

УДК 541.64:539.199

НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА РАЗВИТИЯ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ СТЕКЛОВАНИИ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ¹

© 2002 г. И. Б. Краснюк, Л. И. Стефанович

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины
83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Поступила в редакцию 12.03.2001 г.

Принята в печать 01.03.2002 г.

Для уравнения стеклования полимеров доказана возможность существования решения типа бегущего кинка, распространяющегося с малой фазовой скоростью. Дано аналитическое представление для скорости движения кинка, зависящее от силы притяжения (отталкивания) полимерной цепи на "бесконечно удаленных" стенах и скорости изменения производной химического потенциала в окрестности точки фазового расслоения. Для линеаризованной системы нелинейно связанных уравнений стеклования и теплопереноса установлены условия существования тепловых волн переключения, характеристики которых (амплитуда и скорость) зависят от характеристик бегущих волн плотности полимерной цепи при мгновенном подводе тепла с учетом теплоотвода в резервуар. Рассмотрена версия "квазилокального" экспоненциально быстрого подвода тепла на границе полупространства и установлены условия относительно роста коэффициента Онзагера и скорости подвода тепла на границе полуограниченного образца, при которых возможно проникновение волны плотности на конечную глубину.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе рассматривается стеклование полимерных цепей, в рамках модели, предложенной ранее [1]. При этом ставится вопрос о существовании для данной модели наряду с решениями, полученными в работе [1], решений в виде распространяющихся волн.

Простейшая модель системы цепей, не учитываяющая корреляций, – это модель Флори–Хаггинаса [3]. Она в принципе правильно описывает идеальную цепь на масштабах D , когда $a \ll D \ll R_0$ (a – расстояние между соседними мономерными звенями, R_0 – размер клубка). Термодинамика

такой цепи может быть изучена с помощью самосогласованного потенциала Флори

$$\frac{F_0}{k_B T} = \frac{\phi \ln \phi}{N} + (1 - \phi) \ln (1 - \phi) - \chi \phi^2, \quad (1)$$

где ϕ – доля узлов решетки занятых мономерами, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, χ – положительный параметр взаимодействия. Здесь первые два слагаемых – это энтропийные члены, которые не оказывают принципиального влияния на излагаемые ниже результаты. Квадратичный член в равенстве (1) может привести к возникновению в идеальной цепи бегущей волны (по Колмогорову [2]), переводящей систему из одного устойчивого состояния равновесия Φ_1 в другое положение Φ_2 но отличающейся от бегущего кинка. Соотношение (1) хорошо "работает" при низких концентрациях ϕ ; при промежуточных концентрациях, как отмечал еще Flory [3], в этом равенстве при разложении в ряд необходимо учесть хотя бы кубический член. Но учет дополнитель-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (код проекта 2М/71-2000).

E-mail: listef@host.dipt.donetsk.ua (Стефанович Леонид Ильич).

ных членов при разложении свободной энергии приводит к дополнительным требованиям на расщепление корреляторов. Так, если ϕ – случайное поле, то всегда требуют, чтобы $\langle\phi^2\rangle = \langle\phi\rangle^2 = \langle\phi\rangle\langle\phi\rangle$ что, малоправдоподобно.

В ряде работ (см., например, работу, [1]) было установлено существование иерархии промежуточных пространственных масштабов

$$a \ll D \ll L \quad (2)$$

(L – характерный размер системы, $D = a\sqrt{N}$ – размер идеальной полимерной цепи при степени полимеризации N).

Существование иерархии масштабов (2) приводит к необходимости исследовать решения системы уравнений [1]

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial\phi}{\partial t} + \nabla(\phi v) = 0 \\ \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \nabla v \right) = \nabla \sigma \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial\phi}{\partial t} + \nabla(\phi v) = 0 \\ \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \nabla v \right) = \nabla \sigma \end{array} \right. \quad (4)$$

Здесь v – скорость, $\rho = \rho_0\phi$ – плотность, σ – тензор напряжений, которые справедливы на микромасштабе $a < R_1 < D$. Существует два способа усреднения уравнений (3) и (4). Первый способ, учитывая связь между уравнением (3) и уравнением диффузии для бинарной смеси [1]

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + \nabla I = 0, \quad (5)$$

где

$$I = -\frac{\Lambda(\phi)}{k_B T} \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi},$$

позволяет получить равенство [1]

$$\langle \delta\phi \delta v \rangle = -\frac{\Lambda(\phi)}{k_B T} \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi}, \quad (6)$$

из которого, после тех или иных предположений относительно зависимости $\Lambda(\phi)$ от пространственных и временных частот [1], можно получить коэффициент Онзагера. Так, при $\phi \gg N^{-1/2}$ т.е. в области применимости самосогласованного описания [1]

$$\Lambda = D_{eff}(1-\phi)$$

(D_{eff} – эффективный коэффициент самодиффузии полимерных цепей). Тем самым учет флуктуаций скорости (уравнение типа Навье–Стокса [1]) на микромасштабах $D < R_2 < L$ осуществляется на уровне зависимости коэффициента $\Lambda(\phi)$ от па-

метра порядка ϕ хотя новым является и представление свободной энергии

$$\frac{F(\phi)}{k_B T} = F_0^*(\phi) + K a^2 (\nabla \phi)^2, \quad F_0^*(\phi) = \frac{F_0}{k_B T} \quad (7)$$

Оно получается с помощью достаточно стандартного метода усреднения в адиабатическом приближении (т.е. с применением аппарата исключения быстрых мод [1]) и, очевидно, учитывает флуктуационные поправки, входящие в функционал (6).

