

УДК 541.64.536.7

НОВЫЙ ПОДХОД К ТЕОРИИ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

© 1998 г. Е. В. Простомолотова*, И. Я. Ерухимович**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 01.10.97 г.
Принята в печать 17.12.97 г.

Исследован спинодальный распад в полимерных смесях с помощью предложенного авторами нового подхода к описанию этого процесса как релаксации одновременной корреляционной функции $G(q, t)$, рассматриваемой как независимый динамический объект. В одноцветовом приближении, играющем в рамках предложенного подхода роль нулевого приближения, динамическое уравнение для $G(q, t)$ решено точно, что позволило проследить асимптотическое поведение $G(q, t)$ на больших (с момента начала спинодального распада) и промежуточных временах t . При этом проведен количественный учет зависимости от волнового числа q как корреляционных функций, так и кинетических коэффициентов полимера. Проанализированы зависимости характера эволюции полимерной системы от температур конечного (переохлажденного) и начального состояний системы. Найденные значения показателей степенного роста высоты и положения пика $G(q, t)$ на промежуточном этапе удовлетворительно согласуются с данными, полученными рядом авторов путем численного моделирования соответствующих стохастических уравнений релаксации локального параметра порядка.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим кинетику и неравновесную динамику фазового разделения в симметричной бинарной полимерной смеси, в которой отсутствуют гидродинамическое и упругое взаимодействия. Известно, что динамика фазового разделения в бинарной полимерной системе определяется величиной вязкости. Если вязкость системы мала, то при плавном понижении температуры наблюдается коалесценция: расслоение в смеси начинается в метастабильной области (ниже кривой существования двух фаз), при этом возникают зародыши с повышенной концентрацией одной из двух компонент смеси, и растут те из них, которые достигают критического размера. При достаточно большой вязкости системы скорость релаксации температуры значительно выше скорости изменения состава системы. В связи с этим резким понижением температуры пространственно однородную систему удается перевести в область термодинамической неустойчивости относительно сколь угодно малых флуктуаций плотности. В данном случае фазовое разделение происходит путем спинодального распада.

Повторим вкратце, в чем состоит традиционная постановка задачи о спинодальном распаде

[1–3]. Рассмотрим бинарную симметричную полимерную систему, состоящую из компонентов А и В и описываемую такими параметрами как объемная доля $\phi_A = \phi$ компонента А (объемная доля компонента В равна соответственно $\phi_B = 1 - \phi$), N_A , N_B – степени полимеризации компонентов (для простоты считаем, что $N_A = N_B = N$), a^2 – константа, характеризующая квадрат среднего расстояния между соседними мономерами полимерной молекулы, предполагаемое одинаковым для А и В, χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинаса. В начальный момент времени система находится выше спинодали и характеризуется некоторым значением χ_0 , распределением $\phi(\mathbf{r}, 0) = \phi_0(\mathbf{r})$ и корреляционной функцией $G_0(\mathbf{r})$. В этот момент температура скачком понижается, и система оказывается уже ниже спинодали, параметр Флори–Хаггинаса становится равным некоторому значению $\chi > \chi_s = 2/N$. Дальнейшая эволюция распределения $\phi(\mathbf{r}, t)$ предполагается удовлетворяющей уравнению Ландау–Халатникова [4]

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\lambda \delta \Phi(\{\phi(\mathbf{r}, t)\}, T) / \delta \phi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где λ – кинетический коэффициент, а функционал $\Phi(\{\phi(\mathbf{r})\}, T)$ определяет свободную энергию системы с заданным (вообще говоря, неравновесным

и пространственно неоднородным) распределением $\phi(\mathbf{r})$ локальных значений параметра порядка

$$\frac{\Phi(\{\phi(\mathbf{r})\}, T)}{kT} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \phi(\mathbf{x}) \hat{\Gamma} \phi(\mathbf{x}) + \int d\mathbf{x} \left(\frac{\alpha \phi^3}{3!} + \frac{\beta \phi^4}{4!} \right) \quad (2)$$

