

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА БИНАРНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ ПРИ КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРАХ СИСТЕМЫ. ЖЕСТКОЕ РОЖДЕНИЕ СТРУКТУР В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ И СПИНОДАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ¹

© 2000 г. А. Н. Иванова*, Б. Л. Тарнопольский*, Л. И. Маневич**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 22.07.1999 г.
Принята в печать 27.01.2000 г.

Исследована термодинамика бинарной полимерной смеси в рамках модели Кана–Хилларда–де Женна, учитывающей возможность неоднородного распределения концентрации. Показано, что нелинейный бифуркационный анализ относительно однородного стационарного состояния при выполнении условий периодичности позволяет выявить неоднородные структуры как в неустойчивой (спинодальной), так и в метастабильной областях. При этом спинодальная область неоднородна по отношению к характеру рождения структур. Внутри этой области существует кривая, отделяющая область докритического рождения структур от области надкритического (мягкого) их рождения. Получено аналитическое представление этой кривой. Проведено математическое моделирование неоднородных структур, найдены области их существования и получены соответствующие бифуркационные диаграммы.

ВВЕДЕНИЕ

В термодинамике полимерных смесей, как и вообще в термодинамике многокомпонентных смесей, обычно рассматривают лишь однородные стационарные состояния бесконечной системы. Спинодаль ограничивает область неустойчивости таких состояний по отношению к сколь угодно малым концентрационным неоднородностям, а спинодаль и бинодаль–метастабильную область, в которой однородные стационарные состояния устойчивы в малом, но глобально могут быть неустойчивы.

Обычно элементарный термодинамический анализ в спинодальной области дополняется кинетическим исследованием линейной стадии спинодального распада на основе линеаризованного

около однородного стационарного состояния уравнения Кана–Хилларда–де Женна [1], а в метастабильной области – кинетическим исследованием с использованием специальных моделей [2]. При таком подходе остается в стороне вопрос о роли неоднородных стационарных структур, которые, будучи неустойчивыми, тем не менее существенным образом определяют кинетику полимерной смеси. Об этом свидетельствуют данные компьютерного моделирования [3, 4]. В принципе возможны два подхода к анализу таких структур – глобальный и локальный. Глобальный предполагает их выявление путем непосредственного решения стационарного нелинейного дифференциального уравнения Кана–Хилларда–де Женна, без какой-либо связи с исследованием однородных стационарных состояний полимерной смеси. Данный поход применительно к одномерному пространственному случаю был реализован в работах [4, 5]. Однако при общении на случай двух и трех пространственных измерений здесь возникают принципиальные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-01-00559а) и Международного научно-технического центра (проект 358-96).

трудности. Кроме того, решение только стационарной задачи не дает ответа на важнейший вопрос об устойчивости (а, следовательно, реализуемости) соответствующих структур.

Локальный подход (нелинейный бифуркационный анализ), который применяется в настоящей работе, основан на исследовании неоднородных структур, рождающихся вследствие возникновения неустойчивости однородного стационарного состояния при переходе некоторого управляющего параметра через критическое значение. При этом отклонения неоднородного решения от однородного и управляющего (бифуркационного) параметра от критического значения представляются степенными рядами по малому параметру, характеризующему отклонение управляющего параметра от критического значения. Далее коэффициенты разложений находят с помощью рекуррентной процедуры, на каждом шагу которой решаются только линейные уравнения с одним и тем же линеаризованном на однородном стационарном решении оператором и различными правыми частями, определяемыми разложением нелинейных членов по малому параметру.

Такой подход используется в данной работе применительно к пространственно одномерной системе, которая моделирует формирование сложных структур. Но он допускает естественное обобщение на случай двух и трех измерений.

ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Рассматривается бинарная смесь двух полимеров А и В с длиной цепей N_A и N_B соответственно. Свободная энергия в этой модели имеет вид

$$F = \int_G \left(\frac{\phi \ln \phi}{N_A} + \frac{(1-\phi) \ln (1-\phi)}{N_B} + \chi \phi (1-\phi) + K(\phi) (\nabla \phi)^2 \right) dx \quad (1)$$

Здесь ϕ и $(1-\phi)$ – объемная доля полимеров А и В, энергия выражена в единицах k_B , (k_B – константа Больцмана). Процесс установления равновесия описывается уравнением

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\Lambda(\phi) \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi} \right), \quad (2)$$

где коэффициент диффузии Онзагера

$$\Lambda(\phi) = \frac{N_e \phi (1-\phi)}{\tau_A N_A (1-\phi) + \tau_B N_B \phi}, \quad (3)$$

а $\delta F/\delta \phi$ – вариационная производная свободной энергии F , τ_A , τ_B – микроскопические времена релаксации молекул А и В.

Будем рассматривать уравнение (1) в одномерном приближении. Тогда оно имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\Lambda(\phi) \mu'_0(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - \\ &- \frac{\partial}{\partial x} \left(\Lambda(\phi) \frac{\partial}{\partial x} \left(2K(\phi) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + K \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right) \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\mu'_0(\phi) = \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1-\phi)} - 2\chi, \quad (5)$$

μ_0 – химический потенциал системы, а

$$K(\phi) = 1/(36\phi(1-\phi)) \quad (6)$$

Рассматривается пространство периодических решений с периодом L (конечный пространственный размер системы), который ниже принимается в качестве параметра задачи.

Сделаем замену переменного $x' = x/L$, введем обозначение $\rho = 1/L^2$ и перепишем уравнение (4) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \rho \frac{\partial}{\partial x} \left(\Lambda(\phi) \mu'_0(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - \\ &- \rho^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\Lambda(\phi) \frac{\partial}{\partial x} \left(2K(\phi) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + K \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right) \right) \end{aligned}$$

Заметим, что интеграл уравнения (4), соответствующий закону сохранения вещества, есть

$$\int_0^1 \phi(x, t) dx = \text{const} = \phi_0, \quad (7)$$

а $\phi = \phi_0$ – однородное стационарное решение данного уравнения. При достаточно малой величине L это решение устойчиво, увеличение размера может привести к неустойчивости. Поведение флюктуации концентрации в окрестности критического значения размера составляет предмет дальнейшего исследования.

Важным параметром задачи является параметр взаимодействия Флори–Хаггинса χ , который зависит от температуры T : $\chi = \alpha/T + \beta$, где параметры α и β определяются обычно из эксперимента. При достаточно большом его значении система попадает в область неустойчивости.

Область параметров, где $\mu'_0(\phi_0) < 0$, называется спинодальной областью; эта область неустойчивости стационарного решения ϕ_0 по отношению к малым неоднородным возмущениям (с сохранением интеграла (7)). В указанной области существует критическое значение ρ^* (соответственно L^*), при котором возможны бифуркации неоднородных структур из однородного распределения ϕ_0 . Условие существования нетривиального (ненулевого) решения стационарного уравнения Кана–Хилларда–де Женна, линеаризованного относительно однородного состояния $\Phi = \phi_0$ с периодическими граничными условиями на отрезке $(0, 1)$

$$\mathcal{L}(\phi_0, \rho)z = \rho \Lambda(\phi_0) \mu'_0(\phi_0) \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - \rho^2 2\Lambda(\phi_0) K(\phi_0) \frac{\partial^4 z}{\partial x^4} \quad (8)$$

