволяют говорить о логарифмическом увеличении $h(t)$) совпадают с предсказанием теорий Липовски [64], Липовски и Хьюзе [65] о логарифмическом законе роста смачивающих слоев для короткодействующего потенциала стенок в условиях среднеполового режима. Неожиданным является то, что эти теории были разработаны применительно к адсорбции из стабильных и слабо метастабильных систем, а

в настоящей работе продемонстрирована столь медленная эволюция адсорбционного слоя в условиях, когда средняя концентрация смеси в "объеме" пленки высока (рис. 7, кривые 3–5) и соответствует неустойчивому состоянию системы.

Приведенные данные свидетельствуют, вероятно, о том, что в условиях, когда адсорбционный слой становится сильно локализованным у поверхности субстрата, его рост контролируется главным образом свойствами (концентрацией) адсорбирующегося компонента не в объеме пленки, а в приповерхностных, обедненных этим компонентом слоях.

Обратим внимание на то, что при слабых и сильных поверхностных полях ($\sigma = -0.0005$ и -0.0050) процессы, ответственные за формирование адсорбционного слоя, хорошо разделяются во времени и каждый из них доминирует в пределах определенного временного интервала (рис. 3, 5). В результате появляется возможность установить характеристики, присущие тому или иному процессу раздельно. В то же время при $\sigma = -0.0020$ на промежуточных стадиях фазового разделения смеси наложение различных процессов (диффузия отдельных молекул и фазовых частиц к поверхности субстрата, "растекание" капель по поверхности), по-видимому, становится главной причиной, обуславливающей "особое" положение графика $h(t)$ (рис. 3а, кривая 2) по отношению к аналогичным графикам, полученным для $\sigma = -0.0005$ и -0.0050 (рис. 3а, кривые 1, 3). Однако и в этом случае на поздних стадиях спинодального распада вновь наблюдаем быстрое увеличение толщины адсорбционного слоя, которое контролируется механизмом испарения–конденсации [6].

Таким образом, результаты моделирования показывают, что путем варьирования энергии взаимодействия между молекулами и стенкой можно существенным образом воздействовать на кинетику формирования адсорбционного слоя в процессе фазового разделения полимерной смеси в пространстве между стенками.

В последнее время много внимания уделялось исследованию эволюции адсорбционных слоев в условиях нестабильной объемной системы с привлечением разнообразных моделей [29–32, 34], поскольку отсутствуют теории, описывающие этот процесс. Поведение систем изучали в пространствах различной размерности в присутствии дальне- или короткодействующих поверхностных сил. Результаты работ [29, 32] показывают, что на поздних стадиях фазового разделения толщина адсорбционного слоя изменяется в соответствии с законом $t^{1/3}$ (вне зависимости от концентрации лабильной системы), если поверхностные силы являются дальнодействующими. Однако результаты разных авторов оказываются противоречивыми, когда взаимодействия между стенкой

и молекулами лабильной системы описываются посредством короткодействующего потенциала. Так, в одномерной модели Пури и Биндер [31] установили, что толщина адсорбционного слоя увеличивается со временем линейно. В свою очередь, Браун и Чакрабарти [32] не наблюдали какого-либо изменения толщины адсорбционных слоев в процессе фазового разделения смеси критического состава внутри пленки. Они проводили моделирование на квадратной решетке в условиях различного удаления от критической температуры.

Более сложная картина эволюции адсорбционных слоев под влиянием короткодействующего поля стенок была получена Марко [34] при изучении влияния термических шумов на возникновение концентрационных волн вблизи поверхности субстрата. Результаты его работы свидетельствуют о том, что, с одной стороны, при очень низком уровне термических флюктуаций толщина адсорбционного слоя (в определенном временном интервале) увеличивается чрезвычайно медленно и оказывается намного меньше размеров элементов фазовой структуры в объеме (подобное поведение наблюдаем при достаточно сильном поверхностном поле при $t = 100$ – 300 для $H = 16$, рис. 5а). С другой стороны, в условиях сильных термических флюктуаций толщина адсорбционного слоя растет в соответствии с законом $t^{1/3}$ на поздних стадиях процесса, а протяженность адсорбционного слоя становится сопоставимой со средними размерами доменов в объеме (аналогичный результат получен и в настоящей работе). Более того, при сильном термическом шуме, как следует из рис. 7а работы [34], нарушается однородность адсорбционных слоев (аналогичную структуру адсорбционного слоя мы получаем при $\sigma = -0.0005$ (рис. 1д–1ж) в отсутствие термического шума).

