

两相聚合物熔体中相区粗化过程的 格子 Boltzmann 研究

宋凯绪^{1,3}, 孙昭艳¹, 安立佳¹, 童真²

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;
2. 华南理工大学材料科学学院, 广州 510641; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 在自由能格子 Boltzmann 方法的基础上, 采用附加的作用力项描述非理想流体作用, 得到了改进自由能形式的格子 Boltzmann 模型. 对于高分子共混体系, 采用了 Flory-Huggins 自由能函数形式, 对两相聚合物熔体中的相区粗化过程进行了模拟. 首先通过格子 Boltzmann 方法计算得到了聚合物共混物的相分离曲线, 该曲线与两相共存曲线的解析值吻合得较好. 应用此模型, 研究了聚合物共混体系不稳分相机理的相区粗化过程. 在此基础上, 探讨了分相后期相区尺寸随时间的增长指数与高分子链长和 Flory-Huggins 相互作用参数的关系. 模拟结果表明, 相区的后期增长机理与高分子链长和 Flory-Huggins 相互作用参数关系不大, 而流体的粘度决定了相区的后期增长机理, 是影响相区后期增长指数的重要因素.

关键词 格子 Boltzmann 方法; 相分离; 粗化

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)03-0645-06

高分子共混物在选择性渗透膜、生物材料、润滑剂、黏结剂及光电器件等方面都具有广泛的应用前景. 其相形态和物理机械性能有着十分密切的关系, 尽管高分子共混物在相分离后得到的平衡结构只与温度和组成有关, 而与所经历的过程无关, 但相分离过程的中间结构及最终得到的材料性能却与相分离机理密切相关^[1]. 因此研究共混物熔体的相分离机理具有重要的现实意义. 格子 Boltzmann 方法(LBM)是一种用来模拟流体或流体中物理现象的数值方法, 其基本思想是结合必要的微观或介观过程的物理性质建立简化的动力学模型, 使其宏观性质的均值符合宏观连续性方程^[2]. 与传统的基于宏观连续性方程的流体力学计算方法相比, 格子 Boltzmann 方法基于微观模型和介观动力学方程, 更适合与微观模型或介观理论结合, 并且已经成功地应用到二元流体的相区粗化过程研究^[3-7]. 对于多相流体的 LBM 模拟, 以自由能形式的计算方法应用最为广泛. Swift 等^[8]提出的自由能 LBM 通过引入一个非理想流体的压力张量而得到一个扩展的碰撞算子形式, 使流体能够在状态方程的作用下直接达到正确的热力学平衡, 但外加压力张量的引入破坏了流体的等温性. 后来, Luo^[9]提出了改进的 LBM 模型, 通过作用力项的引入得到对两相流体的描述, 其作用力仍由具体的自由能形式得到, 因此不会破坏流体的等温性. 本文在自由能 LBM 的基础上, 采用附加的作用力项描述非理想流体作用, 得到了改进自由能形式的 LBM 模型. 采用 Flory-Huggins 的自由能函数形式, 对高分子共混体系的两相聚合物熔体中相区粗化过程进行了模拟, 得到了与理论预测和实验结果符合得较好的数值模拟结果. 在此基础上探讨了共混物熔体相分离区域的后期增长指数与高分子链长和 Flory-Huggins 相互作用参数的关系.

1 模拟方法

对于流体的模拟, 在微观、介观和宏观尺度上可分别用牛顿力学、统计物理和描述动量守恒的 Navier-Stokes 方程进行描述. LBM 可视为连续的 Boltzmann 输运方程的一种差分求解形式. 在介观尺度

收稿日期: 2007-07-11.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20574070, 20490220, 20534020, 50621302)和国家"九七三"计划(批准号: 2005CB623800)资助.

联系人简介: 孙昭艳, 女, 博士, 副研究员, 主要从事高分子物理方面的研究. E-mail: zysun@ciac.jl.cn

描述粒子分布的 Boltzmann 输运方程可表示为^[10]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \zeta \cdot \nabla f = \Omega \quad (1)$$

式中, f 为粒子分布函数, 表示在 t 时刻及 \mathbf{x} 位置以 ζ 的速度运动的粒子数, Ω 为碰撞积分. 式(1)为非线性方程, 碰撞积分形式复杂, 含有偏导和多重积分, 求解困难. 采用 Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) 模型^[11] 可将碰撞项简化为单松弛时间的线性形式 $\Omega_{\text{BGK}}(f) = [(f - f^{\text{eq}})/\lambda]$, 式中, f^{eq} 代表粒子平衡分布函数, λ 为松弛时间. 则式(1)变化为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \zeta \cdot \nabla f = - [(f - f^{\text{eq}})/\lambda] \quad (2)$$

将时间和空间进行离散化表达, 用有限个速度来描述流场, 则可得到 LBM 的演化方程^[10]:

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\mathbf{x}, t) - [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)]/\tau \quad (3)$$

式中, $f_i(\mathbf{x}, t)$ 是 t 时刻及 \mathbf{x} 位置以 \mathbf{e}_i 速度运动的粒子数, \mathbf{e}_i 为 i 方向的单位速度向量, 由不同的速度离散模型决定^[10], $\tau = \lambda/\Delta t$ 为与流体粘度有关的无量纲松弛时间参数, 动态粘度 η 与 τ 的关系为 $\eta = (2\tau - 1)/6$. 常用二维条件下的速度离散模型有 D2Q6, D2Q7 和 D2Q9^[10]. 本文采用 D2Q9 模型, D 表示维数, Q 后面的数字表示离散得到的速度方向的个数. D2Q9 模型将空间离散成正方形格子, 与 D2Q6 模型的三角型格子相比其应用更加广泛. 其速度离散为 9 个方向的单位速度向量, 分别为

$$\mathbf{e}_i = \begin{cases} (0, 0), & i = 0 \\ (\cos[(i-1)\pi/2], \sin[(i-1)\pi/2]), & i = 1 \rightarrow 4 \\ \sqrt{2}(\cos[(i-5)\pi/2 + \pi/4], \sin[(i-5)\pi/2 + \pi/4]), & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases} \quad (4)$$