приводит к следующему выражению для критического значения параметра:

$$\rho^* = -\frac{\mu'_0(\phi_0)}{8\pi^2 K(\phi_0)} \quad (9)$$

Бифуркационный анализ позволяет ответить на вопрос, существуют ли неоднородные структуры до достижения точки бифуркации (докритическая бифуркация) или же они могут быть реализованы лишь после достижения этой точки (надкритическая бифуркация). На поставленные вопросы позволяет ответить известная процедура Ляпунова–Шмидта [6]. Для рассматриваемого уравнения она достаточно громоздка и была выполнена с помощью системы MAPLE [7], позволяющей проводить аналитические выкладки на компьютере. Процедура состоит из следующих шагов. Представляем искомое стационарное решение в виде

$$\begin{aligned} \Phi &= \phi_0 + \varepsilon \phi_1 + \varepsilon^2 \phi_2 + \varepsilon^3 \phi_3 + o(\varepsilon^3) \\ \rho &= \rho^* + \varepsilon \rho_1 + \varepsilon^2 \rho_2 + \varepsilon^3 \rho_3 + o(\varepsilon^3) \end{aligned} \quad (10)$$

Выражения (10) подставляются в стационарное уравнение

$$\begin{aligned} &\rho \frac{\partial}{\partial x} \left(\Lambda(\Phi) \mu'_0(\Phi) \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) - \\ &- \rho^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\Lambda(\Phi) \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(2K(\Phi) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + K \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 \right) \right) \right) = 0 \end{aligned}$$

В полученном разложении члены при $\varepsilon, \varepsilon^2, \varepsilon^3$ приравниваются нулю и получаются уравнения для определения ϕ_i, ρ_i . Члены первого порядка дают уравнение для ϕ_1 : $L(\phi_0, \rho^*)\phi_1 = 0$, откуда следует, что ϕ_1 является собственной функцией оператора

\mathcal{L} , соответствующей нулевому собственному значению

$$\phi_1 = A \sin 2\pi x + B \cos 2\pi x, \quad (11)$$

где А и В пока не определены. Для остальных членов в выражении (10) получаются рекуррентные соотношения

$$\mathcal{L}(\phi_0, \rho^*)\phi_i = \Phi_i(\phi_{i-1}, \rho_{i-1}), \quad i = 2, 3 \quad (12)$$

Здесь Φ определяется из разложения нелинейных членов стационарного уравнения в ряд Тейлора в окрестности ϕ_0 . Нетривиальное решение уравнения (12) существует только при условии ортогональности правой части уравнения к собственным функциям оператора $\mathcal{L}(\phi_0, \rho^*)$, соответствующим нулевому собственному значению. Из этого условия находится ρ_{i-1} :

$$\begin{aligned} \int_0^1 \sin 2\pi x \Phi_i(\phi_{i-1}, \rho_{i-1}) dx &= 0 \\ \int_0^1 \cos 2\pi x \Phi_i(\phi_{i-1}, \rho_{i-1}) dx &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Уравнения (12) и (13) позволяют рекуррентно вычислить $\phi_1, \rho_1, \Phi_2, \rho_2$, и дают при $i = 2$

$$\rho_1 = 0, \quad \phi_2 = p \cos 4\pi x + q \sin 4\pi x$$

с соответствующими выражениями для p и q . Разложения третьего порядка определяют выражение для ρ_2 .

В частном случае, если положить $N_A = N_B, \tau_A = \tau_B, \psi = \chi N_A$ – это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \frac{3}{8} (A^2 + B^2) (-\phi_0 - 12\phi_0^3 \psi^2 + 6\phi_0^4 \psi^2 + \\ &+ 6\phi_0^2 \psi^2 + 12\phi_0^2 \psi + 1 - 6\phi_0 \psi + 6\phi_0^4 \psi + \phi_0^2 - \\ &- 12\phi_0^3 \psi) / (\pi^2 N_A \phi_0^2 (\phi_0 - 1)^2 (1 + 2\phi_0^2 \psi - 2\phi_0 \psi)) \end{aligned} \quad (14)$$

Можно также положить $A^2 + B^2 = 1$, что просто соответствует нормировке ϕ_1 и не влияет на конечный результат.

