

·特约论文·

线性和非线性聚合物的相分离*

胡海青^{1,2} 李俊宇¹ 苗兵¹ 韩志超^{1**}

(¹中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

(²青岛科技大学新材料重点实验室 青岛 266042)

摘要 分子共混物从20世纪60年代开始,引起很多科学家的兴趣.加工过程中,聚合物相分离过程中的热力学和动力学起了重要的作用,赋予了共混物一定的形貌,提供了很多人们需要的功能.关于聚合物的相分离问题,近年来无论在实验还是在理论上都得到了很大的发展.聚合物相分离的热力学是以 Flory-Huggins 的平均场理论为基础,动力学以 CHC (Cahn-Hilliard-Cook) 的线性理论为基础.在本文中,我们对亚稳相分离 SD (Spinodal Decomposition) 的热力学和动力学都进行了考察.描述了测量二元共混物的浓度涨落的静态散射实验,给出了在二元共混物体系的 SD 的近期理论计算.首先,从普适的 Langevin 方程推导 CHC 理论,从而给出 CHC 的唯象的平均场理论的微观图象.然后介绍模式耦合计算,从而将 SD 理论扩展到非线性区域.通过将短期 SD 分解与高分子共混物的对比揭示了定量计算的本质.最后,讨论了一些近年来在剪切场下相行为的研究以及该领域可能的发展方向.

关键词 亚稳相分离, 聚合物相分离的非线性动力学, 高分子共混物, 时间分辨的小角中子和激光散射, 亚稳相分离的热力学和动力学

20世纪60年代以来,“高分子共混合物”,或者所谓的“高分子合金”引起很多科学家的关注.韩志超曾经在 *Annu. Rev. Phys. Chem.* 上发表综述性文章——聚合物的相分离^[1],对聚合物相分离的发展进行了总结,本文将该文章译出,并且补充了1992年后的相关工作,对聚合物的相分离进行了进一步的探讨.

最早对柔性高分子共混物体系自由能做平均场描述是 Flory-Huggins 方程^[2].19世纪70年代早期,de Gennes^[3]提出了计算高分子共混物的无规相近似理论 RPA (Random-Phase-Approximation).这个理论定量地描述了高分子共混物的静态结构因子 $S(q)$,并且把浓度涨落与单链结构因子(如德拜函数)以及在单体对间的二元相互作用参数 χ 联系起来. Herkt-Maetzy 和 Schelten^[4] 阐明了如何运用该理论和小角中子散射技术求出相关长度 ξ , 广义磁化率 (susceptibility) $S(q=0)$ 以及高分子共混物的亚稳分相 (spinodal) 温度.与此同时, de Gennes^[5], Pincus^[6] 和 Binder^[7] 等将 CHC (Cahn-Hilliard-Cook)^[8-10] 的线性亚稳相分离 SD (Spinodal

Decomposition) 理论应用到长链分子的聚合物的研究.从那以后报道了很多实验研究的结果^[11-36].

这些理论和实验的努力不仅将高分子共混物的研究带到聚合物科学的中心,而且给高分子共混物的经验场一个新的着眼点和坚实的科学基础.高分子共混物正应用到日常生活的各个方面:如纺织品、鞋、器具、建筑原料、办公用品、生活用品、汽车零件、飞机零件、电子零件、包装以及家具.共混物得到广泛应用的主要原因是共混物在生产过程中发生的可控相分离,赋予了材料很多特殊的和我们所希望的性能,如抗冲击性、抗破裂性、抗湿滑性、耐油性、低渗透性和高模量.相分离/溶解(解混合/混合)过程中的热力学和的动力学在这些应用中起了很重要的作用.本文将综述亚稳相分离(SD)的热力学和动力学的研究进展,然后将 SD 理论扩展到非线性区域.

1 SD 的热力学和动力学

1.1 静力学——自由能和相图

在小角中子散射(SANS)技术出现并流行之

* 2005-08-12 收稿, 2005-11-12 修稿; 中科院院方向性创新基金(基金号 KJCX2-SW-H07)、973 项目(项目号 2003CB615)和国家自然科学基金(基金号 20490220)资助项目; 青岛科技大学科研启动基金资助项目; 为纪念中国化学会高分子学科委员会成立 50 周年约稿; ** 通讯联系人, E-mail: c. c. han@iccas. ac. cn

前,高分子共混物的相分离研究大多数是通过热分析,动力学机理分析,或浊点分析完成的^[37]. 20世纪70年代,SANS技术广泛被采用,并且成为研究高分子共混物,特别是有相变时,独一无二的工具^[38]. 很自然地这一新领域的研究大量借鉴了溶液散射方法. 大多数研究都集中于第二组分存在时单链尺寸的变化或者第二维利系数^[39~44]. 与此同时, de Gennes^[3] 发展了高分子共混物的无规相近似 RPA 计算方法. 这是一基于平均场的自洽计算,给出的静态结构因子 $S(q)$ 如下:

$$S(q) = k_N / \left[\frac{1}{\phi_A N_A \nu_A f_D(U_A)} + \frac{1}{\phi_B N_B \nu_B f_D(U_B)} - \frac{2\chi}{\nu_0} \right] \quad (1)$$

式中

$$k_N = N_0 \left(\frac{a_A}{\nu_A} - \frac{a_B}{\nu_B} \right)^2 \quad (2)$$

其中 N_0 是阿弗加德罗常数; a_i 是单体 i 的散射长度; ν_0 和 ν_i 分别是参考单胞和第 i 链段的摩尔体积. 单链结构因子 $f_D(U_i)$ 可由德拜函数给出:

$$f_D(U_i) = \frac{2}{U_i^2} [\exp(-U_i) - 1 + U_i] \quad (3)$$

其中 $U_i = q^2 R_{gi}^2$, q 是散射波矢的大小

$$q = |q| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (4)$$

λ 是入射光的波长, θ 是散射角. R_{gi} , N_i 和 ϕ_i 分别是聚合物 i 的回转半径, 聚合度和体积分数.

1983年, Herkt-Maetzky 和 Schelten^[4] 利用二元高分子共混物体系的相关长度 ξ ; $S(q=0)$ 以及相互作用参数 χ , 对 SANS 实验数据进行分析, 得到方程(1). 从那以后, 他们的方法已成为分析相容区域高分子共混物的散射实验最有效, 也最成功的技术. Shibayama 等^[45] 讨论了传统的 Zimm 分析与这种 RPA 分析的关系. Han 等^[46] 通过对一系列高分子量的高分子共混物 PSD/PVME (Deuterated Polystyrene/Poly Vinyl Methyl Ether, 氘代聚苯乙烯/聚甲基乙烯基醚) 体系的系统研究, 也证实了平均场模型和 RPA 计算的一致性.

图1显示 PSD/PVME 共混物散射结构因子 $S(q) \sim q$ 的关系. 图2是将各种组成下的 SANS 实验数据用方程(1)拟合, 得到的温度依赖性的相互作用参数, χ_{scat} .

如果我们承认 Flory-Huggins 参数 χ 是 T 和 ϕ 的函数^[47,48], 那么 χ_F 与 χ_{scat} 之间的关系就很容易通过参考文献[46]中的方程(22)~(24)建立起

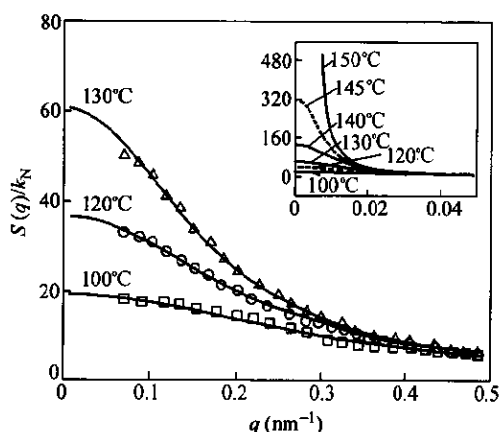


Fig. 1 Scattering intensities $S(q)$ from SANS experiment for a PSD/PVME sample (with molecular weights $402 \times 10^3/210 \times 10^3$ and $\phi_{\text{PSD}} = 30$ wt%) for various temperatures. Curves are best fit according to Equation(1).

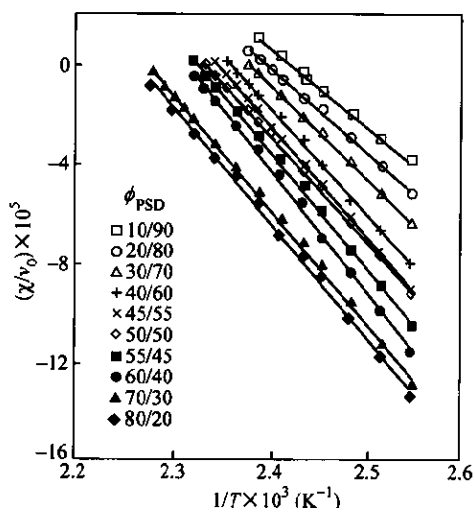


Fig. 2 Reciprocal temperature dependence of χ/v_0 for various compositions of PSD/PVME sample with molecular weights $593 \times 10^3/1100 \times 10^3$ obtained from SANS experiments

来. Han 等^[46] 从实验值 χ_{scat} 计算出 χ_F 并且构建了 Flory-Huggins 自由能函数. 他们也计算了亚稳线 (spinodal line) 和两相共存线 (binodal line), 并成功地与实验进行了对比.

Flory-Huggins 的平均场模型存在一些缺陷, 首先它没有考虑同位素的影响. SANS 研究中经常使用氘标记的聚合物, 它们在热力学上与氢代的对应物是不同的, 虽然它的影响可小可大, 但在用 SANS 对高分子共混物研究时必须要考虑这个影响. 例如, 在 PS/PVME 共混体系^[49] 中用氘代聚苯乙烯取代氢化聚苯乙烯时, 其临界温度 T_c 改变大

约 30℃. SANS 研究同位素对也有同样的情况^[50, 51]. Kambour, Brinke, Paul 等^[52-58] 将共混效应,有效相互作用参数,对相互作用参数 (pair interaction parameter) 引入平均场计算,从而部分成功地解决了这个问题.例如,聚丁二烯 PB 在聚合过程中一般有 1,2 与 1,4 两种加聚情况.有同样聚合度和微观结构 (1,2/1,4 比) 的氘代聚丁二烯和氢代聚丁二烯的共混物只能看作是 A-B 共聚物和 C-D 共聚物的共混物,只是两者恰巧分子量相同,而不是 A/C 均聚物对^[55].一些研究小组还讨论了多分散系数对方程 (1) 中静态结构因子 $S(q)$ 的影响^[59, 60].

除了同位素效应,还有一些固存于 Flory-Huggins 理论和 RPA 计算中的缺陷,过高估计了不同链间的单体接触 (contacts between monomers)、忽略了涨落效应 (fluctuation effect)、局部堆积 (local packing) 和取向相关 (orientational correlation).