Второй способ усреднения системы (3)–(4), учитывающий пространственные неоднородности в цепи $K a^2 (\nabla \phi)^2$, состоит в применении некоторого формального приема (см. работу [1]), который приводит к модели стеклования в смысле Митлина и Маневича [1]

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \nabla^2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + C P^*(\phi, \nabla \phi) \right), \quad (8)$$

где P^* – безразмерное давление, а C – постоянная. В уравнении (8) неоднородности изменения параметра порядка $\nabla \phi$ учитываются, как и в уравнении (5). Как следует из Приложения 1 работы [1], в соотношении (8) влияние флуктуаций скорости реально учитывается в результате усреднения на масштабах $R_2 \gg R_1$ (хотя это и не “видно” явно в равенстве (8)).

Какое из уравнений, (5) или (8), является более общим? Ответить на этот вопрос можно только косвенным образом, исследуя, например, некоторые идентично поставленные краевые задачи для уравнений (5) или (8), а затем сравнивая качественное поведение полученных решений. Как отмечают сами авторы [1], в уравнение (8) не входят члены, зависящие от диффузионного потока I , и в общем случае оно должно быть дополнено некоторым соотношением для v . Но тогда и уравнение (5) должно быть дополнено с формальной точки зрения некоторым соотношением для v , несмотря на то, что учет флуктуаций $\langle v^2 \rangle$ заложен в усредненном коэффициенте $\Lambda(\phi)$.

Так или иначе, несмотря на то, что уравнение Митлина–Маневича есть просто уравнение релаксации плотности, нам представляется, что оно все же несет больше информации о реальных цепях, чем прямо в него закладывалось. Мы попытаемся показать это на примере доказательства существования решений типа бегущего кинка для уравнения (8) с краевыми условиями, моделирующими действие “бесконечно удаленных” короткодействующих притягивающих и(или) отталки-

вающих потенциалов для бесконечной полимерной цепи.

Как отмечено в работе [1], здесь параметром порядка является мода ϕ , причем характерные масштабы ее изменения много больше масштабов изменения v . Поэтому уравнение стеклования полимеров можно было бы рассматривать как модель ситуации, при которой флуктуации скорости v сосредоточены на малых пространственно временных масштабах.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Мы будем искать волновые решения уравнения (8), удовлетворяющие двум классам граничных условий

$$\phi(-\infty, t) = \phi_1 \quad \text{и} \quad \phi(+\infty, t) = \phi_2 \quad (9)$$

или

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -k_1 \phi|_{x=-\infty} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \phi}{\partial x} = -k_2 \phi|_{x=+\infty} \quad (10)$$

Для уравнений третьего порядка необходимо требовать одновременно выполнения условий типа (9) и (10). Иногда нам понадобится очень сильное требование

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}(-\infty, t) = 0, \quad t > 0,$$

которое не исключает выполнения равенств (10), а означает лишь, что на “бесконечно удаленной” левой стенке потенциал в окрестности границы изменяется весьма слабо. Это требование имеет технический характер и рассматривалось еще в книге [3].

Рассмотрим уравнение (8) и будем искать его решения в виде $\phi(x, t) = \phi(s)$, где $s = x + vt$, а v – некоторый параметр. После подстановки функции $\phi(s)$ в уравнение (8) получим

$$v^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial s^2} = \nabla_s^2 \left(v \frac{d\phi}{ds} + CP^* \right) \quad (11)$$

При $v = 0$ (т.е. формально при $s = x$) мы получаем стационарную задачу, которая исследована в работе [1].

Запишем выражение (11) в виде

$$\nabla_s^2 [v \nabla_s \phi - v^2 \phi + CP^*(\phi, \nabla_s \phi)] = 0 \quad (11')$$

и ограничимся случаем малых скоростей $v^2 \ll v$. От этого требования легко отказаться, однако соответствующее доказательство будет “на поря-

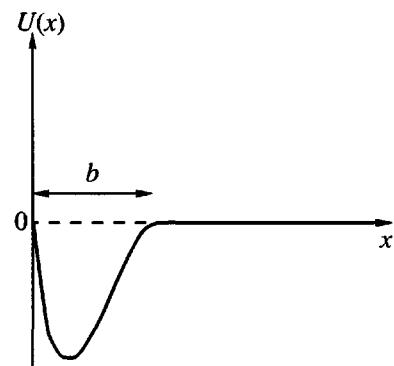


Рис. 1. Вид потенциала в окрестности притягивающей стенки.