После разложения на множители числителя в выражении (14) для главной поправки к критическому значению параметра получена формула

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \frac{9}{4} (\psi - \psi_1)(\psi - \psi_2) / (\pi^2 N_A (1 + \\ &+ 2\phi_0^2 \psi - 2\phi_0 \psi)), \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\Psi_{1,2} = [3\phi_0 - 3 - 3\phi_0^2 \pm \sqrt{3(-\phi_0 + 1 + \phi_0^2)(3\phi_0^2 - 3\phi_0 + 1)}]/[6\phi_0(\phi_0 - 1)]$$

АНАЛИЗ ФОРМУЛЫ И ХАРАКТЕР БИФУРКАЦИЙ

В формуле (15) удобно вернуться к параметру $\chi = \psi/N_A$, тогда получим

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \frac{9}{44\pi^2\phi_0(1-\phi_0)(1/(N_A\phi_0(1-\phi_0)) - 2\chi)} = \\ &= \frac{9(\chi - \chi_1)(\chi - \chi_2)}{4\pi^2\phi_0(1-\phi_0)\mu'_0}, \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \chi_{1,2} &= \\ &= \frac{1 - \phi_0(1 - \phi_0) \pm \sqrt{(1 - \phi_0(1 - \phi_0))(1/3 - \phi_0(1 - \phi_0))}}{2N_A\phi_0(1 - \phi_0)} \end{aligned}$$

Так как $\epsilon = \sqrt{(\rho - \rho^*)/\rho_2} + o(\epsilon)$, из формулы (10) следует, что если $\rho_2 > 0$, то бифуркация из однородного решения $\phi = \phi_0$ по ρ надкритическая и, следовательно, по $L = 1/\rho$ докритическая. Если же $\rho_2 < 0$, то бифуркация по L надкритическая.

Выражение $1/(N_A\phi_0(1 - \phi_0)) - 2\chi$, стоящее в знаменателе формулы (16), есть μ'_0 . Спинодальная область определяется значениями ϕ_0 и χ , где $\mu'_0 < 0$. Поэтому для значений $\chi_1 < \chi < \chi_2$ в спинодальной области $\rho_2 > 0$ и, следовательно, бифуркации по L докритические. Если χ_s есть корень уравнения $\mu'_0(\phi_0, \chi_s) = 0$, то из формулы (16) следует что $\chi_1 < \chi_s$. Следовательно, для $\chi_s < \chi < \chi_2$ бифуркация докритическая по L . В указанной области параметров неоднородное решение, ответвляющееся от однородного и существующее при $L < L^*$, неустойчиво и при переходе через L^* оно исчезает и передает неустойчивость однородному стационарному состоянию при $L > L^*$. Данный факт следует из известного топологического свойства сохранения степени отображения при гомотопии (при движении по параметру L) и теоремы Пуанкаре о равен-

стве суммы индексов нулей этого отображения его степени. Из того факта, что неоднородное стационарное решение, влияющееся в однородное, существует при $L < L^*$, можно заключить, что неоднородное решение рождается жестко при некотором другом бифуркационном значении $L = L^{**} < L_1^*$. Это утверждение основано на том факте, что при достаточно малых L не существует неоднородных периодических решений стационарного уравнения с периодом, равным единице.

Действительно, непосредственное интегрирование уравнения (7) при периодических граничных условиях дает либо $d\phi/dx = 0$, либо

$$\frac{d\phi}{dx} = 6L\sqrt{\phi(1-\phi)}\sqrt{F_0(\phi) - F_0(\phi_0) - C(\phi - \phi_0)}$$

отсюда $\left|\frac{d\phi}{dx}\right| < LC$ ($C = \text{const}$). Можно, в силу периодичности ϕ , считать что $\phi(0) = \phi_0$, где $\phi_0 = \int_0^1 \phi(x) dx$. Поэтому:

$$|\phi - \phi_0| < LC \quad (17)$$

Для значений $L < L_1^*$ однородное решение $\phi = \phi_0$ асимптотически устойчиво в подпространстве функций с заданным средним значением и с уменьшением L область притяжения к такому решению только растет. Поэтому, если бы существовало неоднородное периодическое решение при L достаточно малом, то в силу оценки (17) оно попало бы в область притяжения однородного стационарного решения, что невозможно. Следовательно, неоднородное стационарное решение не существует при достаточно малых L .