随后有许多理论试图克服这些缺陷,其中之一是由 Schweizer 等^[61-63] 建立的聚合物参照相互作用位置模型 (polymer reference interaction site model), 它是以 Chandler 和 Andersen^[64, 65] 对小分子的原始参照相互作用位置模型 (original reference interaction site model) 为基础的.用此方法可以计算由于单体结构悬殊引起的混合物非组合熵,以及两聚合物在旋转半径尺度上的球形不对称性.在某些情况下也能计算波矢 q 对普适参数 χ 的依赖性,以及浓度涨落对结构因子 $S(q)$ 的影响.他们的结果与 RPA 结果做了比较.

另一个重要理论是由 Freed 等^[66-69] 发展的格子簇理论 LCT (Lattice Cluster Theory). 它用一种微扰的方法对 Flory-Huggins 平均场近似进行校正计算.该理论以簇展开 (cluster expansion) 的形式出现,给出了单体间的堆积以及相互作用诱导的单体局部相关的校正,此理论还包括单个单体构造的依赖性.由于一个单体可以占据多个格点,因此,它更加真实地反映了单体分子结构.它也同时考虑了高分子共混物的可压缩性.能解释所谓的熵贡献和 Flory-Huggins 相互作用参数的组成依赖性.文献 [70~72] 给出了可压缩的 PS/PVME 共混物的 LCT 计算与实验结果的详细对比.从小角中子散射计算,混合热的数据可以得到关于高分子共混物中结构和相互作用的微观信息.

1.2 动力学

在这部分,我们不关注成核和生长机理,而只

研究 SD (Spinodal Decomposition). 1960 年以来虽然对 SD 动力学已经有广泛研究,但对象主要是在金属和小分子体系^[73]. 1975 年, Nishi 等^[11] 很可能首次进行了二元聚合物体系的 SD 实验研究.从那以后,聚合物体系的 SD 研究已成为一个非常活跃的研究领域^[11-36]. 现今对 SD 动力学的理解可以粗分为 3 个阶段:早期,中期和后期.两相 (或 SD) 区域由 $(\partial^2 \Delta f / \partial \phi^2)_{\phi=\phi_0} < 0$ 定义,其中 Δf 是混合自由能.当把二元共混物从它的相容区域突然跳跃到两相区域时,体系将进行自发相分离.在早期,组成涨落的振幅 $|\phi(r, t) - \phi_0|$ 与最终平衡组分差值 $|\phi_A - \phi_B|$ 相比非常小.中期,这一小簇的组成逐渐向平衡组成 ϕ_A 和 ϕ_B 发展,簇的尺寸也逐渐增大并形成小的区域.同时,这些簇的界面持续锐化.到了后期,这些区域在尺度上粗化,它们的边界更清晰了.

1.2.1 SD 动力学早期 如上所述,线性平均场 SD 理论最初是由 Cahn 和 Hilliard^[8, 9] 发展的, Cook^[10] 引入了热涨落效应.然而,25 年来这个理论从来没有被金属或小分子液体体系的实验定量而系统地研究证实.在 20 世纪 80 年代早期, de Gennes^[5], Pincus^[6], 和 Binder^[7] 把 CHC 理论应用到聚合物体系.在 CHC 计算中,当淬火进入 Spinodal 区域之后,结构因子 $S(q, t)$ 随时间演化,可以由如下微分方程描述^[4, 74]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial S(q, t)}{\partial t} \\ &= -2Mq^2 \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta f}{\partial \phi_0^2} + 2\kappa q^2 \right) S(q, t) + \right. \\ & \quad \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \Delta f}{\partial \phi_0^3} S_3(q, t) + \frac{1}{6} \frac{\partial^4 \Delta f}{\partial \phi_0^4} S_4(q, t) + \dots \right] + \\ & \quad 2Mk_B Tq^2 \end{aligned} \tag{5}$$

式中 M 是迁移率,定义是相互扩散流密度 (interdiffusion current density) 与化学势梯度 (chemical potential gradient) 之间关系的比例常数; Δf 是均相体系的自由能密度; ϕ_0 是平均组成; κ 是界面自由能系数,即是界面自由能密度与浓度梯度平方的比例常数;而 k_B 是波尔兹曼常数. $S_n(q, t)$ 由下式定义:

$$\begin{aligned} S_n(q, t) = & \int dr \langle [\phi(r, t) - \phi_0]^{n-1} \\ & [\phi(0, t) - \phi_0] \rangle e^{iq \cdot r} \end{aligned} \tag{6}$$

其中 $\phi(r, t)$ 是非均相体系在位置 r 和时间 t 的体积分数, $\langle \rangle$ 表示热平均. 方程 (5) 的最后一项由

热噪声产生^[8].

方程(5)中的未知函数 S_n , Langer 等^[74] 和 Fredrickson 等^[75] 得到了它的近似解. 不过, 如果组成涨落在分解早期足够小, S_n 项就可以忽略, 方程(5)的解可以化简为

$$S(q, t) = S_\infty + (S_0 - S_\infty)e^{2R(q)t} \quad (7)$$

其中 S_∞ 是由热噪声确定的虚拟结构因子, S_0 是 $t = 0$ 时的强度. 这里, 增长速率 $R(q)$ 可以表示为

$$R(q) = -Mq^2 \left[\frac{\partial^2 \Delta f}{\partial \phi_0^2} + 2\kappa q^2 \right] \quad (8)$$

其中方程右边的第一项来自于本体自由能, 而第二项来自于界面自由能. 方程(7)仅在 SD 早期有效, 此时, 方程(5)中 S_n 的高阶项可忽略. 方程(7)和(8)被称为 CHC 方程. 如果忽略热噪声, 那么方程(7)中 S_∞ 为零, $S(q, t)$ 将是简单的幂增长函数, 这就是原始的 Cahn-Hilliard 方程. 迁移率 M 在 高分子共混物中通常依赖于 q . 在大多数光散射实验中, $qR_{gi} < 1$, (R_{gi} 是组分 i 的旋转半径), M 可以看作是常数. 对于二元聚合物的共混物, 界面自由能密度 κ 的表达式由 de Gennes^[5] 得到:

$$\kappa = (\kappa_B T/36) \{ b_A^2/(\nu_A \phi_0) + b_B^2/[\nu_B(1 - \phi_0)] \} \quad (9)$$

其中, ν_i 是组分 i 的单体体积, b_i 是组分 i 每个单体的有效键长. 如果组成涨落很小, 则在反淬火实验中与组成涨落衰减有关的结构函数的变化也服从方程(7). 此时, $R(q)$ 为衰减速率, 是负值.

扩散系数 D 与 $R(q)$ 的关系为

$$R(q) = -Dq^2 - 2M\kappa q^4 \quad (10)$$

因此, 有

$$D = M \frac{\partial^2 \Delta f}{\partial \phi_0^2} \quad (11)$$

在反淬火实验中, D 是正值, 对应于浓度涨落的衰减; 与之相反, 在淬火实验中, D 是负值, 对应于浓度涨落的生长.

Hashimoto 等^[21, 26, 27, 29, 30] 对几种体系的时间分辨激光光散射研究表明, 早期可以观察到结构因子 $S(q, t)$ 的幂增长(方程(7)中 $S_\infty = 0$), 相互扩散系数和界面自由能密度可以由方程(10)得到. 此后, Sato 等^[31] 研究了分子量更大, 淬火温度更浅的 PSD/PVME 体系, 这是一个 LCST 体系. 扣除背景杂散光, 他们通过对方程(7)作简单展开和重排得到式(12), 并用式(12)分析了他们的时间分辨激光光散射数据

$$\left[\frac{t}{I(q, t) - I_0} \right]^{1/3} = \frac{1}{[2(I_0 - I_\infty)R(q)]^{1/3}} \left\{ 1 - \frac{1}{3}R(q)t + \frac{1}{81}[R(q)t]^3 + \dots \right\} \quad (12)$$

其中, 光散射强度非归一化, $I(q, t) = KS(q, t) + I_b$. 这里 K 是一常数, I_b 是背景杂光.

方程(12)的右边没有 t 的二阶项, 在 $R(q)t < 1$ 时可以用 t 的线性方程很好地近似(误差小于 2%). 用此方程, $R(q)$ 可以从 $[t/(I(q, t) - I_0)]^{1/3}$ 对 t 作图的截距和斜率得到. 图 3(b)是分子量为 $4.02 \times 10^5/2.1 \times 10^5$ 的 PSD/PVME 共混物, ($\phi_{\text{PSD}} = 0.19$, $T_c = 151.2^\circ\text{C}$), 温度从 80.0 跳到 152.4°C 时在不同散射角下的曲线. 图 3(a)给出相应的 $I(q, t) \sim q$ 随时间变化的散射曲线.

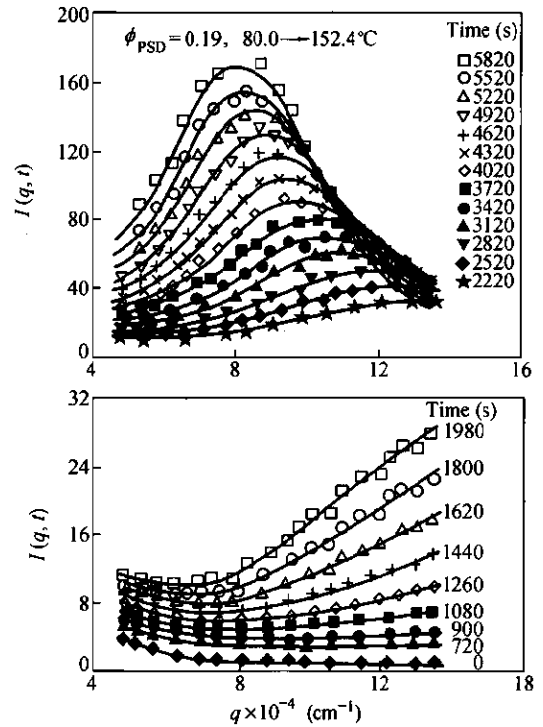


Fig. 3a Plot of $I(q, t)$ versus q at different time t for the same temperature jump experiment as in Fig. 2

所得到的增长速率 $R(q)$ 几乎与 q^2 成比例, 这是因为方程(10)中 q^4 项的比例系数非常小. 用同体系的 SANS 实验数据得到 $(\partial^2 \Delta f/\partial \phi^2)_0$, 代入方程(11)可以求出迁移率 M . 可以证明由方程(10)得到的界面自由能密度 κ , 和用方程(9)预测的结果一致. 这可以从图 4 所示 $R(q)/q^2 M \sim q^2$ 看出. 图 4 中的实线是根据方程(9)和(10)计算出来的. 因为 Sato^[31] 只测量了相对散射强度, 所以, 无法从方程(12)求出虚拟结构因子 $S_\infty =$

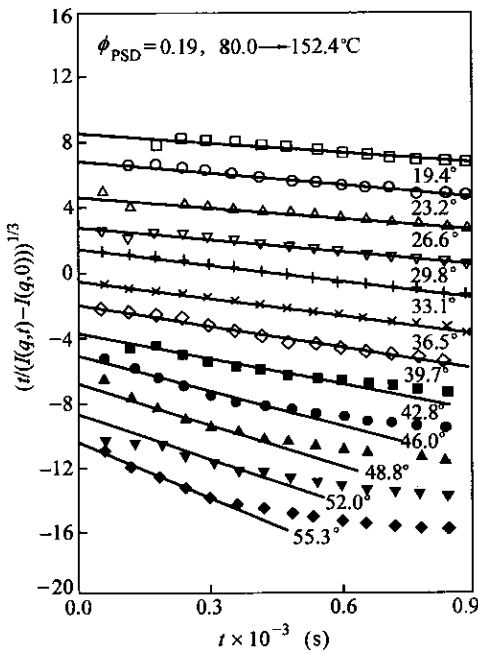


Fig. 3b One-third power plot for data from Fig. 3a according to Eq. (12)
Each data set, except for 19.4°C, are shifted vertically.