Здесь T – температура, k – коэффициент Больцмана, а интегральный оператор $\hat{\Gamma} \phi(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x}' \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \phi(\mathbf{x}')$ определяется своим ядром. Его фурье-представление имеет вид

$$\begin{aligned} \Gamma(q) &= \int d\mathbf{x} \Gamma(\mathbf{x}) \exp(iq\mathbf{x}) = \\ &= \frac{f_D^{-1}(u_A)}{N_A \phi} + \frac{f_D^{-1}(u_B)}{N_B(1-\phi)} - 2\chi \end{aligned} \quad (3)$$

для произвольного момента времени, а для начального момента времени

$$\begin{aligned} \Gamma_0(q) &= \int d\mathbf{x} \Gamma_0(\mathbf{x}) \exp(iq\mathbf{x}) = \\ &= \frac{f_D^{-1}(u_A)}{N_A \phi} + \frac{f_D^{-1}(u_B)}{N_B(1-\phi)} - 2\chi_0, \end{aligned} \quad (3a)$$

где $f_D(u) = \frac{2}{u^2}(u - 1 + e^{-u})$ – функция Дебая и $u_j = q^2 R_j^2$, $R_j^2 = \frac{N_j a^2}{6}$ ($j = A, B$).

Ограничиваюсь в приближении линейного отклика первыми (квадратичными) членами в разложении свободной энергии (2) по ϕ , учитывая диффузионный характер релаксации и переходя к преобразованиям Фурье, уравнение (1) можно переписать в виде [1–4]

$$\frac{d\phi_q(t)}{dt} = -q^2 \lambda(q) g^{-1}(q) \phi_q(t) \quad (4)$$

($\lambda(q)$ – соответствующий кинетический коэффициент). Строго говоря, этот коэффициент обладает и частотной дисперсией, как показано в работах [5, 6]. Для простоты, однако, мы пренебрежим здесь эффектом частотной дисперсии. В этом случае, как показано в работе [6], выражением, хорошо аппроксимирующим правильное поведение кинетического коэффициента $\lambda(q)$, является следующее:

$$\lambda^{-1}(q) = \sum_{i=A, B} (N_i \phi_i D_i \lambda_p(u_i))^{-1}$$

Здесь коэффициент D_i самодиффузии i -мера как целого обычно аппроксимируется выражением

$$D_i = \begin{cases} D_0/N_i & N_i \ll N_e \\ D_0 N_e / N_i^2 & N_i \gg N_e, \end{cases}$$

где верхняя строка относится к так называемому раузовскому режиму, нижняя – к режиму рептации, а $N_e \sim 100$ – среднее число мономеров между зацеплениями вдоль цепи, и выражение для зависимости кинетического коэффициента λ_p индивидуальной цепи от волнового числа получено в работе Pincus [7]

$$\lambda_p(u) = (1 - \exp(-u))/u$$

Решением уравнения (4) является

$$\begin{aligned} \phi_q(t) &= \phi_q(0) \exp(-t/\tau(q)), \\ \tau^{-1}(q) &= q^2 \lambda(q) g^{-1}(q), \end{aligned} \quad (5)$$

из которого видно, что при $g^{-1}(q) > 0$, когда система находится выше границы термодинамической устойчивости (спинодали), все начальные волны неоднородности параметра порядка затухают, а при $g^{-1}(q) < 0$ все начальные волны неоднородности параметра порядка с волновыми числами, лежащими в интервале $|q| < |q_{cr}|$ ($g^{-1}(q_{cr}) = 0$), где

$$q_{cr} = \left[\frac{18}{a^2} \left(2\chi - \frac{1}{N\phi(1-\phi)} \right) \right]^{1/2} \text{ при } q \gg R_s \quad (6)$$

$$q_{cr} = \left[\frac{12}{a^2} \left(2\chi - \frac{1}{N\phi(1-\phi)} \right) \right]^{1/2} \text{ при } q \ll R_s \quad (6a)$$

экспоненциально нарастают, что и приводит к распаду (нестабильного) неупорядоченного состояния. Наиболее быстро растут волны с волновым числом q_{max} , для которого функция $\tau^{-1}(q)$ принимает наибольшее по модулю (и отрицательное) значение.