Отсюда следует, что если при $L = L_1^*$ бифуркация докритическая, то существует такое значение $L = L_1^{**}$, при котором происходит жесткое рождение пары структур: неустойчивой и устойчивой из "ничего", вообще говоря, вдали от однородного стационарного состояния. В общем случае $N_A \neq N_B$ формула для ρ_2 имеет такой же вид (16), только

$$\mu'_0 = \frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)} - 2\chi$$

и

$$\chi_{1,2} = \frac{(1 - \phi(1 - \phi))\left(\phi + \frac{N_B}{N_A}(1 - \phi)\right) \pm 1/3\sqrt{\Delta}}{2N_B\phi(1 - \phi)}, \quad (18)$$

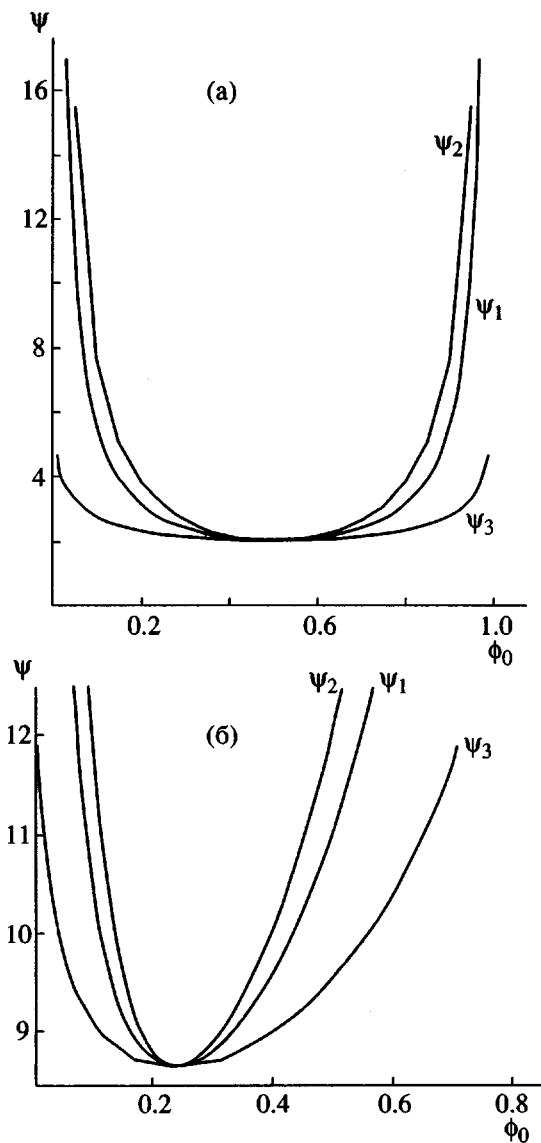


Рис. 1. Фазовые диаграммы. а: \$N_A = N_B = 1000\$, б: \$N_A = 1000, N_B = 100\$. 1 – спинодаль, 2 – граница, отделяющая область мягкого рождения структур (выше ее) от области жесткого рождения, 3 – бинодаль.

где

$$c_1 = N_B/N_A$$

и \$\Delta = 9\phi_0^5(c_1 - 1)(\phi_0 - 4c_1 + 2) + \phi_0^4(57c_1^2 - 60c_1 + 12) - 6c_1\phi_0^3(8c_1 - 5) + 3c_1(\phi_0^2(9c_1 - 2) - 4\phi_0c_1 + c_1)\$.