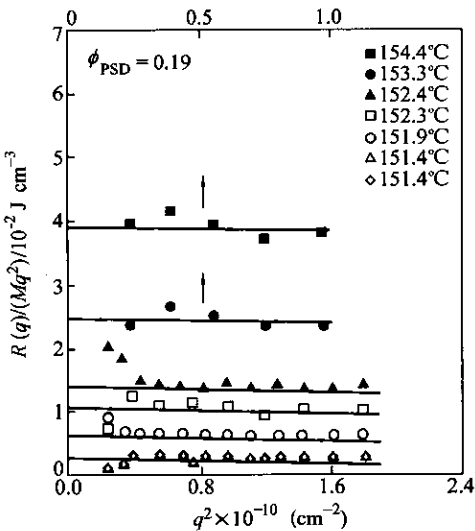


Fig. 4 $R(q)/(q^2 M)$ versus q^2 for different temperature jump experiments ($\phi_{PSD} = 0.19$)
The circles show the experimental results; the solid lines show the theoretical values calculated from Equations (8) and (9)

$S(q, t = \infty)$. S_{∞} 是在假设自由能函数具有连续解析解的前提下,由方程(1)外推到两相区得到的静态结构因子.Okada等^[24]在PS/PVME共混物的浅淬火的光散射研究中得到了 S_{∞} ,后来由Han等用时间分辨SANS研究了PC/PMMA共混物也

得到了 S_{∞} .显然,CHC平均场计算的框架在各方面都定量地与高分子量共混物的二元共混物相一致,除了在非常浅的淬火或大的 q 的区域($qRg \sim 1$),实际中可以忽略虚拟结构因子 S_{∞} .浓度涨落的消失也可以用方程(7)分析.此外根据方程(11),可以得到不同温度和分子量时的迁移率^[76].

1.2.2 SD动力学中期 当浓度涨落的振幅继续增大时,特征长度 $L_m(t) = 2\pi/q_m$ (q_m 为静态结构因子的峰位置)也随时间增加.一般来说,人们可以观察到散射结构因子亚稳分相峰从宽变得窄而尖锐,并逐渐向较小的 q 值方向移动,在光散射实验中该现象非常明显.因为浓度涨落的振幅在此期间也持续变化,界面分布也逐渐变得清晰,但观察不到自相似结构.实际上,特征标度结构因子 $[S(q, t)q_m^3 \sim q/q_m]$ 图是后期粗粒化机理的特征之一.除了一些同位素高分子共混物^[77, 79],在某些液体体系^[80-83]和聚合物体系^[19, 26, 27]中也观察到了约化长度和约化时间的普适标度.

在此分析中,普适标度意味着所有的实验结果都能约化到约化波数 Q_m 对约化时间 τ 的单一曲线上.此时,

$$\tau = t/t_0 \tag{13a}$$

$$t_0 = [Dq_m^2(t=0)]^{-1} \tag{13b}$$

$$Q_m(\tau) = q_m(\tau)/q_m(t=0) \tag{13c}$$

需要注意的是,用来计算约化曲线的相对扩散系数 D 以及在零时刻的峰位置 $q_m(t=0)$,通常是由对初始阶段的CH或CHC方程分析得到,从方程(10)的Cahn图 $[R(q)/q^2 \sim q^2]$ 得到这些量的精确值通常是很困难的.不过,如果体系分相速度足够慢,并且有足够强的反差和辐射流,SAXS或SANS实验可以直接测试到初始阶段的峰位置 q_m .

尽管在中期仍然可以使用标度分析,但是反应结构因子对时间依赖的直接解析解更好,Langer等^[74]对方程(5)和(6)进行了模式耦合计算,但是它们是针对小分子体系,不包含聚合物的特征.后来,Akcasu等^[84]将他们的理论扩展到聚合物体系.

1.2.3 SD动力学后期 当体系进入后期,界面发展到它们平衡时的形状,微观畴(可能是双连续相)的组成已经达到它们的平衡组成 ϕ_A 和 ϕ_B ;在此阶段微观畴持续粗粒化.理论和模拟研

究^[74,85-87]都表明淬火之后的体系随时间的发展有自相似性.实验上能观察到 SD 峰按下面规律移动:

$$q_m(t) \sim t^{-\alpha} \quad (14a)$$

$$I_m(t) \sim t^{\beta} \quad (14b)$$

$$\beta = 3\alpha \quad (14c)$$

其中结构因子可以被标度化为普适函数^[86-88],即

$$S(q, t) = q_m(t)^{-3} F(q/q_m) \quad (15a)$$

$$F(X) \sim X^2/(\gamma/2 + X^{2+\gamma}) \quad (15b)$$

对偏离临界的混合物(簇区域), $\gamma = d + 1$; 对临界共混物(逾渗区域), $\gamma = 2d$, d 是空间维数.

这些特征已经在不同聚合物体系中^[19,26,27,77,78]观察到.总的来说,尽管在同位素体系中有些不同,标度分析对分析和理解在这个时间段相分离体系的行为是非常有用的.但是,仍然需要一个关于相分离体系随时间演化的完整理论描述.

2 理论和实验的发展

文献[73, 89~91]有不少关于物质的相变动力学的综述文章,本节仅注重近来关于二元共混物在相分离或溶解过程的动力学的理论进展,以及溶解过程的实验研究.

2.1 线性理论

SD 的线性 CHC 理论虽然常用于分析共混物在温度变化之后的瞬态的散射实验,但是很多可能的因素限制了该理论的有效性^[89]:忽略了迁移率 M 的 q 依赖性;没有考虑任何可能的浓度场与慢弛豫变量如结构弛豫之间的耦合^[92];假设无限快速冷却(或骤热),从而忽略了在温度变化中任何可能的结构因子的弛豫;甚至没有引入对于相分离或溶解过程的极早期非常重要的非线性效应.后来 Akcasu^[93]用基于投影算符方法(projection operator formalism)对 CHC 理论进行了改进,他们的理论很可能弥补了上述 CHC 理论的一些缺陷.推导始于动力学变量(用矢量 $\mathbf{a}(t)$ 表示)的选择, $\mathbf{a}(t)$ 描述物理体系的可进行测量的详细状态.其中的一个变量是共混物中作了标记的组分的数密度,散射就是由它引起的.其余的变量代表其他与数密度耦合的缓慢变量.假设扣除变量在平衡时的平均值 $\langle \mathbf{a} \rangle$, 则 $\mathbf{a}(t)$ 表示在最初扰动(例如温度跳跃)之后的瞬态对平均值的偏离量.单时相关矩阵由 $I(t) = \langle \mathbf{a}(t) \mathbf{a}(t)^T \rangle$ 定义,其中 $\langle \dots \rangle$ 表示对应于初态微扰分布函数的平均值.

弛豫到平衡时, $I(t)$ 与时间无关,它等于静态相关矩阵 $S_{eq} = \{ \mathbf{a} \mathbf{a}^T \}$.假设体系最终温度下的平衡态,即当 $t \rightarrow \infty$ 时, $I(t) \rightarrow S_{eq}$.人们所感兴趣的是弛豫过程中从初始值 I_{in} 到平衡值 S_{eq} 的时间依赖性.这个问题与动态散射矩阵 $S_D(t) = \{ \mathbf{a}(t) \mathbf{a}(0)^T \}$ 的计算不同,后者是在平衡态的时间平移相关矩阵.利用 Mori 投影算符理论^[94],人们发现 $I(t)$ 的弛豫可以近似地用下式描述:

$$I(t) = S_{eq} + L(t)(I_{in} - S_{eq})L(t) \quad (16)$$

其中 $L(t)$ 是在最终平衡态时的归一化动态结构矩阵,即 $L(t) = S_D(t) S_{eq}^{-1}$, 因此 $L(0) = E$ (单位矩阵)^[93].方程(16)是用来描述多组分体系的传统 CHC 方程的非马尔可夫(non-Markovian)扩展.其主要特征是在最终平衡态时散射强度对时间的依赖,可以用最终平衡态的归一化动态散射函数来表达.后者不易通过平衡统计力学计算,但是有几个现成的方法可以描述此问题^[95-98].方程(16)的推导不需要 CHC 方程推导时的假设,如不可压缩性以及唯象的 q 依赖系数的非局域 Onsager 关系,也不需要引用任何关于混合自由能的模型.但是,推导方程(16)时仍然需要假设体系保持在热力学上稳定的区域,这样它能够充分弛豫到明确的平衡状态.由于马尔可夫(Markov)近似是在慢变量和快变量分开的基础上对记忆效应的忽略,基于 Markov 假设^[93]和 van Kampen^[99,100]的体系尺度展开,我们能得到和方程(16)同样形式的表达式,但却不需要假设最终状态为平衡态.在 Markov 描述中,方程(16)中的 $L(t)$ 是矩阵形式的幂函数,即 $L(t) = \exp(-Rt)$;而在微观推导中,由于记忆效应 $L(t)$ 允许为非指数函数.当最终平衡态时,弛豫矩阵 R 是正定的,即其所有本征值都是正数.当温度变化后平衡态变得不稳定时,一些本征值变成负值,就意味着相分离的增长.矩阵 R 的定义是,在平衡态 $\mathbf{a}_e$ 的 $R(\mathbf{a}) = -\partial c_1(\mathbf{a})/\partial \mathbf{a}$ 取值,实际上是 $c_1(\mathbf{a}_e) = 0$ 的一个解. $c_1(\mathbf{a})$ 是从态 $\mathbf{a}$ 到另一态 $\mathbf{a} \neq \mathbf{r}$ 的单位时间转移概率 $w(\mathbf{a}, \mathbf{r})$ 的一阶中心矩. $w(\mathbf{a}, \mathbf{r})$ 完全刻画了 Markov 过程.