Более полное и определенное описание спинодального распада дает выражение для одновременной корреляционной функции системы, претерпевающей спинодальный распад. Чтобы получить такое выражение, следует дополнить уравнения (1) и (4) членом, описывающим наличие случайных сил, коррелятор значений которых в разных точках связан со значением λ в силу флукутационно-диссипационной теоремы [8]. Простые вычисления приводят к результату, полученному Cook [9] для спинодального распада низкомолекулярных сплавов и обобщенному на полимерные смеси в работе Stroble [10]

$$\begin{aligned} G_{Cook}(\mathbf{q}, t) &= \int d\mathbf{r} \langle \phi(0, t) \phi(\mathbf{r}, t) \rangle \exp(i\mathbf{qr}) = \\ &= g(Q) + (G_0(Q) - g(Q)) \exp(-2q^2 \lambda t/g(Q)), \end{aligned} \quad (7)$$

где усреднение проводится по всем случайным реализациям внешних сил и начальных условий, а $G_0(Q)$ и $g(Q)$ – рассчитанные в приближении случайных фаз корреляторы соответственно начального и конечного состояний, которые определяются формулами

$$\begin{aligned} g(q) &= \int d\mathbf{x} g(\mathbf{x}) \exp(iq\mathbf{x}) = \\ &= \left(\frac{f_D^{-1}(u_A)}{N_A \Phi} + \frac{f_D^{-1}(u_B)}{N_B(1-\Phi)} - 2\chi \right)^{-1} \quad (8) \\ G_0(q) &= \left(\frac{f_D^{-1}(u_A)}{N_A \Phi} + \frac{f_D^{-1}(u_B)}{N_B(1-\Phi)} - 2\chi_0 \right)^{-1} \end{aligned}$$

На больших временах термодинамическая сила $\delta\Phi(\{\phi(\mathbf{r}, t)\}, T)/\delta\phi(\mathbf{r}, t)$, фигурирующая в выражении (1), становится нелинейной функцией параметра порядка $\phi(\mathbf{r}, t)$. При этом строгая феноменологическая теория линейного отклика становится неприменимой, поэтому уравнение Ланжевена (4) в данном случае есть новый конструктивный и нетривиальный способ феноменологического описания нелинейной релаксации вблизи критической точки. Процедура решения этого нелинейного и стохастического (после добавления в его правую часть случайной силы) уравнения и его последующего усреднения с целью получения коррелятора (6) до сих пор окончательно не разработаны, несмотря на ряд конструктивных попыток, основанных на приближенном расщеплении двухточечных корреляторов [3, 11, 12], скейлинговых соображениях о виде корреляционной функции $G(q, t)$ [13–15] и аналогиях с результатами точно решаемых одномерных моделей [16, 17] (см. также обзор [18] и приведенную в нем литературу, а также результаты численного решения этого уравнения в работах [19–25]). Достаточно установлен, однако, тот факт, что корреляционная функция (6) как функция q имеет пик при $q = q_*(t)$, причем на больших временах как положение этого пика $q_*(t)$, так и его высота $I(t) = G(q_*(t), t)$ имеют степенные асимптотики

$$Q_* \sim t^{-\alpha}, \quad I \sim t^\beta,$$

где α принимало значения от 0.21 до 0.26 [19–25].

В рамках описанного традиционного подхода мы встречаемся, помимо указанных трудностей, и с важной концептуальной проблемой. Дело в том, что сам факт подстановки в динамическое уравнение Ланжевена (4) свободной энергии (2) означает пренебрежение корреляциями между локальными значениями параметра порядка в разных точках, вполне естественное в рамках приближения

среднего поля. Однако при наличии больших флуктуаций, характерных для рассматриваемого явления спинодального распада, возможность пренебрежения такими корреляциями весьма проблематична.

В связи с этим в работе [26] авторы предложили альтернативный подход, частично лишенный указанных недостатков. Этот подход исходит из того обстоятельства, что среднее (по всем возможным реализациям как начального состояния системы, так и распределенных по ее объему зависящих от времени случайных сил) значение параметра порядка равно нулю. В то же время одновременная корреляционная функция $G(q, t)$ не равна нулю и изменяется с течением времени. Поэтому представляется естественным рассматривать именно корреляционную функцию $G(q, t)$ как новую независимую динамическую переменную и попытаться построить уравнение Ланжевена непосредственно для этой функции, являющейся своего рода двухточечным параметром порядка. Как показано в работе [26], такое уравнение в приближении, соответствующему однопетлевому приближению теории поля, имеет вид

$$\frac{\partial G(q)}{\partial t} = 2q^2 \lambda(G^{-1}(q) - g^{-1}(q))G_0(q) \quad (9)$$

Проинтегрировав уравнение (9), получим нелинейное уравнение для $G(q, t)$

$$\begin{aligned} F_1(G) &= g(G - G_0) + g^2 \ln \left(1 + \frac{G_0 - G}{g - G_0} \right) = \\ &= -2q^2 \lambda(q) G_0 t = F_2(G) \end{aligned} \quad (10)$$

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ РЕШЕНИЯ

Поскольку g может принимать как положительные, так и отрицательные значения, возникают два возможных случая.