При \$c_1 = 1\$ формулы (18) превращаются в выражения (16). Оказывается, что и в общем случае

вывод о существовании области докритических бифуркаций по \$L\$ внутри спинодали для значений \$\chi_2 > \chi > \chi_s\$ остается верным. Заметим, что по-прежнему \$\chi_s > \chi_1\$ и

$$\chi_2 - \chi_s = \frac{1/3\sqrt{\Delta} - \phi_0(1 - \phi_0)(\phi_0 + c_1(1 - \phi_0))}{2c_1\phi_0(1 - \phi_0)}$$

Непосредственное вычисление дает: \$1/9\Delta - \phi_0^2(1 - \phi_0)^2(\phi_0 + c_1(1 - \phi_0))^2 = 1/3(c_1(1 - \phi_0)^2 - \phi_0^2)^2\$, откуда следует, что \$\chi_2 > \chi_s > \chi_1\$, и таким образом, бифуркации по \$L\$ – докритические для всех значений \$\phi_0\$ при \$\chi_2 > \chi > \chi_s\$. Таким образом, для всех значений \$c_1\$ и \$\phi_0\$ над спинодалью (по \$\chi\$) существует кривая \$\chi = \chi_2\$, отделяющая область докритических бифуркаций от надкритических. При приближении по \$\chi\$ к точкам спинодали бифуркационный размер \$L^* \rightarrow \infty\$. Однако при этом \$L^{**}\$ не стремится к бесконечности, и решение жестко родившееся в спинодальной области можно продолжить по \$\chi\$ вниз, в метастабильную область, область устойчивости однородного решения по отношению к малым неоднородным возмущениям. Это так называемая бинодальная область, в которой неоднородное стационарное решение может рождаться только жестко. Такие решения были получены нами с помощью численного интегрирования уравнения (4) методом, описанным в работе [8], при этом варьировались параметры \$\chi\$ и \$L\$. Для каждого \$\phi_0\$ существует критическое значение \$\chi = \chi^*\$, при приближении к которому \$L^{**} \rightarrow \infty\$ и ниже которого неоднородное решение не существует. Кривая \$\chi = \chi^*(\phi_0)\$ совпадает с бинодалью. Аналитическое представление для бинодали удается получить только в случае \$N_A = N_B\$, в общем случае эта кривая находится численно из трансцендентных уравнений, ее определяющих.

На рис. 1а для случая \$N_A = N_B\$ в переменных \$\phi_0, \psi = \chi N_A\$ приведены три бифуркационные кривые: \$\psi_1 = 1/(2\phi_0(1 - \phi_0))\$, соответствующая спинодали; \$\psi_2 = N_A\chi_2(\phi_0)\$, где \$\chi_2\$ – второй корень числителя в формуле (16); эта кривая отделяет области мягкого (выше нее) и жесткого рождения структур;

$\psi_3 = N_A\chi^*(\phi_0) = \ln\left(\frac{1 - \Phi}{\Phi}\right)/(1 - 2\Phi)$, где \$\chi^*\$ соответствует точкам бинодали.

На рис. 1б изображены эти же кривые при \$N_A = 1000, N_B = 100\$. Для каждого \$\phi_0\$ область \$\psi > \psi_2\$ соответствует надкритической по \$L\$ бифуркации неоднородной структуры из однородного решения \$\Phi = \Phi_0\$. В области между \$\psi = \psi_2\$ и \$\psi = \psi_1\$ происходит докритическая бифуркация неустойчивой

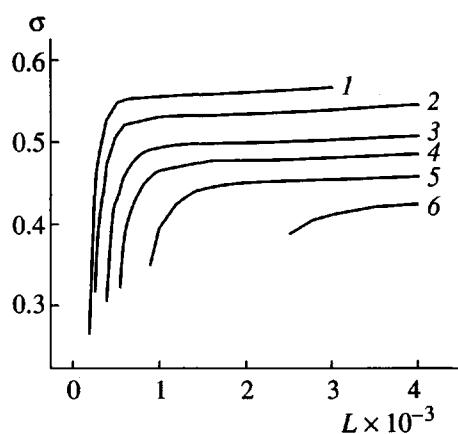


Рис. 2. Бифуркационные диаграммы. $\chi = 0.0025$ (1), 0.0024 (2), 0.0023 (3), 0.00225 (4), 0.0022 (5), 0.00215 (6).