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты по формированию адсорбционного слоя из нестабильной смеси полимеров критического состава при различных величинах параметра σ , характеризующего короткодействующее поверхностное поле, согласуются с некоторыми закономерностями, обнаруженными в работах [29–34] для других моделей и при другом характере поверхностных взаимодействий. Из сравнения с данными работ [29–34] заключаем, что: описание функционала свободной энергии посредством потенциала Флори–Хаггинса–де Женна, а также введение концентрационной зависимости подвижности компонентов не приводит к каким-либо качественным изменениям характера эволюции адсорбционного слоя при спинодальном распаде смеси; дальнодействие субстрата также не оказывает решающего влияния на закон роста адсорбционного слоя ($h(t) \sim t^{1/3}$); механизм испарения–конденсации обеспе-

чивает $\tau^{1/3}$ – зависимость для $h(\tau)$, по крайней мере, на самых поздних стадиях вследствие диффузного роста размера частиц А-фазы, находящихся на поверхности.

Профиль концентрации

Заманчивые перспективы по получению материалов слоистой структуры, появившиеся с открытием индуцируемого стенкой спинодального распада, вызвали значительный интерес к этой проблеме. Внимание исследователей направлено, с одной стороны, на выяснение закономерностей, связанных с распространением концентрационных волн, а с другой, на выяснение условий, при которых возможно образование чередующейся последовательности обеих фаз вблизи поверхности субстрата. С помощью модельных исследований, базирующихся на различных подходах (молекулярной динамике [33], решении непрерывных уравнений типа Кана–Хилларда [13, 32], ячеистой динамике [34] и др.), изучали влияние термических шумов на возникновение и протяженность упорядоченных областей фаз, дальнодействие субстрата, универсальность профиля концентрации вблизи стенки и т.д. Появление концентрационных волн при фазовом разделении полимерных систем критического состава обнаружено для смесей изотопов сополимеров этилена и пропилена (*d*-ПЭП–*p*-ПЭП) [14, 25], ПС – полибутиадиен [26], *d*-ПС – частично бромированный ПС [23, 27].

Эксперименты [25], проведенные на пленках, смеси (критического состава) *d*-ПЭП–*p*-ПЭП толщиной более 1000 нм, свидетельствуют о том, что после отжига системы при 321 К ($T_c = 365$ К) в течение 5.5 ч на границе полимерная пленка–вакуум протяженность области, в которой наблюдается упорядоченность в расположение фаз, составляет ~250 нм (примерно одну длину волны). Результаты моделирования динамики фазового разделения критической смеси в толстых пленках, полученные Брауном и Чакрабарти [32], также указывают на то, что концентрационная волна, возникающая вблизи стенки, затухает, сливаясь с хаотично расположенным элементами фазовой структуры в объеме системы, после совершения одного периода колебания. В свою очередь, согласно данным Болла и Иссери [13], Марко [34], осцилляции концентрации могут “убегать” от поверхности стенки гораздо дальше – на несколько длин волн (Болл и Иссери [13] находят до восьми слоев). По данным этих авторов [13, 34], то, как быстро волна гаснет в объемной фазовой структуре, зависит от соотношения уровня термического шума и силы поверхностного поля: чем меньше возмущающее воздействия термических флуктуаций, тем большее число слоев составляют концентрационную волну и тем дальше она

распространяется от поверхности при неизменной силе поверхностного поля. Результаты Ма с соавторами [33] согласуются с результатами работ [13, 34] в том, что вблизи стенки возможно образование чередующейся последовательности фаз, состоящей из нескольких (более 2) слоев.