当平衡态 $\mathbf{a}_e$ 不稳定时,需要对方程(16)中 S_{eq} 的意义作一些解释.在实际推导中^[93],为了消除 c_2 ,做纯数学变量代换 $c_2 = RS_{eq} + S_{eq}R^+$, 其中 $c_2 = c_2(\mathbf{a}_e)$ 是 $w(\mathbf{a}_e, \mathbf{r})$ 的二阶矩.将 $I(t)$ 展开成 CHC 的表达形式

$$I(t) = L(t)I_{in}L(t)^+ + \int_0^t du L(u)c_2(\mathbf{a}_e)L(u)^+ \quad (17)$$

当平衡态稳定时(R 是正定的), S_{eq} 是最终平衡态的静态结构因子. 在这种情况下, 上述由 S_{eq} 表达的 c_2 代表了广义 Einstein 关系或者涨落-耗散定理. 当 a_c 不稳定时(R 不是正定的), S_{eq} 没有物理意义, 它可为负值, 因此常被称为虚拟结构因子(见方程 7).

需要强调的是, 上述微观推导不应该理解成对 CHC 表达式的合理化解释. 事实上, 方程(16)中被忽略的项是初始扰动的大小的线性阶, 所以忽略他们不是因为线性化的需要^[93]. 这样, 就需要找出使方程(16)合理化的其他统计本质. 最好是从一开始就建立非线性的包括解混合/混合过程的动力学方程, 然后讨论线性理论成立的条件. 至于对实验的解释, 直接使用非线性理论比用通过调节参数的线性理论解释数据更好.

考虑两种聚合物的二元共混物并且选择在 Fourier 空间中某一组分的单体增长数密度 $\delta\rho(q)$ 作为唯一的动力学变量, $\delta\rho(q, t)$ 表示密度涨落. 假设标记了该组分的单体, 测量的散射强度 $I(q, t) = \langle |\delta\rho(q, t)|^2 \rangle$. 在此特殊应用中, 假设共混物在最初扰动之后停留在相容区域中, 则方程(16)简化为

$$I(q, t) = S_{eq}(q) + [I_{in}(q) - S_{eq}(q)]L^2(q, t) \tag{18}$$

方程(18)不需要不可压缩假设. 剩下的工作是计算在最终平衡态下静态结构因子 $S_{eq}(q)$ 和归一化动态散射函数 $L(q, t)$. 前者已经由 de Gennes^[2] 用方程(1)计算出来, 他在不可压缩的二元共混体系中使用了 RPA 近似. 因此, 我们只讨论 $L(q, t)$ 的计算. 现已证明利用 Laplace 变换, 即通过 $\tilde{L}(q, s) = [s + q^2 D(q, s)]^{-1}$ 引入依赖于 q 和 ω 的广义扩散系数 $D(q, s)$ 是很方便的, 尽管在线性响应理论框架中, $D(q, s)$ 的形式表达式可以由记忆函数和弛豫频率表达^[98], 用动态的 RPA 更容易得到它^[101]. 为简单起见, 我们只在完全相同链情况下即

$N_A = N_B = N, R_{gA} = R_{gB} = R_g, D_A(q, s) = D_B(q, s) = D_0(q, s)$, 重复 $D(q, s)$ 的表达式(19)如下

$$D(q, s) = \frac{\chi_c(q) - \chi}{\chi_c(q)} D_0(q, s) \tag{19}$$

其中 $\chi_c(q) = (1/2)[\phi_0(1 - \phi_0)Nf_D(x)]^{-1}$ 为相互作用参数的临界值. 这里 $f_D(x_a)$ 是德拜函数 $x_a =$

$(qR_g)^2, D_0(q, s)$ 是依赖于 q 和 ω 的单链扩散系数, 它与动态散射函数 Laplace 变换的关系为 $S_D^*(q, s) = N^2 f_D(x)[s + q^2 D_0(q, s)]^{-1}$. 因此, 计算 $L(q, t)$ 的问题现在已经简化为建立裸体系中单链动态散射函数 $S_D^*(q, t)$ 模型. 通常的方法是利用 Rouse 动力学^[5-7] 严格地计算 $S_D^*(q, t)$ ^[95-98]. 方程(19)中 $D(q, s)$ 与 $D_0(q, s)$ 的关系是建立在 Laplace 区域. 为了求 $L(q, t)$, 似乎可以首先通过准确的 $S_D^*(q, t)$ 的 Laplace 变换得到 $D_0(q, s)$, 然后由方程(19)确定 $D(q, s)$ 和 $L(q, t)$, 最后对 $L(q, t)$ 进行 Laplace 逆变换. 尽管这一方法数学上可行, 但无法得到解析结果. 因此, 我们需要 $S_D^*(q, t)$ 的简单表达得到解析结果. 在 Mackov 极限下, 即 $t \rightarrow \infty, q \rightarrow 0$ 但 $q^2 t$ 为确定值时, $S_D^*(q, t)$ 是时间的幂函数, 因此 D_0 不依赖于 q 和 s . 于是, $L(q, t)$ 也是幂函数, 即 $L(q, t) = \exp[-R(q)t]$, 其中弛豫频率 $R(q)$ 为

$$R(q) = q^2 \frac{\chi_c(q) - \chi}{\chi_c(q)} D_0 \tag{20a}$$

这里 D_0 是在共混物中单链的平移扩散系数. 它可以写成 $D_0 = k_B T / \xi N$, 其中 ξ 是 Rouse 动力学中出现的适合于混合物的链段摩擦系数. 以上结果实质上与 Binder^[7] 给出的结果相一致. 若用 $S_D^*(q, t)$ 的短时间近似, 即由它的一阶累积量来表示, 则有 $q^2 D_0(q, s) = \Omega(q)$. 因此

$$R(q) = \frac{\chi_c(q) - \chi}{\chi_c(q)} \Omega(q) \tag{20b}$$

其中 Rouse 动力学中的一阶累积量为 $\Omega(q) = q^2 D_0 / f_D(q^2 R_g^2)$. Akcasu^[93] 提出一个更精确的方案, 其中单链动力学结构因子由两个指数函数的叠加表示. 调整弛豫频率 R_1 和 R_2 , 以及指数的大小能得到 Rouse 动力学中 $S_D^*(q, t)$ 的短时和长时极限的准确结果. 在此近似模型中, 方程(18)中的 $L(q, t)$ 也由两个幂函数构成, 分别代表相互作用体系中动态散射函数的平移模式和内部模式. 因为出现 $L(q, t)$ 平方, 强度 $I(q, t)$ 包括 3 个模式, 它们的弛豫频率分别是 $2 R_1, 2 R_2$ 和 $R_1 + R_2$. 类似的情况也出现在二元描述中, 即密度涨落与另一个慢变量相耦合^[92]. 用 RPA 理论计算在二元高分子共混物的长波极限下扩散系数的慢模式理论 (slow-mode theory)^[5-7, 101] 的弛豫频率, 导出计算结果. 然而, 一些实验证据^[102] 似乎更支持快模式理论 (fast-mode theory)^[103]. 尽管用格子模型 (lattice

gas model)对扩散的计算机模拟表明,两个理论都不能正确地描述扩散^[89,104]. Akcasu 等^[105]将 RPA 应用到两种聚合物和空穴的三元不可压缩共混体系,得到内部扩散系数的表达式,当空穴浓度改变到两种极限情况时,它的确变为快和慢模式理论. 此方案还有待于应用到相分离/溶解过程的线性理论.

2.2 非线性理论

为了确定在指定的实验条件下,解混合/混合过程的线性理论成立的时间范围(如果存在的话),首先要得到非线性理论.事实上,如果有一个容易处理的非线性理论,能够很轻松地解释实验数据,那么就不需要受更多限制的线性理论了.

到目前为止 Langer 等^[74]发展的非线性理论最有名.该理论用去耦合近似把局部浓度涨落的两点联合概率分布由一点分布函数和静态结构函数表达出来. Akcasu 等^[84]的方法与 Langer 等的理论本质上相同,其中的去耦合近似是在 Fourier 空间,而不是在构型空间引进的.然而,在非线性理论中涨落的引入形式和由于高分子共混物的链连接性(聚合物效应)导致计算细节有所不同.此外,在不同波数下,散射强度随时间的变化不仅在 SD 中,而且在溶解过程中都有研究.非线性理论也可以应用到温度跳跃到单相区域后瞬态的 $I(q, t)$.

我们来简单地描述一下非线性理论的基础.首先,考虑两种均聚物 A 和 B 的熔体.在点 r 和时间 t 时单体的体积分数记为 $\phi_A(r, t)$ 和 $\phi_B(r, t)$.假设共混物是不可压缩的,那么 $\phi_A(r, t) + \phi_B(r, t) = 1$.当共混物处在均相平衡态时, $\phi_A = \phi_0$, $\phi_B = 1 - \phi_0$. A 组分体积分数的增长定义为 $\varphi(r, t) = \phi_A(r, t) - \phi_0$ (序参量).单体的体积 ν_A 和 ν_B 可以不同, A 单体被标记.均聚物 A 和 B 的二元共混物的过量自由能形式为^[4,7]:

$$\frac{\Delta E}{k_B T} = \int d^3 r \frac{1}{\nu_0} \left\{ f[\phi(r)] + \frac{1}{36} \left[\frac{\sigma_A^2}{z_A \phi(r)} + \frac{\sigma_B^2}{z_B [1 - \phi(r)]} \right] |\nabla \phi(r)|^2 \right\} \quad (21)$$

其中, $\phi(r) = \phi_A(r)$, $k_B T$ 是能量单位的温度, $f(\phi)$ 是 Flory-Huggins 的混合自由能的表达式,它包括用相互作用参数 χ 表示的焓的贡献,

$$f(\phi) = \frac{\phi}{z_A N_A} \ln \phi + \frac{(1 - \phi)}{z_B N_B} \ln(1 - \phi) + \chi \phi(1 - \phi) \quad (22)$$

用 Binder 的记号^[7]并作一些微小改动.方程

(21)中的第二项表示非均一浓度分布的自由能损耗.在方程(21)和(22)中, σ_α 表示 α 链的统计链段长度, $z_\alpha = \nu_\alpha / \nu_0$, $\nu_0 = \sqrt{\nu_A \nu_B}$ 为参考体积.尽管选择 ν_0 带有任意性,但选这个表达式十分方便,因为它使得 $z_A z_B = 1$.因此,方程(21)和(22)右边成了由链段体积之比唯一确定的函数. de Gennes^[4]通过下面的方法确定方程(21)中 $|\nabla \phi(r)|^2$ 的系数,即把 ΔF 对 $\phi(r)$ 进行两次泛函微分,得到方程(1)中在 $q \rightarrow 0$ 时的静态结构因子 $S(q)$ 的值,

$$\frac{1}{S(q \rightarrow 0)} = 2 \left\{ \chi_s - \chi + \frac{q^2}{36} \left[\frac{\sigma_A^2}{z_A \phi_0} + \frac{\sigma_B^2}{z_B (1 - \phi_0)} \right] \right\} \quad (23a)$$

其中 χ_s 表示 Spinodal 相互作用参数,即

$$\chi_s = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{z_A N_A \phi_0} + \frac{1}{z_B N_B (1 - \phi_0)} \right] \quad (23b)$$

它是通过把德拜函数对变量展开成 $f_D(\chi) = 1 - \chi/3$ 得到的.正如 Akcasu 和 Sanchez 建议的^[106],通过修改自由能的表达式,可以在全部波数范围内重现方程(1)中 $S(q)$ 的完整表达式.为了简单化,在随后的讨论中,我们假设二元共混物是对称的,即两种分子是相同的,从而 $N_A = N_B$, $z_A = z_B$, $\sigma_A = \sigma_B$, $\nu_A = \nu_B$,且它们的体积分也相等的,即 $\phi_0 = 1/2$.