док” сложнее. Выполнив интегрирование уравнения (11') в пределах от $-\infty$ до s , получим

$$\nabla_s [v \nabla_s \phi + CP^*(\phi, \nabla_s \phi)]|_{-\infty}^s = 0 \quad (12)$$

Пусть выполняются граничные условия

$$\nabla_s^2 \phi(-\infty) = 0 \quad \text{и} \quad P^*(\phi(-\infty), \nabla_s \phi(-\infty)) = 0 \quad (13)$$

Краевое условие слева в выражении (13) совпадает с граничным для задачи о распределении плотности в случае отталкивающей стенки ([3], с. 287); в нашей модели стенка расположена в точке $s = \infty$, и изменено направление координаты. Граничное условие справа могло бы следовать просто из определения давления (см. ниже), если бы выполнялось равенство

$$\nabla_s \phi(-\infty) = 0 \quad (14)$$

Но, как следует из работы [3], если идеальная цепь адсорбирована на плоской поверхности, т.е. находится под воздействием потенциала, изображенного на рис. 1, где $b \sim a$, то можно рассматривать граничное условие [3]

$$\frac{d\phi}{ds} = -k\phi,$$

(здесь $k > 0$, в случае притяжения между мономерами). Поэтому равенство (14) просто утверждает, что бесконечно далеко от правой стенки левая стенка “заперта”, т.е. как притяжение, так и отталкивание в точке $x = -\infty$ при каждом фиксированном $t > 0$ отсутствует. Вместо условия справа в выражении (13) можно было бы сразу потребовать выполнения равенства (14). Из граничных условий (9) и (10) вытекают оба равенства (13).

Далее из условий (13) и (14) следует, что постоянную интегрирования в уравнении (12) можно выбрать равной нулю. В результате получим

$$\nabla_s[v\nabla_s\phi + CP^*(\phi, \nabla_s\phi)] = 0 \quad (12')$$

В силу определения [1]

$$P^*(\phi, \nabla\phi) = \mu_0(\phi) - 2K(\phi)\nabla_s^2\phi - \dot{K}_\phi(\phi)(\nabla_s\phi)^2 \quad (15)$$

Применим к уравнению (12') обычный способ понижения порядка, когда в качестве новой независимой переменной принимается $\phi = \phi(s)$ и оно решается относительно $d\phi/ds = p(\phi)$. Тогда уравнение (12') с граничными условиями (9) приводится к эквивалентной задаче

$$\frac{v}{2}\frac{dp^2}{d\phi} + C\left[\dot{\mu}_0(\phi)p - \dot{K}_\phi(\phi)p\frac{dp}{d\phi} - 2K(\phi)p\frac{d^2p^2}{d\phi^2} - \dot{K}_{\phi\phi}(\phi)p^2\right] = 0 \quad (16)$$

([3, с. 328]). Здесь мы воспользовались равенством

$$\frac{d}{ds}\frac{d\phi}{ds} = \frac{dp(\phi)}{ds} = \frac{dp(\phi)d\phi(s)}{d\phi ds} = \frac{dp}{d\phi}p = \frac{1}{2}\frac{dp^2}{d\phi}$$

и аналогичным соотношением при определении третьей производной.

Согласно работе [1],

$$K(\phi) = \frac{1}{36\phi} + \frac{\chi}{12}, \quad (17)$$

где первое слагаемое отвечает за связность звеньев в цепи, а второе характеризует взаимодействие флюктуаций. Заметим, что соотношение (17) получено в работе [4] из соображений адекватности уравнению (8) (так как существуют и другие определения $K(\phi)$ например, в приближении самосогласованного поля [3]).

Решения уравнения (16) должны удовлетворять граничным условиям

$$p(\phi_1) = p(\phi_2) = 0, \quad (18)$$

к которым необходимо добавить еще два граничных условия

$$\frac{dp(\phi_1)}{d\phi} = \frac{dp(\phi_2)}{d\phi} = 0 \quad (19)$$

МЕТОД РЕДУКЦИИ РЕШЕНИЙ НА ФАЗОВУЮ ПЛОСКОСТЬ

Уравнение (16) имеет решение, тождественно равное нулю и соответствующее нулевому диффузионному потоку, которое мы не будем рас-

матривать. Тогда после деления на $p \neq 0$ это выражение можно записать в виде

$$v\frac{dp}{d\phi} + C\left[\dot{\mu}_0(\phi) - 2K(\phi)\frac{d^2p^2}{d\phi^2} - 2\dot{K}_\phi(\phi)\frac{dp^2}{d\phi} - \dot{K}_{\phi\phi}(\phi)p\right] = 0 \quad (16')$$

Если предположить, что звенья в цепи слабо связаны, т.е. $36\phi \gg 1$, то уравнение (16') принимает вид

$$v\frac{dp}{d\phi} + C\left[\dot{\mu}_0(\phi) - 2\chi\frac{d^2p^2}{d\phi^2}\right] = 0 \quad (20)$$