- Если $g > 0$, то $g > G_0$ и $G \in [G_0; g]$. Этот случай проиллюстрирован на рис. 1а, где изображены фигурирующие в уравнении (10) функции $F_1(G)$, $F_2(G)$. Функция $F_1(G)$ имеет максимум в нуле, причем ее правая ветвь 2 имеет вертикальную асимптоту при $G = g$. Из рисунка видно, что уравнение (10) имеет два корня, но физическим является лишь один, а именно, лежащий на ветви 2, так как значение G_0 , с которого мы стартуем, является (в отличие от g) всегда положительным.

Как видно из рис. 1а и уравнения (10), с увеличением t значение G растет, причем $\lim_{t \rightarrow \infty} G = g$.

Пусть $G = g - \Delta$, где Δ – положительная величина. Подставив это выражение в уравнение (10) и пропотенцировав его, получаем

$$\begin{aligned} \Delta &= (g - G_0) \exp\left(-\frac{2q^2 G_0 \lambda(q)t}{g^2}\right) \times \\ &\quad \times \exp\left(\left(-\frac{g - G_0}{g}\right)\left(1 - \frac{\Delta}{g - G_0}\right)\right) \end{aligned} \quad (11)$$

Оценки для интервала значений Δ , допустимых для каждого заданного момента времени t , можно получить, подставляя в правую часть выражения (11) границы интервала $(0, g - G_0)$ значений Δ , допустимых на протяжении всей эволюции системы:

$$\begin{aligned} \Delta &< (g - G_0) \exp\left(-\frac{2q^2 G_0 \lambda(q)t}{g^2}\right) \\ \Delta &> (g - G_0) \exp\left(-\frac{2q^2 G_0 \lambda(q)t}{g^2}\right) \exp\left(-\frac{g - G_0}{g}\right) \end{aligned} \quad (12)$$

2. Если $g < 0$, то $G \in [G_0, \infty)$. Этот случай показан на рис. 1б, на котором, как и на рис. 1а, приведены фигурирующие в уравнении (10) функции $F_1(G)$, $F_2(G)$. Функция $F_1(G)$ и теперь имеет в нуле максимум, но теперь уже ее левая ветвь 1 имеет вертикальную асимптоту при $G = g < 0$. Из рис. 1б следует, что физическим корнем уравнения (10) также является тот, который лежит на правой ветви 2 кривой $F_1(G)$.

Так как $g < 0$, то $\frac{G_0 - G}{g - G_0} > 0$ и поэтому $0 < \ln\left(1 + \frac{G_0 - G}{g - G_0}\right) < \frac{G_0 - G}{g - G_0}$. Отсюда для G получаем оценки

$$G_0 \left(1 - \frac{2q^2 \lambda(q)t}{g}\right) < G < G_0 - \frac{2q^2 \lambda(q)t}{g} (G_0 - g) \quad (13)$$

Оценки (12) и (13) использовали для задания первоначального интервала поиска корней при численном решении уравнения (10).

АСИМПТОТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ РЕШЕНИЯ

Рассмотрим поведение функции $G(q, t)$ на больших временах ($t \rightarrow \infty$) при $g < 0$. В этом случае слагаемое, содержащее логарифм в левой ча-