$\varphi(r, t)$ 的 Fourier 分量满足下面的非线性随机扩散方程^[7,8-10]

$$\frac{\partial \varphi_q(t)}{\partial t} = -q^2 \frac{\Lambda_q}{k_B T} \mu_q(t) + \eta_q(t) \quad (24)$$

其中 Λ_q 是依赖于 q 的 Onsager 系数, $\mu_q(t)$ 是局部化学势差的 Fourier 变换,而 $\eta_q(t)$ 是引起热涨落的随机力,它的协方差 $\langle \eta_q(t) \eta_{-q}(t') \rangle = \delta(t - t') C(q)$, $C(q)$ 的表达式在后面确定.化学势由方程(21)对 $\phi(r, t)$ 的泛函微分得到.从方程(24)开始,通过使用上述共混物的随机非线性描述^[84],可以得到强度 $I(q, t) = \langle |\varphi_q(t)|^2 \rangle$ 的非线性方程:

$$\begin{aligned} \frac{dI(q, t)}{dt} = & -2R(q) \{ I(q, t) + S(q) \\ & \left[\sum_{q_1, q_2} \Gamma_2(q, q_1, q_2) \delta(q, q_1 + q_2) \right. \\ & \times \langle \varphi_{q_1}(t) \varphi_{q_2}(t) \varphi_{-q}(t) \rangle + \\ & \left. \sum_{q_1, q_2, q_3} \Gamma_3(q, q_1, q_2, q_3) \delta(q, q_1 + q_2 + q_3) \right] \end{aligned}$$

$$\times \langle \varphi_{q_1}(t) \varphi_{q_2}(t) \varphi_{q_3}(t) \varphi_{-q}(t) \rangle \} + C(q) \quad (25)$$

方程忽略了高阶项.除了在处理涨落上的一些差异,这个展开与方程(5)中的展开本质上等价.为了得到一个可行的非线性理论,需要用 $I(q, t)$ 近似地表达方程(25)中的三和四阶相关函数.如果假设不同 q 值时的 $\varphi_q(t)$ 是平均值为0的高斯随机变量,那么有 $\langle \varphi_{q_1}(t) \varphi_{q_2}(t) \varphi_{-q}(t) \rangle = 0$,

$$\langle \varphi_{q_1}(t) \varphi_{q_2}(t) \varphi_{q_3}(t) \varphi_{-q}(t) \rangle \approx 3I(q, t)I(q_1, t)\delta(q_1 - q)\delta(q_2 + q_3) \quad (26)$$

此近似与在 Fourier 空间的去耦近似等价,后者被 Langer 等^[74]和 Fredrickson^[75]使用过.有了这些近似,就可以得到 Akcasu 等^[84]工作的最初表达式,其中

$$\frac{dI(q, t)}{dt} = -2\Omega(q, t)I(q, t) + C(q) \quad (27)$$

$$\Omega(q, t) = R(q)[1 + Z(q, t)] \quad (28)$$

$$Z(q, t) = \sum_{q'} \gamma(q, q')I(q', t) \quad (29)$$

$$R(q) = q^2 \frac{\Delta(q)}{S(q)} \quad (30)$$

在方程(29)中, $\gamma(q, q') = 3\Gamma_3(q, -q, q', -q')S(q)$ 用下式取代^[84]

$$\gamma(q, q') = \frac{3}{2} \frac{Z_1 + \frac{Z_2}{3}(q^2 + q'^2)}{\chi_s - \chi + \frac{q^2}{36} \left[\frac{\sigma_A^2}{z_A \phi_0} + \frac{\phi_B^2}{z_B(1 - \phi_0)} \right]} \quad (31)$$

其中,

$$Z_1 = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{z_A N_A \phi_0^3} + \frac{1}{z_B N_B (1 - \phi_0)^3} \right],$$

$$Z_2 = \frac{1}{18} \left[\frac{\sigma_A^2}{z_A \phi_0^3} + \frac{\sigma_B^2}{z_B (1 - \phi_0)^3} \right]$$

在方程(30)中, $S(q)$ 是方程(1)中给出的静态结构因子,只是归一化不同.它的小 q 极限值由方程(23a)给出.将后者代入方程(30)得到更为熟悉的 $R(q)$ 表达式

$$R(q) = 2q^2 \Delta(q) \left\{ \chi_s - \chi + \frac{q^2}{36} \left[\frac{\sigma_A^2}{z_A \phi_0} + \frac{\phi_B^2}{z_B(1 - \phi_0)} \right] \right\} \quad (32)$$

其中 Onsager 系数 $\Delta(q)$ 和相互作用参数 χ 是在最终温度下计算的.除了涨落振幅 $C(q)$ 外,方程(27)中所有其他参数都已知.当最终温度是在相容区域时, $\chi < \chi_s$, $R(q)$ 对所有波长来说都是正

的,并且在最终平衡状态下 $I(q, t)$ 弛豫到静态结构因子 $S(q)$.在此情况下, Akcasu 等^[84]认为 $S(q)$ 是方程(27)的稳态的解,由此确定 $C(q)$:

$$C(q) = 2q^2 \Delta(q)[1 + Z_{eq}(q)] \quad (33)$$

其中

$$Z_{eq}(q) = \sum_{q'} \gamma(q, q')S(q') \quad (34)$$

方程(33)是涨落-耗散定理到热涨落的非线性描述的推广.它与传统表达式 $C(q) = 2q^2 \Delta(q)$ 的不同在于因子 $[1 + Z_{eq}(q)]$.例如,在方程(5)中,它是 $2q^2 \Delta(q)$,其中 $\Delta(q) = Mk_B T$.没有此因子,非线性理论内在不一致,因为它意味着平衡强度与用平均场理论计算的静态结构因子不一致.

非线性效应在方程(27)中通过 $Z(q, t)$ 体现,它出现在方程(28)中瞬间弛豫频率 $\Omega(q, t)$ 以及方程(33)中的热涨落幅度 $C(q)$.从它在方程(29)中的定义来看, $Z(q, t)$ 清楚地反映非线性引起的模式耦合效应.因此,线性理论成立的条件可以由下式定量地表示^[84],

$$Z(q, t) \ll 1 \quad (35)$$

此条件对所有时间的所有 q 值都必须符合.当满足此条件时, $\Omega(q, t)$ 简化成线性理论的弛豫频率 $R(q)$,而 $C(q)$ 变成 $2q^2 \Delta(q)$.在混合的后期, $Z(q, t)$ 接近由方程(34)表达的 $Z_{eq}(q)$,而 $I(q, t)$ 弛豫到平衡强度 $S(q)$. $Z_{eq}(q)$ 的值与 $(\chi_s - \chi)^{1/2}$ 成反比^[84, 107, 108].因此,根据以上讨论可知:即使在混合的最终态逼近于亚稳点(spinodal),也就是线性理论最可能适用的范围内,它也不适用.此结论对于溶解过程以及在单相区域的温度改变后的瞬态都成立.

当最终温度处于两相区域时,上述确定方程(27)中 $C(q)$ 的方案不再适用.此时,最终平衡态中存在两相,这样,在最终温度下的静态结构因子是未知的.并且,方程(27)本身在SD的后期也无效.事实上,当瞬态的时间较长时,在 $\langle \eta_q(t) \eta_{-q}(t') \rangle = \delta(t - t')C(q)$ 中的 $C(q)$ 可能必须依赖时间^[93, 99, 100].在没有瞬态的细节描述的情况下,人们不得不求助于更粗略的方法来确定 $C(q)$.一种可能性是继续使用方程(33),当 $\chi_s < \chi$ 时,用方程(1)(或23)中的虚拟结构因子取代方程(34)中的 $S(q)$ 来估计 $Z_{eq}(q)$.另一种可能性是^[84],假设当温度跳跃时 $C(q)$ 基本保持不变,因此可以用最初平衡态的值来近似.已经证明,当最初和最终温度的差足够小的话,这个近似是可行

的.只要温度跳跃时的波动很小,在SD中可以忽略 $C(q)$ 代表的热涨落的影响,除了在浅的淬火实验或大的 q 值时.从理论的观点来看,正如方程(24)那样,通过非线性 Langevin 方程引入的热涨落,并不能令人完全满意^[93],尤其在SD的情况下.在这点上仍然需要更进一步的理论研究.

3 应用

文献[84]用上述理论来解释在临界组成附近的PS/PVME共混物的溶解实验^[31,32].反淬火(溶解)实验是这样完成的,将试样从设定在共混物的不相容区域温度的预热台,快速转移到设定在相容区域温度的主热台上.在预热台的温度下,共混物发展成对应于SD不同阶段的一定结构.转移到主热台上后不到一分钟试样就已经稳定在最终平衡温度.接着纪录在反淬火实验中不同时间,不同角度的散射强度.图5显示了测试和计算的强度.

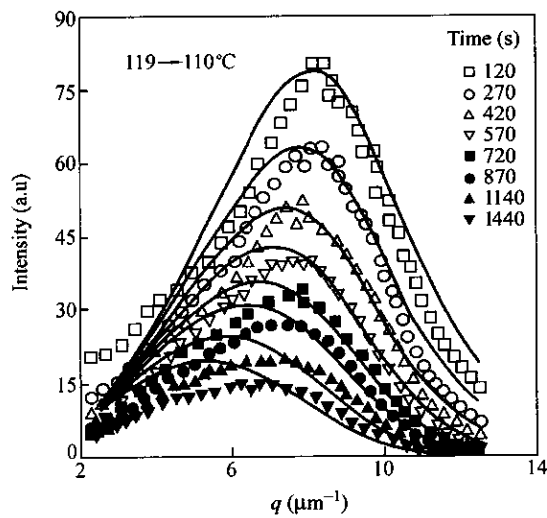


Fig. 5 Comparison of the theoretical (solid lines) and experimental intensities for various dissolution times following a temperature drop from 119°C to 110°C for a PS/PVME sample
 M_w : $186 \times 10^3 / 171 \times 10^3$; $\phi_{PS} = 0.2$

图5中的理论强度由数值积分方程(27)计算得到^[84].Akcasu等^[84]已经用理论计算了强度峰值出现时的波数 $q_m(t)$,经过一段时间后向小 q 值方向移动,符合时间反幂律:

$$q_m(t)^2 \rightarrow \frac{1}{2[1 + Z_{eq}(0)]D_{int}t}$$

(36)

实验结果与此预算值是一致的^[84].