Заметим, что

$$\frac{d}{d\phi}\left(\frac{dp^2}{d\phi}\right) = 2\left[\left(\frac{dp}{d\phi}\right)^2 + p\frac{d^2p}{d\phi^2}\right]$$

и перепишем соотношение (20) в виде

$$v\frac{dp}{d\phi} + C\dot{\mu}_0(\phi) - 4\chi C\left[\left(\frac{dp}{d\phi}\right)^2 + p\frac{d^2p}{d\phi^2}\right] = 0 \quad (20')$$

Если выполняются граничные условия (19), то легко показать, что

$$\int_{\phi_1}^{\phi_2}\left(\frac{dp}{d\phi}\right)^2 d\phi = -\int_{\phi_1}^{\phi_2}p\frac{d^2p}{d\phi^2},$$

т.е. решения уравнения (20') не зависят от χ в приближении слабой связи звеньев цепи и, следовательно,

$$v\frac{dp}{d\phi} + C\dot{\mu}_0(\phi) = 0 \quad (21)$$

Граничным условиям (10) отвечают краевые условия

$$p(\phi_1) = -k_1\phi_1 \quad \text{и} \quad p(\phi_2) = -k_2\phi_2 \quad (22)$$

Можно показать, что кривая $p(\phi)$ существует, если и только если $k_1, k_2 \leq 0$. Тогда из выражений (21) и (22) получаем, что

$$v[-k_2\phi_2 + k_1\phi_1] + C\int_{\phi_1}^{\phi_2}\dot{\mu}_0(\phi)d\phi = 0,$$

т.е.

$$v = -C\frac{\int_{\phi_1}^{\phi_2}\dot{\mu}_0(\phi)d\phi}{k_1\phi_1 - k_2\phi_2} \quad (23)$$

Соотношение (23) и определяет скорость бегущего кинка, которому соответствует траектория 3, изображенная на рис. 2.

Далее учет связности звеньев приводит к уравнению

$$v \frac{dp}{d\phi} + C\dot{\mu}_0(\phi) - 4\chi C \left[\frac{1}{\phi^2} \left(\frac{dp}{d\phi} \right)^2 + \frac{p}{\phi^2} \frac{d^2 p}{d\phi^2} \right] = 0 \quad (24)$$

Траектории уравнения (24) принадлежат фазовому пространству (p, ϕ, z) , где $z = dp/d\phi$, т.е.

$$p \frac{dz}{d\phi} = -z^2 + \frac{\phi^2}{4\chi C} [vz + C\dot{\mu}_0(\phi)] \quad (24')$$

Покажем, что если траектории равенства (24') попадают в некоторую окрестность точки $(z = 0, p = 0, \phi = \phi_1)$, то в окрестности такой точки членом $dz/d\phi$ в уравнении (24') можно пренебречь. Действительно, нетрудно показать, что линеаризованное в этой точке равенство (24') принимает вид

$$p \frac{dz}{d\phi} = -z^2 + \frac{1}{4\chi} \dot{\mu}_0(\phi_1) + g(\phi, \phi_2),$$

где $g(\phi_1, \phi_1) = 0$. При $\phi = \phi_1$ получаем соотношение

$$p \frac{dz}{d\phi} = -z^2 + \frac{1}{4\chi} \dot{\mu}_0(\phi_1) \quad (25)$$

Нас интересуют кривые $p(\phi) > 0$ при $\phi > \phi_1$ (рис. 2), поэтому знак $dz/d\phi$ совпадает со знаком функции $\dot{\mu}_0(\phi_1)$.

Если выполняется неравенство

$$\dot{\mu}_0(\phi_1) < 0, \quad (26)$$

то после первого вхождения в окрестность точки $z = 0$ фазовая траектория уже никогда не покидает эту окрестность. Следовательно, при $\phi = \phi_1$ трехмерная траектория будет сколь угодно близка к плоскости (p, ϕ) . Но тогда по непрерывности тоже имеет место и в окрестности точки $\phi = \phi_1$, а также в окрестности точки $p = 0$, поскольку $g(\phi, \phi_1) \rightarrow 0$ при $\phi \rightarrow \phi_1$. Заметим, что условие (26) означает просто выпуклость вверх функции свободной энергии, что, как известно, делает фазовое расстояние термодинамически выгодным (см., например, работу [3, с. 112]). Отсюда вытекает, что вместо выражения (24') локально можно рассматривать

$$\left(\frac{dp}{d\phi} \right)^2 = \frac{\phi^2}{4\chi C} \left(v \frac{dp}{d\phi} + C\dot{\mu}_0(\phi) \right) \quad (27)$$

Уравнение (27) в принципе можно разрешить как квадратное относительно $dp/d\phi$ для любых ϕ из