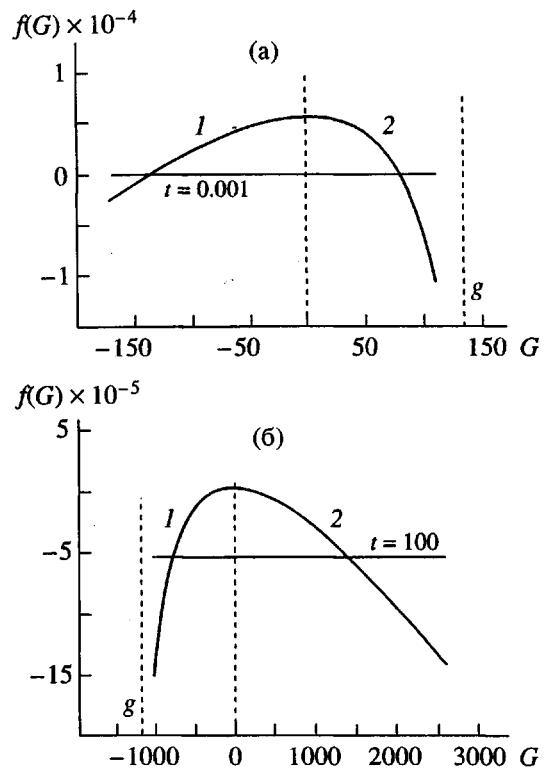


Рис. 1. Структура уравнения (10) при $g > 0$ (а) и $g < 0$ (б). Пояснения в тексте.

сти выражения (10), гораздо меньше первого слагаемого, линейного по G . Поэтому G можно представить так:

$$G = G_0 - \frac{2q^2 G_0 \lambda(q)t}{g} (1 + \varepsilon), \quad (14)$$

где ε – малая величина. Обозначим $\alpha = \frac{2q^2 G_0 \lambda(q)t}{g}$. Для больших значений α отношение $\alpha/(g - G_0) \gg 1$. Учитывая это и подставляя выражение (14) в уравнение (10), найдем

$$\varepsilon = \frac{g}{\alpha - g} \left(\ln\left(\frac{\alpha}{g - G_0}\right) + \frac{g - G_0}{\alpha} \right) \quad (15)$$

Выражение для корреляционной функции G приобретает вид

$$G = G_0 - \alpha \left(1 + \frac{g}{\alpha - g} \left(\ln\left(\frac{\alpha}{g - G_0}\right) + \frac{g - G_0}{\alpha} \right) \right) \quad (16)$$

Рассмотрим теперь поведение корреляционной функции $G(q, t)$ в случае $g > 0$. На больших временах $G \rightarrow g$, поэтому слагаемое, содержащее логарифм в левой части выражения (10),

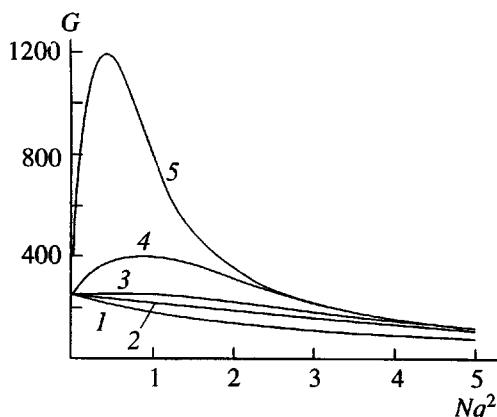


Рис. 2. Зависимость функции $G(q, t)$, определяемой уравнением (10), для $\chi = 0.0021$. $t = 0$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.1 (4) и 2 (5). По оси абсцисс отложена величина Nq^2 . Здесь и далее время выражено в приведенных единицах $t = \tilde{t}/\tau(q_{\max})$.

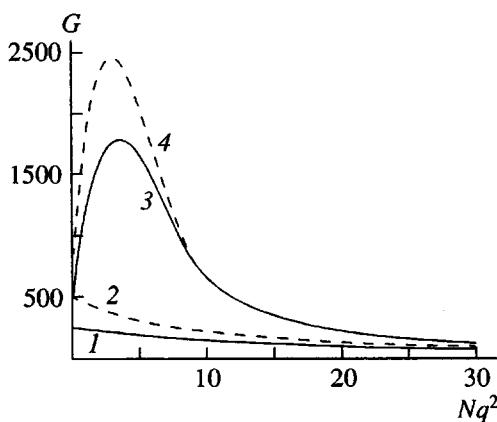


Рис. 3. Зависимость функции $G(q, t)$, определяемой уравнением (10), от начальных условий для $\chi_0 = 0$ (1, 3) и 0.001 (2, 4). $t = 0$ (1, 2) и 1 (3, 4); $\chi = 0.0025$.