Akcasu等^[84]同时也研究了完全对称的PS/

PVME共混物的温度跳跃实验中SD散射强度的变化.方程(28)中 $[1 + Z(q, t)]$ 因子代表模式耦合对弛豫速率的影响,与线性理论相比,它减小了增长速率,但提高了衰减速率.分析发现 $k_m(\tau)$ 遵从渐近指数定律, $k_m(t) \sim t^{-1/3}$, $k_m = q/q_c$, $\tau = tq_c^2 D_{im}$ 估计比例常数约 $0.8^{[107, 108]}$.方程(27)的数值积分表明在 $\tau \geq 512$ 之后明显地出现此渐近行为.解析推导也表明,在渐近区域强度符合标度理论,如 $I(k, \tau) = k_m(\tau)^{-3} f[k/k_m(\tau)]$. $f(x)$ 的最大值出现在 $x = 1$ 时,所以 $f'(1) = 0$.Akcasu和Klein^[84]也发现在小 x 范围, $f(x)$ 表现为 x^2 行为,在大 x 范围, $f(x)$ 表现为 x^4 行为.在这之间的插补值是 $f(x) = f(1)3x^2/(2 + x^6)$,这是由Furukawa提出的^[109].他们也精确地计算了 $f(1)$ 的值,发现 $f(1)$ 与温度有关.有趣的是,方程(27)预言了这个标度行为,尽管它只在最低阶包含了非线性理论和由此导致的模式耦合.标度函数的理论基础仍是现行研究的主导,Binder^[89]和Hashimoto^[90]综述了其他导出标度函数的理论模型.

Akcasu等^[84]用方程(27)研究了在温度跳跃到均相区域后的瞬态的光散射强度.在降低温度的情况下,强度从最初值到平衡值单调下降,没有显示任何结构,这是因为长波长没有衰减, $I(q, t)$ 在任何时间在 $q = 0$ 时都有最大值.当最初温度不是很接近于spinodal温度时,线性和非线性理论得到了几乎相同的结果.与线性理论相比,模式耦合趋向于增大弛豫速率.在均相区域的温度跳跃情况下,强度作为 q 的函数出现一个峰,与在SD中相似.这种结果有点令人吃惊,因为在从较低温度的平衡态跳跃到较高温度的非均相态时没有发生粗粒化.温度跳跃到均相区域后的强度改变反映了热涨落和相关长度的幅度.后者与统计相关区域的面积的增长有关,从统计角度可以解释为“粗糙”.假设在最后温度 $t \rightarrow \infty$ 时 $I[q_m(t), t]$ 饱和于 $I_{eq}[q_m(t)]$,说明 $q_m(t)$ 服从指数定律 $t^{-1/3}$;此预言已被方程(27)的数值积分证实^[107, 108].同样,在温度跳跃实验中,当最终相互作用参数远在 χ_c 以下时,线性和非线性理论的结果非常相似.另外,由于模式耦合减慢了弛豫速度,使得测量成为可行.

所以一个可行的非线性理论,包括如前所述的模式耦合,至少在解混合和混合的早期能给相分离和溶解中的散射强度提供一个比简单的

CHC 理论更精确的解释. 可以从精确的强度数据得到影响这些过程的动力学物理量, 如相互扩散系数.

另一个重要的应用是 DPB/HPB (perdeuterated and protonated polybutadiene, 全氘代/非氘代聚丁二烯) 共混物体系, 90 年代初引起了很多研究者的兴趣^[110~114], 该共聚物有 UCST 的相图. Sakurai 等^[110]用 SANS 研究的 DPB/HPB 在不同的乙烯含量时出现的相结构, 他们根据无规共聚物的理论, 区分了同位素效应和微结构效应来解释该现象. Bates 等^[111]研究了这种同位素共聚物, 并且解释了该体系部分共混的原由. 他认为这是由于部分氘代后, 碳-氢键长发生了变化引起的, 这就是所谓的同位素效应. DPB/HPB 是 A-B 和 C-D 型的无规共聚物的共混物, A 和 B 是 DPB 中的 1,2 和 1,4 单元. C 和 D 是 HPB 中的 1,2 和 1,4 单元. 结果显示, A/B 和 C/D 的分子内的对相互作用 (intramolecular pairs) 是相容性的关键因素, 而不是 A/C 和 B/D 的之间的同位素效应 (isotope pairs). 这些分子间相互作用可以解释 DPB/HPB 共混物对的负相互作用参数 χ , 而同位素效应只能提供正 χ , 所以在该共混物中要特别强调微结构对相容性的作用.

后来, Jinnai 等^[113]对 DPB/HPB 进行了深入研究. 他们发现, 当 DPB 保持不变, 而提高 HPB 中的乙烯含量时, 会出现相反转行为, 从 UCST 转换到 LCST. 该现象只用同位素效应是不能解释的. 这表明必须要考虑 DPB/HPB 共混物的微结构效应.

Dudowicz 和 Freed^[114]成功地将 LCT 理论应用于该体系. 他们指出随着两种 PB 无规共聚物的组成 x 和 y 的差 $|y-x|$ 的值增大, 有效相互作用参数 χ_{SANS} 中有温度依赖性的焓部分 χ_h 变成负值, 而 χ_{SANS} 中温度依赖性的熵部分 χ_s 为正值, 二者相互竞争的结果, 导致了相反转的发生.

4 讨论和展望

在聚烯烃的熔体共混物中, 组分性质很相似, 特别是折光指数很接近, 所以研究一相和多相之间的差别就比较困难. 即使发生了相分离也很难观察到. 所以, 聚烯烃共混物是否一定发生相分离, 也是一个争论的话题^[115].

王浩等^[116]用相差显微镜和扩散光散射方法在原位研究了 PEB/PEH (Polyethylene/Butene copolymers 和 Polyethylene/Hexane, 聚乙烯-丁烯共

聚物/聚乙烯-己烯共聚物) 体系, 得到完整的液-液相分离 UCST 相图. 证明了聚烯烃共混物相分离的存在, 以及分相对结晶形态的影响. 他们^[117]还研究了液液相分离和结晶有交叉时液液相分离和结晶的竞争关系. 证明在一定的温度以下结晶占据主导地位, 而在该温度以上, 液液相分离的速度要快于结晶温度. 现在对于结晶和液液相分离的相互作用关系的研究, 正在引起研究人员的兴趣. 在张晓华等的文章中^[118], 提出了引起液液相分离的浓度涨落是导致结晶成核的一种驱动力, 这是到目前为止, 对结晶成核理论的一种最新的探讨, 也成为研究结晶和液液相分离的关系的最前沿的理论.

近几年引人注目的另一个研究领域是在剪切流动或拉伸流动场下^[119] 高分子共混物的溶液的理论 and 实验研究^[120~130]. 在大多数情况下可以观察到剪切稳定 (或剪切混合), 但在聚合物溶液中^[130~132] 和在某些聚合物共混情况下^[119], 在剪切流动场下可以观察到浓度涨落增大, 并且此剪切引起的浓度涨落在一些情况下可能很大. 似乎只有在恒定的剪切速率下, 才可能得到稳定的状态. 一些基于模式耦合^[127~129] 和热力学参数^[130] 的理论计算已经提出来, 也进行了一些光散射和中子散射实验^[131~133]. 但是, 确定的物理意义仍然难以捉摸.

对高分子共混物, 不管有没有加入溶剂, 经常可以观察到剪切引起的混合. 作为剪切速率函数的临界温度的改变可以用 Onuki-Kawasaki^[120~123] 理论来解释, 并取得一些成功. 然而, 还没有观察到在强的剪切作用下, 在临界点附近, 用他们的理论计算的散射结构因子. 另一方面, Nakatani 等人^[134]用 SANS 实验研究了在二元高分子共混物中剪切抑制浓度涨落. Kawasaki 用模式耦合理论和简单旋转驰豫模型, 成功地解释了剪切流动影响下的涨落模式的交叉尺寸. Han 的小组^[135, 136]自行研制了带光学显微镜和荧光检测的剪切光散射仪系统, 可以在一台仪器上实时进行正空间和倒空间的观察; 并对剪切场下的相行为进行了大量的研究^[135~148], 文献^[133, 149]用时间分辨光散射技术研究过剪切混合和剪切停止后的解混合动力学, 也研究了 SD 和记忆效应引起的各向异性解混合动力学. 文献^[150~154]对剪切场下粘土在聚合物中的分布及形态进行了大量的研究. 为了定量地解释这些现象, 需要更详细地能合理地解

释聚合物的粘弹性和长链特征的理论计算。

再一领域是二元高分子共混物,当分子量降低成为简单液体时,从平均场到三维 Ising 特征的转变(cross-over). 尽管 de Gennes^[155], Binder^[7] 和 Joanny^[156]已经讨论了 Landau-Ginzberg 的平均场应用于高分子共混物的标准, Fredrickson, Bates 等^[157, 158]的计算和实验工作表明,高分子共混物的临界区域比二元液体体系宽一个数量级以上. 但是另一些不对称高分子共混物的实验结果^[159, 160]显示了窄得多的临界区域. 这些相互冲突的结果,是由分析过程中二元体系的不对称性引起的,还是由使用的理论方程引起的,这一点还没有弄清楚. 相关的问题是由剪切抑制浓度涨落引起的临界温度的改变^[121-123, 134],这可能是由于体系被带到了平均场区域引起. 对一个 UCST 体

系来说,静态临界温度, T_c , 比外推的平均场临界温度 T_{m-f} 要低一点. 由剪切引起的临界温度的变化更进一步降低了最初外推的临界温度 T_{m-f} . T_c 怎样作为剪切速率的函数重新归一化,以及它与 T_{m-f} 的关系还不清楚.

本文综述了相分离,尤其是聚合物相分离的一些进展,也指出一些近来感兴趣的方面及存在的问题. “聚合物的相分离”这个领域已经带给我们相对广泛的、有待开发的基础研究领域. 通过在此领域更深入地探索,可以给材料和化学工业技术的发展带来潜在的巨大的益处.

致谢 特别感谢邵久书研究员和严大东研究员对本文的修改和指正.