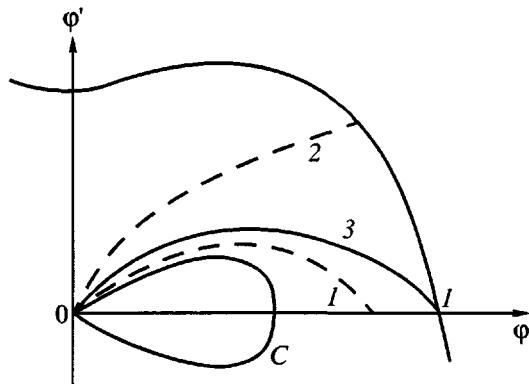


Рис. 2. Проекция фазовых траекторий уравнения (24) на плоскость: кривая C соответствует уравнению $(v/2)(\phi')^2 + C\dot{\mu}_0(\phi) = \text{const}$ при $\dot{\mu}_0(\phi) < 0$; кривая I отвечает неравенству $0 < v_1 \ll 1$; кривая 2 достигает линии уровня $(v/2)(\phi')^2 + C\dot{\mu}_0(\phi) = C\dot{\mu}_0(1)$ (сплошная незамкнутая кривая); сепаратриса 3 отвечает фазовой скорости бегущего кинка v_{kink} при условии $|v_{kink} - v_k| \ll 1$, $k = 1, 2$.

некоторого интервала, однако поскольку (в силу сказанного выше) оно имеет смысл лишь локально, т.е. в окрестности точек ϕ_1 и ϕ_2 , достаточно применить к этому уравнению метод "замораживания" коэффициента при $dp/d\phi$ и последующую линеаризацию функции $f(\phi) = \phi^2 \dot{\mu}_0(\phi)$ в точках ϕ_1 и ϕ_2 . В результате выражение (27) допускает представление

$$y^2 + \frac{v}{4\chi C} \phi_1^2 y + \frac{\phi_1^2}{4\chi} [f(\phi_1) + f'(\phi_1)(\phi - \phi_1)] = 0 \quad (28)$$

При $\phi = \phi_1$ уравнение (28) имеет решение

$$y_{1,2} = -v \frac{\phi_1^2}{8\chi C} \pm \frac{\phi_1}{8\chi C} \sqrt{v^2 \phi_1^2 - 16\chi C f(\phi_1)}, \quad (29)$$

откуда вытекает ограничение на скорость

$$v^2 > \frac{16}{\phi_1^2} \chi C f(\phi_1) = 16\chi C \dot{\mu}_0(\phi_1)$$

В равенстве (29) следует выбрать знак плюс, так как для существования кинка необходимо выполнение неравенства $dp/d\phi > 0$ (рис. 2). Аналогичную процедуру можно выполнить в точке $\phi = \phi_2$ однако при этом в соотношении (29) следует выбрать знак минус.

Наконец, для доказательства существования единственной кривой, идущей из седла в седло (рис. 2), просто линеаризации недостаточно: здесь мы должны выполнить разложение в ряд Тейлора,

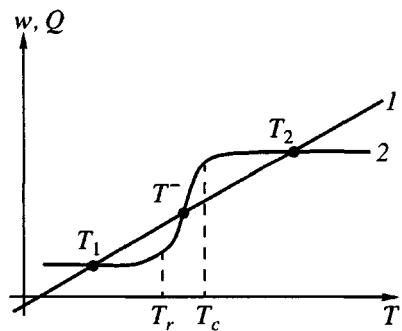


Рис. 3. Функция “ступенчатого” тепловыделения (зависящая от плотности ϕ как от параметра); T_1, T_2 – устойчивые (стационарные) решения, T^- – неустойчивое решение.

сохраняя квадратичный член. В результате получим

$$\frac{dp_k(\phi, \phi_k)}{d\phi} = -v\phi_k + \sqrt{q(\phi_k, \phi, C, v, \chi)} \quad (30)$$

Здесь

$$q(\phi_k) = v\phi_k^2 - 16\chi C[f(\phi_k)(\phi - \phi_k) - f'(\phi_k)(\phi - \phi_k)^2],$$

где $k = 1, 2$.

Предположим, что для некоторой точки $\phi = \phi^*(C, v, \chi)$ выполняется равенство

$$\frac{dp_1(\phi^*, \phi_1)}{d\phi} = \frac{dp_2(\phi^*, \phi_2)}{d\phi}$$

Эта точка легко находится как решение квадратного уравнения

$$-v\phi_1 + \sqrt{q(\phi_1)} = v\phi_2 - \sqrt{q(\phi_2)}$$

Далее, поскольку $\phi = \phi^*(C, v, \chi)$ зависит от параметров, для заданных χ и C можно определить значение скорости v , которое может быть найдено из равенства

$$-v\phi_1 + \sqrt{q(\phi_1, \phi^*, v, \chi, C)} = 0,$$

т.е. $dp_1(\phi^*)/d\phi = 0$, а, следовательно, и $dp_2(\phi^*)/d\phi = 0$, в силу предыдущего условия. Таким образом, существует единственное значение скорости $v = v(\chi, C)$, при котором существует единственная кривая, идущая из седла ϕ_1 в седло ϕ_2 (рис. 2).