Распределение концентрации внутри пленок, представленное на рис. 2, 4а–4г (кривые 1–3) и полученное при решении нелинейного диффузионного уравнения (1) (в отсутствие термических шумов, но со значительным разбросом концентрации в начальный момент времени), демонстрирует, что на ранних и промежуточных стадиях фазового разделения полимерной смеси критического состава вблизи стенок концентрационная волна гаснет в пределах одного периода (что согласуется с данными эксперимента [14, 25] и результатами моделирования [32]). Это означает, что помимо адсорбционного можно выделить только два “слоя” вне зависимости от толщины полимерной пленки, причем в рассматриваемых условиях (при сравнительно небольших величинах параметра, характеризующего короткодействующее поверхностное поле) только первому максимуму и первому минимуму на концентрационной волне соответствуют четко сформированные адсорбционный и приповерхностный (содержащий в избытке компонент В) слои, в то время как следующий локальный максимум отражает незначительное повышение на определенном расстоянии от стенки концентрации фрагментов фазовой структуры.

Полученные результаты показывают, что распределение концентрации в пространстве между стенками и скорость формирования фазовой структуры существенно зависят от силы поверхностного поля субстрата и толщины пленки. Действительно, в тонких пленках ($H = 8$) формирование фазовой структуры происходит очень быстро и практически завершается при $\tau \approx 30$ (рис. 4д, 4е); “равновесная” структура представляет собой слои А-фазы на поверхности стенок, которые разделены слоем В-фазы. Однако в пленках большей толщины (при сохранении неизменным значения параметра σ) появление протяженного приповерхностного слоя “чистой” В-фазы резко уменьшает скорость роста адсорбционного слоя (рис. 5) и препятствует образованию равновесной двухфазной структуры (даже в условиях полного смачивания стенок одной из фаз). И только последующая диффузия частиц из объема пленки к стенкам (которая в смесях полимеров является чрезвычайно медленным процессом) и их объединение с адсорбционными слоями способны вызвать дальнейшую перестройку фазовой структуры, но на поздних временах. Можно заключить, что чем толще пленка, тем больше способны сохраняться осцилляции концентрации вблизи поверхности субстрата и тем медленнее

будет достигаться равновесное состояние двухфазной системы. С уменьшением силы поверхностного поля приповерхностные слои уже не представляют собой "чистую" В-фазу, что должно, по-видимому, обеспечить более быстрое формирование как адсорбционных слоев, так и финальной двухфазной структуры.

Рассмотрим теперь, в чем заключается причина столь своеобразной реакции лабильной системы на присутствие стенки. В настоящее время принято объяснение [13, 14], состоящее в следующем. В условиях, когда один из компонентов бинарной (полимерной) смеси адсорбируется на поверхности субстрата, поток молекул этого компонента к поверхности приведет (вследствие консервативности системы) к появлению областей (близких к адсорбционному слою и названных ранее приповерхностными), в которых его концентрация ниже, чем в объеме. Между такими областями и объемом системы устанавливается градиент концентрации вне зависимости от того, в каком начальном состоянии (стабильном, метастабильном или лабильном) находится смесь в объеме.

Однако дальнейшие изменения распределения концентрации будут зависеть от стабильности системы, от того, как система прореагирует на появление в ней неоднородностей состава. Очевидно, что в условиях стабильной объемной системы наличие градиента концентрации между объемом и приповерхностным слоем вызывает поток адсорбирующегося компонента из объема в приповерхностную область, который будет стремиться выравнивать концентрацию и будет существовать до тех пор, пока концентрация в слоях, прилегающих к адсорбционному слою, не достигнет концентрации в объеме. Иная ситуация складывается в нестабильной системе, в которой, как известно, даже небольшие неоднородности состава способны самопроизвольно усиливаться. В результате этого происходит перенос вещества из областей с низкой концентрацией в области с повышенной концентрацией (коэффициент взаимной диффузии отрицателен). Вследствие этого возникший (из-за адсорбции) градиент концентрации должен возрастать, т.е. поверхность стенки должна генерировать спинодальную волну, распространяющуюся вглубь лабильной системы.