REFERENCES

- 1 Han C C, Akcasu A Z. *Annu Rev Phys Chem*, 1992, 43: 61 ~ 90
- 2 Flory P J. *Principles of Polymer Chemistry*. London: Cornell Univ Press, 1953. 541 ~ 594
- 3 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. New York: Cornell Univ Press, 1979. 54 ~ 68
- 4 Herkt-Maetzky C, Schelten J. *Phys Rev Lett*, 1983, 51: 896 ~ 899
- 5 de Gennes P G. *J Chem Phys*, 1980, 72: 4756 ~ 4763
- 6 Pincus P. *J Chem Phys*, 1981, 75: 1996 ~ 2000
- 7 Binder K. *J Chem Phys*, 1983, 79: 6387 ~ 6409
- 8 Cahn J W, Hilliard J E. *J Chem Phys*, 1958, 28: 258 ~ 267
- 9 Cahn J W. *J Chem Phys*, 1965, 42: 93 ~ 99
- 10 Cook H E. *Acta Metall*, 1970, 18: 297 ~ 306
- 11 Nishi T, Wang T T, Kwei T K. *Macromolecules*, 1975, 8: 227 ~ 234
- 12 Nojima S, Tsutsumi K, Nose T. *Polym J*, 1982, 14: 225 ~ 232
- 13 Nojima S, Shiroshita K, Nose T. *Polym J*, 1982, 14: 289 ~ 294
- 14 Gelles R, Frank C W. *Macromolecules*, 1982, 15: 1486 ~ 1491
- 15 Hashimoto T, Kumaki J, Kawai H. *Macromolecules*, 1983, 16: 641 ~ 648
- 16 Snyder H L, Meakin P, Reich S. *Macromolecules*, 1983, 16: 757 ~ 762
- 17 Gelles R, Frank C W. *Macromolecules*, 1983, 16: 1448 ~ 1456
- 18 Snyder H L, Meakin P, Reich S. *J Chem Phys*, 1983, 79: 334 ~ 357
- 19 Snyder H L, Meakin P. *J Chem Phys*, 1983, 79: 5588 ~ 5594
- 20 Russell T P, Hadzioannou G, Warburton W K. *Macromolecules*, 1985, 18: 78 ~ 83
- 21 Izumitani T, Hashimoto T. *J Chem Phys*, 1985, 83: 3694 ~ 3701
- 22 Strobl G R. *Macromolecules*, 1985, 18: 558 ~ 563
- 23 Han C C, Okada M, Muroga Y, McCrackin F L, Bauer B J, Trancong Q. *Polym Eng Sci*, 1986, 26: 3 ~ 8
- 24 Okada M, Han C C. *J Chem Phys*, 1986, 85: 5317 ~ 5327
- 25 Higgins J S, Fruitwala H A, Tomlins P E. *Polym J*, 1989, 21: 247 ~ 250
- 26 Hashimoto T, Itakura M, Hasegawa H. *J Chem Phys*, 1986, 85: 6118 ~ 6128
- 27 Hashimoto T, Itakura M, Shimidzu N. *J Chem Phys*, 1986, 85: 6773 ~ 6786
- 28 Hill R G, Tomlins P E, Higgins J S. *Macromolecules*, 1985, 18: 2555 ~ 2560
- 29 Izumitani T, Hashimoto T. *J Chem Phys*, 1985, 83: 3694 ~ 3701
- 30 Kumaki J, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1986, 19: 763 ~ 768
- 31 Sato T, Han C C. *J Chem Phys*, 1988, 88: 2057 ~ 2065

- 32 He M, Liu Y, Feng Y, Hang M, Han C C. *Macromolecules*, 1991, 24: 464 ~ 473
- 33 Jinnai H, Hasegawa H, Hashimoto T, Han C C. *Macromolecules*, 1991, 24: 282 ~ 289
- 34 Takenaka M, Izumitani T, Hashimoto T. *J Chem Phys*, 1990, 92: 4566 ~ 4575
- 35 Izumitani T, Takenaka M, Hashimoto T. *J Chem Phys*, 1990, 92: 3213 ~ 3221
- 36 Tomlins P E, Higgins J S. *J Chem Phys*, 1989, 90: 6691 ~ 6700
- 37 Paul D R, Newman S. *Polymer Blends*. Vols. 1, 2. New York: Academic, 1978. 1 ~ 412
- 38 Kostorz G. *Treatise on Materials Science and Technology, Neutron Scattering*. Vol. 15. New York: Academic, 1979. 109 ~ 132
- 39 Stein R S, Hadzioannou G. *Macromolecules*, 1984, 17: 1059 ~ 1062
- 40 Walner M, Higgins J S, Carter A J. *Macromolecules*, 1983, 16: 1931 ~ 1935
- 41 Jelenic J, Kirste R G, Oberthur R C, Schmitt-Streckner S, Schmitt B. *J Makromol Chem*, 1984, 185: 129 ~ 156
- 42 Kirste R G, Lehnen B R. *Makromol Chem*, 1976, 177: 1137 ~ 1143
- 43 Kruse W A, Kirste R G, Haas J, Schmitt B J, Stein D J. *Makromol Chem*, 1976, 177: 1145 ~ 1160
- 44 Ballard D G H, Rayner M G, Schelten J. *Polymer*, 1976, 17: 640 ~ 641
- 45 Shibayama M, Yang H, Stein R S, Han C C. *Macromolecules*, 1985, 18: 2179 ~ 2187
- 46 Han C C, Bauer B J, Clark J C, Muroga Y, Matsushita Y, Okada M, Tran-cong Q, Chang T, Sanchez I C. *Polymer*, 1988, 29: 2002 ~ 2014
- 47 Patterson D, Bhattacharyya S N, Picker P. *Trans Faraday Soc*, 1968, 64: 648 ~ 661
- 48 Koningsveld R, Kleintjens L A, Schoffieers H M. *Pure Appl Chem*, 1974, 39: 1 ~ 32
- 49 Yang H, Hadzioannou G, Stein R S. *J Polym Sci Polym Phys*, 1983, 21: 159 ~ 162
- 50 Bates F S, Wignall G D. *Macromolecules*, 1986, 19: 932 ~ 934
- 51 Bates F S, Dierker S B, Wignall G D. *Macromolecules*, 1986, 19: 1938 ~ 1945
- 52 Paul D R, Barlow J W. *Polymer*, 1984, 25: 487 ~ 494
- 53 ten Brinke G, Karasz F E, MacKnight W J. *Macromolecules*, 1983, 16: 1827 ~ 1832
- 54 Kambour R P, Bendler J T, Bopp R C. *Macromolecules*, 1983, 16: 753 ~ 757
- 55 Sakurai S, Hasegawa H, Hashimoto T, Hargis L G, Aggarwal S L, Han C C. *Macromolecules*, 1990, 23: 451 ~ 459
- 56 Sakurai S, Izumitani T, Hasegawa H, Hashimoto T, Han C C. *Macromolecules*, 1991, 24: 4844 ~ 4851
- 57 Hasegawa H, Sakurai S, Takenaka M, Hashimoto T, Han C C. *Macromolecules*, 1991, 24: 1813 ~ 1819
- 58 Sakurai S, Jinnai H, Hasegawa H, Hashimoto T, Han C C. *Macromolecules*, 1991, 24: 4839 ~ 4843
- 59 Joanny J F C R. *Sciences Acad Sci Ser B*, 1978, 286: 89 ~ 92
- 60 Hong K M, Noolandi J. *Polym Commun*, 1984, 25: 265 ~ 268
- 61 Curro J G, Schweizer K S. *Macromolecules*, 1990, 23: 1402 ~ 1411
- 62 Schweizer K S, Curro J G. *Macromolecules*, 1988, 21: 3082 ~ 3087
- 63 Curro J G, Schweizer K S, Grest G S, Kremer K. *J Chem Phys*, 1989, 91: 1357 ~ 1364
- 64 Chandler D, Andersen H C. *J Chem Phys*, 1972, 57: 1930 ~ 1937
- 65 Chandler D. *Equilibrium theory of polyatomic fluids*. In: Montroll E W, Lebowitz J L, ed. *Studies in Statistical Mechanics*. Amsterdam: North-Holland, 1982. 8: 274 ~ 279
- 66 Freed K F. *J Phys A*, 1985, 18: 871 ~ 887
- 67 Bawendi M G, Freed K F, Mohanty U. *J Chem Phys*, 1986, 84: 7036 ~ 7047
- 68 Bawendi M G, Freed K F, Mohanty U. *J Chem Phys*, 1987, 87: 5534 ~ 5540
- 69 Pesci A I, Freed K F. *J Chem Phys*, 1989, 90: 2003 ~ 2016
- 70 Dudowicz J, Freed K F. *Macromolecules*, 1991, 24: 5076 ~ 5095
- 71 Dudowicz J, Freed M S, Freed K F. *Macromolecules*, 1991, 24: 5096 ~ 5111
- 72 Dudowicz J, Freed K F. *Macromolecules*, 1991, 24: 5112 ~ 5123
- 73 Gunton J D, San Miguel M, Sahni P S. *The dynamics of first order*. In: Domb C, Lobowitz J L, ed. *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol. 8. Ch. 3. New York: Academic, 1983. 267 ~ 466
- 74 Langer J S, Bar-On M, Miller H D. *Phys Rev A*, 1975, 11: 1417 ~ 1429
- 75 Fredrickson G H. *J Chem Phys*, 1986, 85: 3556 ~ 3565
- 76 Feng Y, Han C C, Takenaka M, Hashimoto T. *Polymer*, 1992, 33: 2729 ~ 2739
- 77 Wiltzius P, Bates F S, Heffner W R. *Phys Rev Lett*, 1988, 60: 1538 ~ 1541
- 78 Bates F S, Wiltzius P. *J Chem Phys*, 1989, 91: 3258 ~ 3274
- 79 Chou Y C, Goldburg W I. *Phys Rev A*, 1981, 23: 858 ~ 864
- 80 Wong N C, Knobler C M. *J Chem Phys*, 1978, 69: 725 ~ 735
- 81 Guenoun P, Gastaud R, Perrot F, Beysens D. *Phys Rev A*, 1987, 36: 4876 ~ 4890