Такую процедуру технически легко выполнить, однако она не наглядна. Поэтому рассмотрим для уравнения (8) некоторые предельные случаи: так, из выражения (29) видно, что при $\chi C \ll 1$ кривая $p(\phi)$ будет близко следовать к прямой $p(\phi) = 0$, следовательно, значения функции $p(\phi)$ будут изменяться медленно. Но тогда можно пренебречь

членом $(dp/d\phi)^2$ в соотношении (27), т.е. рассмотреть уравнение

$$\frac{\phi^2}{4\chi C} \left[v \frac{dp}{d\phi} + C\dot{\mu}_0(\phi) \right] = 0 \quad (31)$$

Собственно (после умножения обеих частей на χC) это видно и непосредственно из самого уравнения (27). Пусть выполняются граничные условия (10). Тогда из выражения (31) получаем

$$v = C \frac{\mu_0(\phi_2) - \mu_0(\phi_1)}{k_2 \phi_2^2 - k_1 \phi_1^2} \quad (32)$$

По определению [1] $C \sim N_e^4/N^6$, где N_e – среднее количество мономерных звеньев в цепи между зацеплениями. Поскольку в полимерном случае величина C мала, знаменатель при $C \ll 1$ принимает малые значения (рис. 2), величина v может достигать большой величины. Так, из соотношения (32) следует, что при каждом фиксированном $C \neq 0$ и $\chi \rightarrow 0$ величина $v \rightarrow \infty$ при $\mu_0(\phi_2) = \mu_0(\phi_1)$. Сказанное означает, что наш формальный анализ справедлив только при достаточно малых $C > 0$.

УЧЕТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Рассмотрим простейшую модель

$$\partial T/\partial t = D_T \nabla^2 T + \rho(\phi, T), \quad (33)$$

где D_T – коэффициент теплопроводности. В качестве возможного приближения мы можем принять, что $D_T = D_0$ на микромасштабах порядка R_2 , где D_0 есть коэффициент диффузии отдельного клубка $D_0 = k_B T / 6\pi\eta_s R_0$ (R_0 – некоторый эффективный радиус ([3, с. 38]), η_s – вязкость расплава цепей).

Функция $\rho(\phi, T) \propto Q(\phi, T) - w(T)$ (рис. 3), где ϕ можно рассматривать как параметр такой, что $\rho(\phi_k, T_k) = 0$ при $k = 1, 2$ и $\rho(\phi, -T^-) = 0$. Здесь в области температур $T_r < T < T_c$ мы примем линейную аппроксимацию. Теперь температура изменяется не мгновенно, а в течение некоторого интервала времени $\tau_T \sim 1/(T_c - T_r)$ таким образом, что $\tau_T \rightarrow \infty$ при $T_c \rightarrow T_r$.

Определим коэффициент $\lambda = (\tau_T/L^2)D_T$ и запишем уравнение (33) в безразмерной форме

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} = \lambda \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial \bar{x}^2} + \rho(\phi, \bar{T}), \quad (33')$$

где

$$\bar{T} = \frac{T - T_c}{T_r - T_c}, \quad \bar{x} = x/L, \quad \bar{t} = t/\tau_c$$

Пусть состоянию ϕ_1 соответствует температура полимера T_1 а состоянию ϕ_2 – температура T_2 . Температуру $T = T_1$ при $T < T_c$ мы определим из условия

$$\frac{1}{k_B T} \frac{\delta F(\phi_1)}{\delta \phi} = \rho(\phi_1, T_1),$$

а температуру $T = T_2$ при $T > T_c$ – из условия

$$\frac{1}{k_B T} \frac{\delta F(\phi_2)}{\delta \phi} = \rho(\phi_2, T_2)$$

Далее, учтем в уравнении (33') функцию отвода тепла $w(\bar{T}) = h(T - T_0)$, где T_0 – температура резервуара, h – некоторый коэффициент теплоотвода на единицу длины. Пусть T_1, T^-, T_2 – корни уравнения $\rho(T, \phi) - w(T) = 0$. Очевидно, что $\rho(T^-, \phi^-) - w(T^-) = 0$. Используем для уравнения (33') начальное условие

$$T(x, 0, \phi) = \begin{cases} T_2, & T > T_c \\ \rho(T, \phi), & T_c < T < T_r \\ T_1, & T < T_c, \end{cases} \quad (34)$$

и примем (феноменологически) следующую зависимость:

$$\rho(T, \phi) = a(T)\phi^2 + b(T)\phi + c(T), \quad (35)$$

где коэффициенты a, b и c определяются из системы уравнений

$$\begin{cases} \rho(T^-) = a\phi_-^2 + b\phi_- + c = 0 \\ \rho(T_1) = a\phi_1^2 + b\phi_1 + c = 0 \\ \rho(T_2) = a\phi_2^2 + b\phi_2 + c = 0 \end{cases}$$

Здесь $a = a(T^-, T_1, T_2)$, то же имеет место для остальных коэффициентов.