Таким образом, консервативность системы и неоднородность состава (которая может быть следствием не только присутствия адсорбирующей стенки, но, как показывают результаты работы [33], может быть и искусственно создана соответствующим выбором начального состояния в бесконечной системе) являются необходимыми условиями возникновения осцилляций концентрации на определенных этапах фазового разделе-

ния лабильной системы (которым могут отвечать чередующиеся последовательности слоев фаз).

Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что в условиях, когда присутствие стенки нарушает только трансляционную инвариантность системы, не изменяя химических потенциалов компонентов (отсутствует адсорбция на поверхности стенок, $\sigma = 0$), осциллирующий характер изменения концентрации смеси вблизи стенок не наблюдаются в течение всего процесса фазового разделения полимерной смеси критического состава (рис. 2а, 2б). Как только один из компонентов способен адсорбироваться ($\sigma \neq 0$), на самых ранних стадиях спинодального распада появляются осцилляции концентрации вблизи стенок, период которых существенно изменяется во времени, тогда как амплитуда довольно быстро насыщается. Однако, как уже не раз отмечалось, локальному максимуму концентрационной волны, а при низкой силе поверхностного поля и ее минимуму не соответствуют сплошные фазовые слои. Тогда встает вопрос о том, чем обусловлено распространение концентрационной волны от границы стенки вглубь пленки. Это можно представить следующим образом. Два конкурирующих между собой процесса (адсорбция одного из компонентов смеси на стенках и формирование фазовой структуры) протекают в лабильной системе, находящейся в виде пленки между параллельными стенками. Кинетика обоих процессов, во всяком случае в рассматриваемой модели, контролируется исключительно диффузией компонентов смеси.

Уже на ранних стадиях спинодального распада адсорбция обеспечивает образование приповерхностных слоев с пониженной концентрацией адсорбирующегося компонента и таким образом препятствует росту частиц А-фазы, находящихся по соседству с приповерхностным слоем, так как поток вещества в частицы направлен теперь главным образом со стороны объема пленки. Такие частицы не имеют возможностей вырасти не только до больших размеров, но в тонкой пленке даже сформировать свое ядро с концентрацией, близкой к концентрации равновесной фазы. (И чем сильнее адсорбция, соответственно ниже концентрация компонента А в приповерхностном слое, тем значительнее ограничения, накладываемые на рост таких частиц.) Поэтому они оказываются нестабильными и быстро "перегоняются" либо в адсорбционный слой, либо на соседние частицы, которые расположены на большем расстоянии от адсорбирующих стенок и вследствие этого в меньшей степени подвержены влиянию приповерхностных областей.

После растворения первого слоя частиц А-фазы ситуация повторяется со следующим слоем частиц (которые на ранних этапах фазового разде-