- 82 Huang J S, Goldburg W I, Bjerkaas A W. *Phys Rev Lett*, 1974, 32: 921 ~ 923
- 83 Chou Y C, Goldburg W I. *Phys Rev A*, 1979, 20: 2105 ~ 2113
- 84 Akcasu A Z, Bahar I, Erman B, Feng Y, Han C C. *J Chem Phys*, 1992, 97: 5782 ~ 5793
- 85 Kawasaki K, Ohta T. *Prog Theor Phys*, 1978, 59: 362 ~ 374
- 86 Furukawa H. *Phys Lett A*, 1983, 98: 28 ~ 30
- 87 Furukawa H. *Adv Phys*, 1985, 34: 703 ~ 750
- 88 Binder K, Stauffer D. *Phys Rev Lett*, 1974, 33: 1006 ~ 1009
- 89 Binder K. Mechanisms for the dynamics of phase transformations. In: Lovesey S W, Schemm R, ed. *Condensed Matter Research Using Neutrons*. New York: Plenum, 1984. 1 ~ 38
- 90 Hashimoto T. Dynamics in spinodal decomposition of polymer mixtures. In: Glazer A M, ed. *Phase Transitions*. London: Gordon & Breach, 1988. 12: 47 ~ 119
- 91 Binder K. In: Haasen P, ed. *Material Sciences and Technology, Phase Transformations in Materials*. Vol. 5. Ch. 7. New York: Weinheim VCH, 1990
- 92 Binder K, Frisch H L, Jackle J. *J Chem Phys*, 1986, 85: 1505 ~ 1512
- 93 Akcasu A Z. *Macromolecules*, 1989, 22: 3682 ~ 3689
- 94 Mori M. *Prog Theor Phys (Kyoto)*, 1965, 33: 423 ~ 455
- 95 Pecora R J. *J Chem Phys*, 1965, 43: 1562 ~ 1564
- 96 Pecora R J. *J Chem Phys*, 1968, 49: 1032 ~ 1306
- 97 de Gennes P G. *Physics*, 1967, 3: 37 ~ 46
- 98 Akcasu A Z, Benmouna M, Han C C. *Polymer*, 1980, 21: 866 ~ 890
- 99 van Kampen N G. *J Stat Phys*, 1981, 25: 431 ~ 442
- 100 Akcasu A Z. *J Stat Phys*, 1977, 16: 1 ~ 5
- 101 Akcasu A Z, Benmouna M, Benoit H. *Polymer*, 1986, 27: 1935 ~ 1942
- 102 Binder K, Sillescu H. In: Kroschwitz J ed. *Encyclopedia of Polymer Science*. New York: Wiley, 1989. 2: 297 ~ 315
- 103 Kramer E J, Green P, Palmstrom C. *Polymer*, 1984, 25: 473 ~ 480
- 104 Kehr K W, Binder K, Reulein S M. *Phys Rev B*, 1989, 39: 4891 ~ 4910
- 105 Akcasu A Z, Nagele G, Klein R. *Macromolecules*, 1991, 24: 4408 ~ 4422
- 106 Akcasu A Z, Sanchez I C. *J Chem Phys*, 1988, 88: 7847 ~ 7850
- 107 Akcasu A Z, Klein R. *Macromolecules*, 1993, 26: 1429 ~ 1441
- 108 Akcasu A Z, Klein R, Hammouda B. *Macromolecules*, 1993, 26: 4136 ~ 4143
- 109 Furukawa H. *Physica A*, 1984, 123: 497 ~ 515
- 110 Sakurai S, Hasegawa H, Hashimoto T, Hargis G I, Aggarwal S L, Han C C. *Macromolecules*, 1990, 23: 451 ~ 459
- 111 Bates F S, Wignall G D, Koehler W C. *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 2425 ~ 2428
- 112 Bates F S, Dierker S B, Wignall G D. *Macromolecules*, 1986, 19: 1938 ~ 1945
- 113 Jinnai H, Hasegawa H, Hashimoto T, Han C C. *Macromolecules*, 1992, 25: 6078 ~ 6080
- 114 Dudowicz J, Freed K F. *Macromolecules*, 2000, 33: 9777 ~ 9781
- 115 Crist B, Hill M J. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 1997, 35: 2329 ~ 2353
- 116 Wang H, Shimizu K, Hobbie E K, Wang Z G, Meredith J, Karim A, Amis E, Hsiao B, Hsieh E, Han C C. *Macromolecules*, 2002, 35: 1072 ~ 1078
- 117 Wang H, Shimizu K, Kim H, Hobbie E K, Wang Z G, Han C C. *J Chem Phys*, 2002, 116: 7311 ~ 7315
- 118 Zhang X H, Wang Z G, Muthukumar M, Han C C. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1285 ~ 1288
- 119 Katsaros J D, Malone M F, Winter H H. *Polym Eng Sci*, 1989, 29: 1434 ~ 1445
- 120 Kawasaki K. Mode coupling and critical. In: Domb C, Green M S, ed. *Phase Transition and Critical Phenomena*. New York: Academic, 1976. 5a: 165 ~ 166
- 121 Onuki A, Yamazaki K, Kawasaki K. *Ann Phys*, 1981, 131: 217 ~ 242
- 122 Onuki A. *Physica A*, 1986, 140: 204 ~ 209
- 123 Onuki A. *Phys Rev A*, 1986, 34: 3528 ~ 3530
- 124 Pistoia N, Binder K. *Colloid Polym Sci*, 1988, 276: 1098 ~ 1109
- 125 Lyngaae-Jorgensen J, Sondergaard K. *Polym Eng Sci*, 1987, 27: 344 ~ 350
- 126 Vrahopoulou-Gilbert E, McHugh A J. *Macromolecules*, 1984, 17: 2657 ~ 2663
- 127 Helfand E, Fredrickson G H. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 2468 ~ 2471
- 128 Onuki A. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 2472 ~ 2475
- 129 Milner S T. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 1477 ~ 1480
- 130 Rangel-Najale C, Metzner A B, Wissbrun K F. *Macromolecules*, 1984, 17: 1187 ~ 1195

- 131 Hashimoto T, Fujioka K. *J Phys Soc Jpn*, 1991, 60:356 ~ 359
- 132 Hammouda B, Nakatani A I, Waldow D A, Han C C. *Macromolecules*, 1992, 25:2903 ~ 2906
- 133 Takebe T, Sawaoka R, Hashimoto T. *J Chem Phys*, 1989, 91:4369 ~ 4379
- 134 Nakatani A I, Kim H, Takahashi Y, Matsushita Y, Takano A, Bauer B J, Han C C. *J Chem Phys*, 1990, 93:795 ~ 810
- 135 Sakurai S, Jinnai H, Hasegawa H, Hashimoto T, Han C C. *Macromolecules*, 1991, 24:4839 ~ 4843
- 136 Jeon H S, Nakatani A I, Hobbie E K, Han C C. *Langmuir*, 2001, 17:3087 ~ 3095
- 137 Dadmun M D, Han C C. *Macromolecules* 1994, 27:7522 ~ 7532
- 138 Pryamitsyn V, Ganesan V. *Macromolecules*, 2002, 35:9847 ~ 9850
- 139 Hammouda B, Nakatani A I, Waldow D A, Han C C. *Macromolecules*, 1992, 25:2903 ~ 2906
- 140 Hobbie E K, Jeon H S, Wang H, Kim H, Stout D J, Han C C. *J Chem Phys*, 2002, 117:6350 ~ 6359
- 141 Lin-Gibson S, Schmidt G, Kim H, Han C C, Hobbie E K. *J Chem Phys*, 2003, 119:8080 ~ 8083
- 142 Jackson C L, Barnes K A, Morrison F A, Mays J W, Nakatani A I, Han C C. *Macromolecules*, 1995, 28:713 ~ 722
- 143 Jeon H S, Kim S, Han C C. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2001, 39:819 ~ 830
- 144 Kim S, Hobbie E K, Yu J W, Han C C. *Macromolecules*, 1997, 30:8245 ~ 8253
- 145 Kitade S, Ochiai N, Takahashi Y, Noda I, Matsushita Y, Karim A, Nakatani A I, Kim H, Han C C. *Macromolecules*, 1998, 31:8083 ~ 8090
- 146 Nakatani A I, Sung L P, Hobbie E K, Han C C. *Phys Rev Lett*, 1997, 79:4693 ~ 4696
- 147 Yu J W, Douglas J F, Hobbie E K, Kim S, Han C C. *Phys Rev Lett*, 1997, 78:2664 ~ 2667
- 148 Morrison F A, Mays J W, Muthukumar M, Nakatani A I, Han C C. *Macromolecules*, 1993, 26:5271 ~ 5273
- 149 Nakatani A I, Waldow D A, Han C C. *Abstr Pap Am Chem Soc*, 1991, 202:107-PMSE
- 150 Grull H, Sung L, Karim A, Douglas J F, Satija S K, Hayashi M, Jinnai H, Hashimoto T, Han C C. *Europhysics Letters*, 2004, 65:671 ~ 677
- 151 Lin-Gibson S, Kim H, Schmidt G, Han C C. *J Colloid and Interface Science*, 2004, 274:515 ~ 525
- 152 Schmidt G, Nakatani A I, Butler P D, Karim A, Han C C. *Macromolecules*, 2000, 33:7219 ~ 7222
- 153 Schmidt G, Nakatani A I, Han C C. *Rheologica Acta*, 2002, 41:45-54
- 154 Schmidt G, Nakatani A I, Butler P D, Han C C. *Macromolecules*, 2002, 35:4725 ~ 4732
- 155 de Gennes P G. *J Phys Lett*, 1977, 38:L441
- 156 Joanny R F. *J Phys A*, 1978, 11:L1 17 ~ L120
- 157 Bates F S, Rosedale J H, Stepanek P, Lodge T P, Wiltzius P, Fredrickson G H, Hjelm R P. *Phys Rev Lett*, 1990, 65:1893 ~ 1896
- 158 Stepanek P, Lodge T P, Kedrowski C, Bates F S. *J Chem Phys*, 1991, 94:8289 ~ 8301
- 159 Chu B, Ying Q, Linliu K, Xie P, Gao T, Kung L L. *Abstr Pap Am Chem Soc*, 1991, 202:103-PMSE
- 160 Hair D W, Hobbie E K, Nakatani A I, Han C C. *J Chem Phys*, 1992, 96:9133 ~ 9137

LINEAR AND NONLINEAR PHASE DECOMPOSITION IN POLYMERS

HU Haiqing^{1,2}, LI Junyu¹, MIAO Bing¹, HAN Zhichao¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, ICCAS, Beijing 100080)

(² Key Laboratory of Advanced Material, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract The area of “polymer blends” has interested many scientists since the 1960s. This is because the polymer blends provide many special and desirable properties. The thermodynamics of the phase behavior and the kinetics of phase separation/dissolution processes play an important part in these applications. In recent years, lots of advancement have been made in both theories and experiments. The statics part of the phase behavior studies are mostly started from the Flory-Huggins mean-field theory, and the kinetics of phase separation are mostly based on the Cahn-Hilliard-Cook (CHC) linear theory. Many new developments and improvements on theories and new verifications and extensions by experiments have been achieved, including some theoretical and experimental developments in nonlinear phase separation behavior. In this paper, the authors review the scientific development in both the static and kinetic aspects of the spinodal decomposition (SD). Then, we describe the static scattering experiment, which measures the concentration fluctuations of a binary mixture. After that we present some recent theoretical calculations on the SD of binary polymer system. First, the derivation of CHC theory from generalized Langevin equation is reviewed to provide a microscopic picture for the phenomenological mean-field theory of CHC. Then a mode-coupling calculation was used to extend the SD theory into the nonlinear region. The quantitative nature of the calculation is demonstrated by a comparison with the dissolution study of a polymer blend subjected to SD for a short period. Finally, some recent studies on shear dependence of the phase behavior and possible future potentials and directions in this field have also been discussed.

Key words Spinodal decomposition, Nonlinear behavior in phase separation kinetics, Polymer blends, Time resolved small angle neutron and light scattering, Statics and kinetics of SD