В силу линейности $\rho(T) = \alpha T + \beta$ при $T_r < T < T_c$ легко определить, что

$$\alpha T = a\phi^2 + b\phi + c - \beta,$$

где $\beta = 1$ (в безразмерных переменных). Тогда из выражений (33') и (34) следует, что мы можем считать зависимость $D = D(\phi)$ известной. Заметим, что в уравнении (33') $D_T \sim D$ по предположению. Задача (33) – (33') имеет решение типа волны переключения, переводящее полимерную систему из состояния (ϕ_1, T_1) в состояние (ϕ_2, T_2) .

Фронт такой волны распространяется с фазовой скоростью $v_T = 2\sqrt{\lambda\rho'(T^-)}$ где $T^- = T(\phi)$ (см., например, работы [5, 6]) при условии “детального равновесия” [7, 8]

$$\int_{T_1}^{T^-} \rho(T) dT = \int_{T^-}^{T_2} \rho(T) dT$$

Поскольку $T = T(\phi)$, то допустима линеаризация

$$D^- = D(T)|_{\phi = \phi^-} = D(T(\phi^-)) + \frac{\partial D}{\partial T} \frac{\partial T(\phi^-)}{\partial \phi} (\phi - \phi^-)$$

Тогда уравнение

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D^- \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial \langle F(\phi) \rangle}{\partial \phi}$$

при выполнении условия

$$\int_{\phi_1}^{\phi^-} \frac{\partial F(\phi)}{\partial \phi} d\phi = \int_{\phi^-}^{\phi_2} \frac{\partial F(\phi)}{\partial \phi} d\phi$$

также имеет решение, которое имеет форму волны переключения (бегущего кинка) и распространяется с фазовой скоростью

$$v_\phi = 2\sqrt{D(T^-)(\partial F(\phi^-)/\partial \phi)}, \quad T^- = T(\phi^-) \quad (36)$$

Тогда из уравнений (35) и (36) следует, что

$$v_\phi = 2\sqrt{D[T(\phi^-(v_T))] \frac{\partial F(\phi^-)}{\partial \phi}} \quad (37)$$

Физический смысл соотношения (37) состоит в том, что если бинарная смесь при температуре $T = T^-$ допускает расслоение в точке $\phi = \phi^-$, то одновременно индуцируются две волны переключения для температуры и для плотности. При этом скорости их распространения зависят одна от другой в соответствии с соотношением (37).

ГРАНИЧНЫЕ РЕЖИМЫ С ОБОСТРЕНИЕМ

Рассмотрим уравнение (8) с граничными условиями

$$\phi(0, t) = \phi_1(t) \quad \text{и} \quad \phi(\infty, t) = \phi_2(t), \quad t > 0 \quad (38)$$

и начальным условием

$$\phi^0(t_0) = \begin{cases} \phi_1^0(x), & t \rightarrow -t_0 \\ \phi_2^0(x), & t \rightarrow +t_0 \end{cases} \quad (39)$$

В силу требования непрерывного согласования граничных и начальных условий должно выполняться соотношение

$$\phi(0, t_0) = \phi^0(t_0) = \begin{cases} \phi_1^0(t_0), & t \rightarrow -t_0 \\ \phi_2^0(t_0), & t \rightarrow +t_0 \end{cases} \quad (39')$$

Запись вида выражения (39') мотивирована тем обстоятельством, что условием стеклования в смысле Митлина–Маневича является наличие скачка постоянной полимерной связи

$$\chi(t_0) = \begin{cases} \chi_-(x), & t < t_0 \\ \chi_+(x), & t > t_0 \end{cases} \quad (40)$$

При этом значения ϕ_1 и ϕ_2 определяются из условия непрерывности давления в начальный момент времени t_0

$$P(\phi_1(x, t_0), \chi_+) = P(\phi_2(x, t_0), \chi_-), \quad (41)$$

$$0 < x < \infty$$

Если не учитывать источники (стоки), то уравнение (8) можно записать в виде

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = k_0 \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi^\sigma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad -\infty < t < t_0, \quad x > 0 \quad (42)$$

с граничными условиями

$$\phi(-\infty, t) = \phi_1, \quad \phi(+\infty, t) = \phi_2, \quad t > 0 \quad (43)$$

и начальным условием

$$\phi(0, t) = A_0(t_0 - t)^n, \quad -\infty < t < t_0 \quad (44)$$

($A_0 = \text{const} > 0, n < 0, \sigma > 0$). Здесь $\phi = 0$ соответствует точке $\phi = \phi_0$, где ϕ_0 – равновесное значение плотности, т.е. $\phi \rightarrow \phi - \phi_0$.

Покажем, что уравнения (38)–(39) можно свести к задаче (43)–(44) при степенной аппроксимации $\Lambda(\phi)$, приводящей к уравнению вида (42); здесь [4]

$$\Lambda(\phi) = \frac{D_{eff} N \phi (1 - \phi)}{N \phi + (1 - \phi)}$$

Действительно, образ функции (39) есть интервал, т.е. данная функция многозначна; поэтому, чтобы иметь дело в дальнейшем с классическими (а не с обобщенными) решениями, выберем интервал $I_n = (t_0 - \Delta_n, t_0 + \Delta_n)$ и аппроксимируем (39') на этом интервале функцией, которая имеет в окрестности точки $t = t_0$ степенной рост порядка n , где показатель n определяет скорость закалки полимера.