значительно больше первого слагаемого. Представим G в следующем виде:

$$G = g - (g - G_0)(e^{-\alpha/g} + \varepsilon) \quad (17)$$

(ε – малая величина). На больших временах $\frac{\alpha}{g - G_0} \gg 1$, и подстановка выражения (17) в уравнение (10) дает

$$\varepsilon = \frac{\exp\left\{-\frac{\alpha}{g} - \frac{g - G_0}{g}(1 - e^{-\alpha/g})\right\}}{1 - \frac{g - G_0}{g}\exp\left\{-\frac{\alpha}{g} - \frac{g - G_0}{g}(1 - e^{-\alpha/g})\right\}} \quad (18)$$

Вблизи критического волнового числа q_{cr} , когда $|g| \rightarrow \infty$, учтем, что отношение $\frac{\alpha}{g - G_0} \rightarrow 0$.

Разложив уравнение (10) по степеням G_0/g вплоть до третьей степени включительно (так как члены первого порядка сокращаются), построим линейное (по G_0/g) приближение

$$G = G_0 \sqrt{1 + 4q^2 \lambda(q)t/G_0} \times \left(1 + \frac{1}{3} \frac{G_0}{g} \frac{1 - (1 + 4q^2 \lambda(q)t/G_0)^{3/2}}{1 + 4q^2 \lambda(q)t/G_0} + \dots\right) \quad (19)$$

Анализируя вид данного выражения, мы видим, что значение функции $G(q)$ в самой точке $q = q_{cr}$ пропорционально квадратному корню из времени $G(q_{cr}) = G_0 \sqrt{1 + 4q^2 \lambda(q)t/G_0}$, а в ее окрестности корневая от времени зависимость играет роль промежуточной асимптотики до тех пор, пока на достаточно больших временах ($\sim (q^2 - q_{cr}^2)^{-2}$) не сменится на временную зависимость (16) для ($q^2 < q_{cr}^2$) или (17) для ($q^2 > q_{cr}^2$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета были взяты следующие исходные данные: $N_A = N_B = 1000$, $\phi_0 = 0.5$.

В результате вычислений были построены графики зависимостей корреляционной функции $G(q)$, полученной путем численного решения уравнения (10) для разных моментов времени t (рис. 2). На рис. 3 изображены графики зависимостей корреляционной функции $G(q)$ системы, охлажденной до значения $\chi = 0.0021$ при $t = 0, 0.01, 0.02, 0.1$ и 2. По оси абсцисс отложена величина Nq^2a^2 (здесь и в дальнейшем произведение вида q^2a^2 (или qa) будем обозначать просто q^2 (или q)), а время здесь и далее выражено в приведенных единицах $t = \tilde{t}/\tau(q_{\max})$, где q_{\max} – волновое число, соответствующее концентрационной волне, распространяющейся с наибольшей скоростью. При $t = 0$ график представляет собой гиперболу. Далее с течением времени на кривой появляется максимум, который растет и одновременно сдвигается к началу координат.

Рисунок 3 иллюстрирует зависимость корреляционной функции $G(q)$ от начальных условий. Сплошной линией обозначены графики, с начальным $\chi_0 = 0$ (кривой 1 соответствует $t = 0$, кривой 3 – $t = 1$), а штриховой – с $\chi_0 = 0.001$ (кривые 2

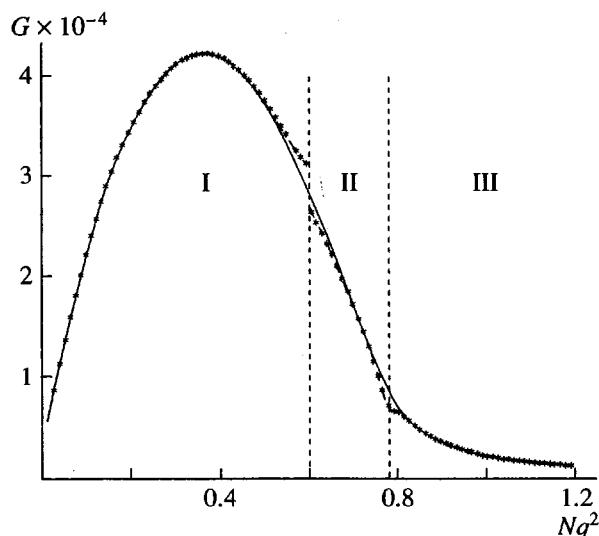


Рис. 4. Зависимость функции $G(q, t)$, определяемой уравнением (10) (сплошная линия) и асимптотическими формулами (14)–(18) (точки), для $\chi = 0.0025$ и $t = 500$. По оси абсцисс отложена величина Nq^2 . Области применения асимптотических формул разделены штриховыми линиями. В области I применяется асимптотическая формула (16), в области II – формула (17), в области III – формула (19).