ления имели больше вещества для своего роста и смогли поглотить частицы А-фазы из первого слоя, но теперь граничат с приповерхностным слоем) и т.д. Когда протяженность приповерхностной области становится больше, чем расстояние между частицами А-фазы в объеме пленки, тогда все растворенное вещество будет, вероятнее всего, осаждаться на более крупных частицах, а не направляться в адсорбционный слой. Возникает своеобразный эстафетный механизм поглощения частиц, находящихся по соседству с приповерхностной областью, "объемными" частицами А-фазы. Внутри не очень толстых пленок на поздних стадиях спинодального распада фазовые частицы оказываются сконцентрированными в центральной части пленки, и дальнейшая их эволюция сопряжена с изменением формы и постепенным перемещением к адсорбционным слоям, с которыми они в конечном счете сливаются, образуя либо капли фазы на поверхности стенок, либо каналы между адсорбционными слоями на противоположных стенах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gunton J.D., San Miguel M., Sashi P.S. // Phase Transitions and Critical Phenomena / Ed. by Domb C., Lebowitz J.L. London: Acad. Press, 1983. V. 8. P. 267, 479.
2. Furukawa H. // Adv. Phys. 1985. V. 34. № 6. P. 703.
3. Nose T. // Phase Transitions. 1987. V. 8. № 3. P. 245.
4. Hashimoto T. // Phase Transitions. 1988. V. 12. № 1. P. 47.
5. Binder K. // Materials Science and Technology / Ed. by Haasen P. Weinheim, New York: VCH, 1991. V. 5. P. 405.
6. Лишинец Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
7. Siggia E.D. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. № 2. P. 595.
8. Cahn J.W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 8. P. 3367.
9. Binder K. // Phase Transitions and Critical Phenomena / Ed. by Domb C., Lebowitz J.L. London: Acad. Press, 1983. V. 8. P. 1.
10. De Gennes P.G. // Rev. Modern Phys. 1985. V. 57. P. 827.
11. Sullivan D.E., Telo da Gama M.M. // Fluid Interfacial Phenomena / Ed. by Croxton C.A. New York: Wiley, 1986. P. 45.
12. Долинный А.И., Огарев В.А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 9. С. 1769.
13. Ball R.C., Essery R.L.H. // J. Phys.; Condens. Matter. 1990. V. 2. № 51. P. 10303.
14. Jones R.A.L., Norton L.J., Kramer E.J., Bates F.S., Wiltzius P. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 10. P. 1326.
15. Wiltzius P., Cumming A. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 23. P. 3000.
16. Cumming A., Wiltzius P., Bates F.S., Rosendale J.H. // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. № 2. P. 885.
17. Law B.M. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. № 12. P. 1781.
18. Law B.M. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 11. P. 1698.
19. Shi B.Q., Harrison C., Cumming A. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. № 2. P. 206.
20. Bodensohn J., Goldburg W.I. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. № 8. P. 5084.
21. Tanaka H. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. № 1. P. 53.
22. Tanaka H. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. № 18. P. 2770.
23. Bruder F., Brenn R. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. № 4. P. 624.
24. Krausch G., Dai C.-A., Kramer E.J., Bates F.S. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. № 22. P. 3669.
25. Krausch G., Dai C.-A., Kramer E.J., Marko J.F., Bates F.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 21. P. 5566.
26. Bruder F., Straub W., Brenn R. // XXVIII Europhysics Conference on Macromolecular Physics. Transition in Oligomer and Polymer Systems. Ulm, Germany, 1993. V. 17H. C18.
27. Geoghegan M., Jones R.A.L., Payne R.S., Sakellariou P., Clough A.S., Penford J. // XXVIII Europhysics Conference on Macromolecular Physics. Transition in Oligomer and Polymer Systems. Ulm, Germany, 1993. V. 17H. C19.
28. Tanaka H. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 16. P. 2581.
29. Jiang Z., Ebner C. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 4. P. 2501.
30. Toral R., Chakrabarti A. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 4. P. 3438.
31. Puri S., Binder K. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. № 8. P. R4487.
32. Brown G., Chakrabarti A. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. № 8. P. 4829.
33. Ma W.-J., Koblinski P., Maritan A., Koplik J., Banavar J.R. // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. № 4. P. 2362.
34. Marko J.F. // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. № 4. P. 2861.
35. Dolinnyi A.I. // XI Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia della Macromolecole. Torino, 1993. P. 148.
36. Долинный А.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1929.
37. Долинный А.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1938.
38. Долинный А.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 86.
39. Jones R.A.L., Kramer E.J., Rafailovich M.H., Sokolov J., Schwarz S.A. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. № 3. P. 280.
40. Hariharan A., Kumar S.K., Russell T.P. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 5. P. 4163.
41. Hariharan A., Kumar S.K., Rafailovich M.H., Sokolov J., Zheng X., Duong D., Schwarz S.A., Russell T.P. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 1. P. 656.
42. Долинный А.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 801.
43. Okado M., Han Ch.C. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 9. P. 5317.
44. Яненко Н.Н. Метод дробных шагов решения многомерных задач математической физики. Новосибирск: Наука, 1967.
45. Nakanishi H., Pincus P. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 997.
46. Schmidt I., Binder K. // J. Phys. (France). 1985. Т. 46. № 10. P. 1631.