Поскольку граничные (38) и начальные (39) условия в указанном выше смысле “подобраны” специальным образом, это в свою очередь индуцирует (во всяком случае в угловой точке ($x = 0, t = 0$)) граничное условие вида (44). То, что при $t = t_0$ функция $\phi(0, t_0) = \infty$, несущественно, поскольку точка t_0 имеет меру нуль, следовательно, функцию в этой точке можно доопределить по непрерывности т.е. вместо t_0 мы можем выбрать некоторую точку $t_0^* \in I_n$.

Решения поставленной так задачи мы будем рассматривать как приближенные классические решения исходной задачи для уравнения (8). Эта задача имеет точное аналитическое решение [9, с. 134]

$$\phi_A(x, t) = A_0(t_0 - t)^n f(\zeta),$$

где ζ – автомодельная переменная. Все типы решений такой задачи известны [9, с. 146] и определяются двумя параметрами n и σ . Так, при $\sigma = 2$ и $n = -0.5$ функция $f(\zeta)$ монотонно убывает; при $\sigma = 2$ и $n = -1$ волна $f(\zeta)$ проникает лишь на конечную глубину $\zeta = \zeta_0 = 0.82$, т.е. $f(\zeta) \equiv 0$ при всех $\zeta \geq \zeta_0$.

Заметим, что $\phi_A(x, t)/\phi_A(0, t) \rightarrow 1$ при $t \rightarrow t_0$ т.е. в любой точке пространства плотность с течением времени ведет себя практически так же, как и на границе $x = 0$. При $n < 1/\sigma$ (в данной ситуации $\sigma = 2$) локализация плотности отсутствует, т.е. это не есть режим с обострением вида (44). Влияние граничного условия в точке $t = t_0$ редуцированной задачи соответствует влиянию начальной функции в исходной задаче при $t = t_0$ и существенно сказывается с течением времени на все более отдаленных участках среды.

Уравнение (43) идентично по форме (с точностью до источника) исходному уравнению диффузии бинарной смеси. Учет источника $f(\phi) \sim \phi^2 \nabla_\phi (F_0^*/\phi)$, где F_0 в безразмерных единицах, возможен только для линеаризованного уравнения $\phi_t = \nabla_x (\phi^\sigma \phi_x) - k\phi$ ($t > 0, \sigma = 2, k = f'(0)$ и $k > 0$). В этом случае решения могут быть локализованы (за счет действия стоков) в некоторой области полупространства, т.е. идентичны решениям с ограниченным носителем.

Общая краевая задача может быть исследована аналогично (но лишь для ее линеаризация в точках ϕ_1 и ϕ_2). Строгое доказательство возможности редукции этой задачи к другой (см. выше) можно получить, слегка модифицируя соответствующее доказательство из книги [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1020.
2. Петровский И.Г. Избранные труды. М.: Наука, 1987. С. 100.
3. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
4. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 4756.
5. Краснюк И.Б., Медведев Ю.В. // Журн. техн. физики. 2000. Т. 71. №1. С. 9.
6. Маслов В.П., Данилов В.Г., Волосов К.А. Математическое моделирование процессов тепломассопереноса. М.: Наука, 1987.
7. Вольперт А.И. Дифференциальные уравнения. Теория вероятностей. М.: Наука, 1988. С. 333.
8. Гуревич А.В., Минц Р.Г. Тепловые автоволны в нормальных металлах и сверхпроводниках. М.: Ин-т высоких температур СССР, 1987.
9. Самарский А.А., Галактионов В.А., Курдюмов С.П., Михайлов А.П. Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений. М.: Наука, 1987.

Nonlinear Dynamics of the Development of Density Fluctuations upon Glass Transition in One-Component Polymeric Systems

I. B. Krasnyuk and L. I. Stefanovich

*Donetsk Physicotechnical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. R. Lyuksemburg 72, Donetsk, 83114 Ukraine*

Abstract—The existence of a solution of the type of a traveling-kink that propagates with a low phase velocity was proved for the equation of glass transition in polymers. An analytical expression was derived for the kink traveling velocity, which depends on the attraction (repulsion) force of a polymer chain on infinitely distant walls and the rate of change in the derivative of the chemical potential in the vicinity of the phase separation point. For the nonlinearized set of nonlinearly coupled glass transition and heat transfer equations, the conditions for existence of heat switching waves was established, whose parameters (amplitude and velocity) depend on the characteristics of traveling waves of polymer-chain density upon instantaneous heat supply with allowance for heat withdrawal into a sink. The possibility of the quasi-local, exponentially fast heat supply at the semispace boundary was considered and conditions for the rise in the Onsager coefficient and in the rate of heat supply at the boundary of the seminfinite sample at which the penetration of the density wave into a finite depth becomes possible were determined.