и 4 соответствуют $t = 0$ и 1). В обоих случаях система охлаждалась до значения $\chi = 0.0025$. Видно, что предварительный отжиг системы увеличивает скорость последующего спинодального распада.

На больших временах зависимости $G(q)$ могут быть построены как путем непосредственного численного решения уравнения (10), так и с помощью асимптотических формул (16)–(19). На рис. 4

приведены для сравнения графики функции $G(q, t)$, полученные обоими способами для времени $t = 500$. Видно, что асимптотические формулы, области применения которых разделены штриховыми линиями, дают весьма хорошее приближение к точным зависимостям. Для больших времен согласование еще лучше, и графики, построенные с помощью обоих способов, становятся практически неотличимы.

На рис. 5, 6 показано сравнение поведения функции $G(q, t)$, определяемой уравнением (10), и функции Кука (6) для различных значений переохлаждения χ . На графиках изображены зависимости высоты I и положения q_m пиков обеих функций от времени. Для удобства сравнения они построены в приведенных переменных $q_m = q/q_{cr}$, $t = \tilde{t}/\tau(q_{max})$. В обоих случаях хорошо различаются начальная (степенная) и конечная асимптотические зависимости указанных величин от времени. Так, в предложенном нами здесь приближении на начальном участке $I \sim t^{0.36}$, а на конечном участке $I \sim t$. Соответственно $q_m \rightarrow t^\alpha$ на начальном участке, а на больших временах $q_m \rightarrow \text{const}$ (отметим, что численное значение этой константы зависит от величины переохлаждения $\Delta\chi = \chi - \chi_s$ из-за нелинейной зависимости функций $g^{-1}(q)$, $G_0^{-1}(q)$ от q^2). Для функции Кука $\alpha = 0.25$, в нашем приближении $\alpha \approx 0.15$, а значения показателя α , определенные путем численного решения соответствующего стохастического уравнения в работах [18–24], лежат в интервале 0.2–0.3. Для рассмотренного в настоящей работе приближения такое согласие является вполне удовлетворительным.

На рис. 7 представлено сравнение положения максимумов q_m функции $G(q, t)$, определяемой

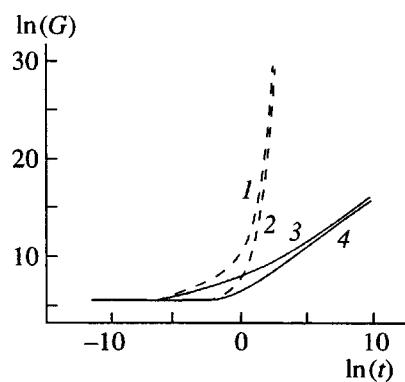


Рис. 5. Зависимость высоты I пиков функции $G(q, t)$, определяемой уравнением (10) (сплошные линии), и функции Кука (6) (штриховые) от приведенного времени $t = \tilde{t}/\tau(q_{max})$ для $\chi = 0.005$ (1, 3) и 0.0022 (2, 4).

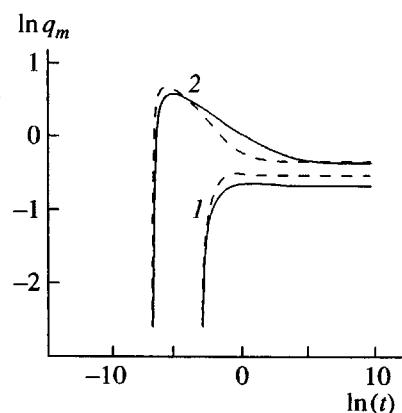


Рис. 6. Зависимость высоты приведенного максимума $q_m = q/q_{cr}$ функции $G(q_m, t)$ (10) (сплошные линии) и функции Кука (7) (штриховые) от времени для $\chi = 0.005$ (1) и 0.0022 (2).