неоднородной структуры из однородного стационарного решения $\phi = \phi_0$ и жесткое рождение устойчивой структуры при $L = L_1^{**} < L_1^*$. При приближении параметра ψ к ψ_1 критическое значение длины L_1^* стремится к бесконечности; в области $\psi_3 < \psi < \psi_1$ однородное стационарное решение устойчиво по отношению к малым возмущениям при любых L . Пара неоднородных стационарных решений в этой области рождается только жестко. Для $\psi < \psi_3$ неоднородное стационарное решение не существует ни при каких L .

На рис. 2 показаны устойчивые ветви бифуркационных диаграмм: как функции размера L для $\phi_0 = 0.3$ и $N_A = N_B = 1000$. На оси ординат отложен $\max|\phi(x) - \phi_0|$. Различные кривые соответствуют разным значениям параметра χ : первые две — спинодальной области под кривой $\psi = \psi_2$, остальные принадлежат области между бинодалью и спинодалью. Видно, что при приближении χ к точке бинодали L^{**} быстро растет. Для значений меньших $\chi < 0.0021$ неоднородные структуры отсутствуют. Заметим, что все результаты переносятся на соответствующие ветви диаграмм для последовательностей L_n^*, L_n^{**} , типы бифуркаций для всех n одинаковы, а сами структуры получаются из структуры, соответствующей $n = 1$ сжатием в n раз по оси x -в и периодическим продолжением. Но все структуры при $n > 1$ неустойчивы.

Исследование устойчивости структур с $n = 1$ посредством вычисления самой правой точки спектра линеаризованного оператора [8] показывает, что устойчивость рассмотренных одномерных

структур по отношению к двумерным возмущениям теряется при уменьшении второго размера (по оси y или z) и возможно рождение из них двумерных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, модель Кана–Хилларда–де Женна описывает процесс структурирования полимерной смеси как в спинодальной области, так и в области между бинодалью и спинодалью, где неоднородные структуры существуют наряду с устойчивыми однородными состояниями и реализуются при больших по амплитуде локальных возмущениях начальной однородной смеси.

Нелинейный бифуркационный анализ позволяет получить полное описание как термодинамически устойчивых, так и неустойчивых неоднородных структур. Особый интерес представляет обнаруженная возможность описания неоднородных состояний в докритической и метастабильной областях в рамках модели Кана–Хилларда–де Женна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4756.
2. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. № 1/2. P. 35.
3. Митлин В.С., Маневич Л.И., Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
4. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9.
5. Mitlin V.S., Manevich L.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 1. P. 1.
6. Вайнберг М.М., Треногин В.А. // Теория ветвления решений нелинейных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1969.
7. Говорухин В.Н., Цибулин В.Г. // Введение в Maple. М.: Мир, 1997.
8. Иванова А.Н., Маневич Л.И., Тарнопольский Б.Л. // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1999. Т. 39. № 2. С. 297.

Thermodynamics of a Binary Polymer Blend System of Finite Dimensions. Structure Nucleation in a Rigid Mode in Metastable and Spinodal Regions

A. N. Ivanova*, B. L. Tarnopol'skii*, and L. I. Manevich**

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—Thermodynamics of a binary polymer blend system was studied within the framework of a Cahn–Hillard–De Gennes model with a allowance for the possible inhomogeneous concentration distribution. It is shown that a nonlinear bifurcation analysis with respect to a homogeneous stationary state under periodic conditions reveals inhomogeneous structures in both unstable (spinodal) and metastable regions of the phase diagram. the spinodal region is inhomogeneous with respect to the character of structure nucleation. There is a curve inside this region separating the domains of subcritical (rigid) and supercritical (soft) structure nucleation modes. Mathematical modeling of the inhomogeneous structures was performed, the corresponding domains of existence were determined, and the bifurcation diagrams were constructed.