47. Carmesin I., Noolandi J. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1629.
48. Liu A.J., Durian D.J., Herbolzheimer E., Safran S.A. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. № 15. P. 1897.
49. Liu A.J., Grest G.S. // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. № 12. P. R7894.
50. Monette L., Liu A.J., Grest G.S. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. № 12. P. 7664.
51. Bhattacharya A., Rao M., Chakrabarti A. // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. № 1. P. 524.
52. Goh M.C., Goldburg W.I., Knobler C.M. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 10. P. 1008.
53. Goldburg W.I. Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter / Ed. by Komura S., Furukawa H. New York; London: Plenum Press, 1987. P. 361.
54. Dierker S.B., Wiltzius P. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 18. P. 1865.
55. Wiltzius P., Dierker S.B., Dennis B.S. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. № 7. P. 804.
56. Dierker S.B., Wiltzius P. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 9. P. 1185.
57. Friskin B.J., Cannell D.S. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. № 4. P. 632.
58. Lin M.Y., Sinha S.K., Drake J.M., Wu X.-I., Thiyyagaran P., Stanley H.B. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 14. P. 2207.
59. Chakrabarti A. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. № 10. P. 1548.
60. Lee J.C. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. № 23. P. 3599.
61. Hashimoto T. // Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter // Ed. by Komura S., Furukawa H. New York; London: Plenum Press, 1987. P. 421.
62. Hashimoto T., Takenaka M., Izumitani T. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 1. P. 679.
63. Takenaka M., Izumitani T., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 4. P. 3528.
64. Lipowsky R. // J. Phys. A. 1985. V. 18. № 10. P. L585.
65. Lipowsky R., Huse D.A. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. № 3. P. 353.

The Dynamics of Phase Separation in a Polymer Mixture of Critical Composition. The Case of a Symmetric Film

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 shaped to a thin film between identical parallel impermeable plates 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 concentration across the thickness of film, mean dimensions and asymmetry of the elements of phase structure inside the film, and the thickness of adsorption layers during spinodal decomposition were obtained for different values of the parameter describing the short-range surface force field imposed by the walls. It was found that oscillations of the mixture composition across the thickness of film (these oscillations are related to periodicity in the arrangement of the elements of phase structure in the space between the walls) occur only when adsorption of one of the components takes place; the oscillations die away within a single oscillation period with respect to the average mixture composition (provided that there is no superposition of the oscillations initiated by each of the walls). The evolution of phase structure inside the film is significantly affected by a decrease in the concentration of mixture as a result of adsorption of the substance on the walls: when the decrease is small, the fragments of phase structure grow according to the law $t^{1/3}$, which is characteristic of unbounded systems and diffusion-controlled growth mechanism; when, as a result of adsorption, the concentration inside the film becomes lower than a certain magnitude, the growth of structural elements dramatically slows down at certain stages of the process. During the initial stages of spinodal decomposition, the elements of structure acquire an asymmetric shape. The fraction of anisotropic elements increases both with a decrease in film thickness (provided that the surface force field remains the same) and an increase in the attraction of molecules to the wall (at a constant film thickness). With time, some anisotropic elements transform to the other; however, as a result of further evolution, they become isotropic. The evolution of adsorption layer is significantly controlled by the intensity of surface force field: when the attraction of molecules to the wall is weak, the adsorption layer is protracted (its dimensions are only slightly smaller than those of structural elements inside the film) and its thickness varies with time in agreement with the law characteristic of the growth of phase elements in an infinite system. Dense and compact adsorption layers (with dimensions noticeably smaller than those of the structural elements inside the film) are formed when surface force fields are intense, and the variation of the thickness of such layers with time follows a complex pattern.