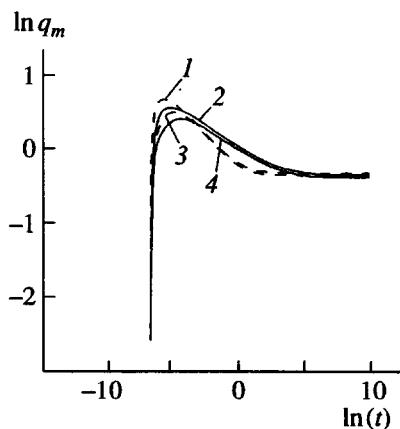


Рис. 7. Зависимость высоты приведенного максимума $q_m = q/q_{cr}$ функции Кука (7) (1, 3) и функции $G(q_m, t)$ (10) (2, 4) от времени для разных значений кинетического коэффициента. $\lambda = \lambda(q)$ (1, 2) и 1 (3, 4).

уравнением (10), и функции Кука (6) в зависимости от времени для различных значений кинетического коэффициента. Кривые 1 и 2 построены с учетом зависимости кинетического коэффициента от волнового числа ($\lambda = \lambda(q)$), а кривые 3 и 4 – для постоянного значения кинетического коэффициента ($\lambda = 1$). Видно, что зависимость кинетического коэффициента λ от волнового числа слабо влияет на положение максимума q_m функции $G(q, t)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 258.
2. Cahn J.W. // Acta Metall. 1961. V. 9. P. 795.
3. Устиновщиков Ю.И. Выделение второй фазы в твердых растворах. М.: Наука, 1988.
4. Лишиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
5. Ерухимович И.Я., Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 90. № 1. С. 259.
6. Ерухимович И.Я. // Композиционные полимерные материалы. 1987. Вып. 32. С. 10.
7. Pincus P. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 1996.
8. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. С. 584.
9. Cook E.M. // Acta Metall. 1970. V. 18. P. 297.
10. Stroble G.R. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. P. 558.
11. Langer J.S., Baron M., Miller H.D. // Phys. Rev. A. 1975. V. 11. P. 1417.
12. Billotet C., Binder K. // Physica A. 1980. V. 103. P. 99.
13. Bray A.J. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2841.
14. Bray A.J., Rutenberg A.D. // Phys. Rev. E. 1995. V. 49. P. R27.
15. Rutenberg A.D., Bray A.J. // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. 5499.
16. Bray A.J., Derrida B., Godreche A.J. // Europhys. Lett. 1994. V. 27. P. 175.
17. Bray A.J., Derrida B. // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. R1633.
18. Bray A.J. // Adv. Phys. 1994. V. 43. P. 357.
19. Kotnis M.A., Muthukumar M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 6. P. 1716.
20. Hobbs E.K., Bauer B.J., Han C.C. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 1830.
21. Alexander F.J., Huse D.A., Janovsky S.A. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 663.
22. Glotzer S.C., Gyure M.F., Sciortino F., Coniglio A., Stanley H.E. // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. P. 247.
23. Brown G., Chakrabarti A. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 2451.
24. Tanaka H., Sigezumi T. // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. 874.
25. Sagui C., Somoza A.M., Desai R.C. // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. P. 4865.
26. Ерухимович И.Я., Простомолотова Е.В. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. Вып. 6. С. 432.

New Approach to the Theory of Spinodal Decomposition in Polymer Systems

E. V. Prostomolotova* and I. Ya. Eruhimovich**

* Department of Physics, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—A new approach is proposed to describe the spinodal decomposition in polymer systems. In the framework of this approach, spinodal decomposition is described as a relaxation of the one-time correlation function $G(q, t)$ treated as an independent dynamic object. In the one-loop approximation, which plays the role of zero approximation in the proposed approach, a precise solution of the dynamic equation for $G(q, t)$ is found. This makes it possible to follow the asymptotic behavior of $G(q, t)$ at large and intermediate times, starting from the beginning of spinodal decomposition. In the calculations, the dependence of the correlation functions and the kinetic coefficients of a polymer on the wave number q is considered quantitatively. The dependence of the evolution of a polymer system on the temperatures of the final (supercooled) and initial states of the system is analyzed. The calculated indices of the exponent values of height increase and the position of the $G(q, t)$ peak at intermediate times agree well with the computer simulation data obtained by other authors for the corresponding stochastic equations of the local order parameter relaxation.