定义密度 n 和宏观流速 \mathbf{u} 为^[2]

$$n\mathbf{u} = \sum_i f_i \mathbf{e}_i, \quad n = \sum_i f_i$$

通过选择适当的平衡分布函数 f_i^{eq} 可得到密度 n 和流速 \mathbf{u} 的动力学方程. 对于 D2Q9 模型, 通常采用的平衡分布函数为^[2]

$$f_i^{\text{eq}} = w_0 \rho [1 + 3(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u}) + (9/2)(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u})^2 - (3/2)u^2], \quad i = 0 \rightarrow 8 \quad (5)$$

式中, $w_0 = 4/9$, $w_i = 1/9 (i = 1 \rightarrow 4)$, $w_i = 1/36 (i = 5 \rightarrow 8)$.

与传统的基于宏观连续性方程的流体力学计算方法相比, LBM 在多相流的模拟方面显示了优越性. 其中 Swift 等^[8] 提出的自由能 LBM 在多相流的模拟中已经得到了广泛的应用. 对于二元流体, 自由能 LBM 增加了序参量的演化方程, 用以描述序参量的扩散过程:

$$g_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta t, t + \Delta t) = g_i(\mathbf{x}, t) - [g_i(\mathbf{x}, t) - g_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)]/\tau_g \quad (6)$$

式中, τ_g 为无量纲松弛时间参数, g_i 通过 $\varphi = \sum_i g_i$ 定义, φ 为熔体中两相的体积分分数差. 为简化讨论, 假设两相流体密度相同, 此假设不会改变文中所研究的相区增长的特征关系^[12]. 在自由能 LBM 中, 为得到扩散方程, 定义高阶动量^[8]

$$\sum_i g_i^{\text{eq}} e_{i\alpha} = \varphi u_\alpha, \quad \sum_i g_i^{\text{eq}} e_{i\alpha} e_{i\beta} = c^2 \Gamma \Delta \mu \delta_{\alpha\beta} + \varphi u_\alpha u_\beta$$

式中, Γ 与流体的迁移率有关, α, β 是坐标, $\Delta \mu$ 为化学势, 由具体的自由能形式对 φ 求导得到. 在 Swift 等^[8] 的自由能 LBM 中, 通过压力张量 $\mathbf{P}_{\alpha\beta}^{\text{th}}$ 描述两相流体的动力学方程. 但外加的压力张量也带来了 LBM 模型中 f_0 所占比率的变化, 而从 LBM 模型可知, 此比率与温度相关, 从而破坏了流体的等温性. 本文采用 Luo 等^[7] 提出的改进形式, 通过作用力项 $F_i(\mathbf{x}, t)$ 的引入得到对两相流体的描述. 为描述非理想流体, 方程(4)可变化为

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\mathbf{x}, t) - [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)]/\tau + F_i(\mathbf{x}, t) \quad (7)$$

式中, $F_i(\mathbf{x}, t)$ 为两相间由于热力学作用而导致的粒子密度分布函数的改变, 对于流体的宏观流动过程, $F_i(\mathbf{x}, t)$ 表达了两相间相互作用对流动过程的影响. $F_i(\mathbf{x}, t)$ 的定义如下^[7]:

$$\sum_i F_i = 0, \quad \sum_i e_{i\alpha} F_i = a_\alpha, \quad \sum_i e_{i\alpha} e_{i\beta} F_i = 0, \quad a_\alpha = \partial_\alpha \left(\frac{\rho}{c^2} \right) - \frac{1}{2} \varphi \partial_\alpha \Delta \mu$$

由动量和质量守恒方程可得 $F_i(\mathbf{x}, t)$ 的表达式: $F_i = 3(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{a})/c^2$.

$g_i^{eq}(\mathbf{x}, t)$ 的系数可通过描述动量和质量守恒的关系式得到:

$$g_i^{eq} = A_i + B_i u_\alpha e_{i\alpha} + C_i u_\alpha u_\alpha + D_i u_\alpha u_\beta e_{i\alpha} e_{i\beta}, \quad i = 0 \rightarrow 8 \tag{8}$$

其中参数 A, B, C 和 D 分别为

$$A = \begin{cases} \varphi - \frac{5\Gamma\Delta\mu}{6}, & i = 0 \\ \frac{\Gamma\Delta\mu}{6}, & i = 1 \rightarrow 4 \\ \frac{\Gamma\Delta\mu}{24}, & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases} \quad B = \begin{cases} 0, & i = 0 \\ \frac{\varphi}{3c^2}, & i = 1 \rightarrow 4 \\ \frac{\varphi}{12c^2}, & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases} \tag{9}$$

$$C = \begin{cases} -\frac{2\varphi}{3c^2}, & i = 1 \rightarrow 4 \\ -\frac{\varphi}{6c^2}, & i = 1 \rightarrow 4 \\ -\frac{\varphi}{24c^2}, & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases} \quad D = \begin{cases} 0, & i = 0 \\ -\frac{\varphi}{2c^4}, & i = 1 \rightarrow 4 \\ -\frac{\varphi}{8c^4}, & i = 5 \rightarrow 8 \end{cases}$$

由与此对应的描述二流体模型的演化方程可以得到格子 Boltzmann 方程, 计算的结果可以满足质量守恒方程和扩散方程. 对于由链长为 N_A 和 N_B 的高分子共混物组成的两相流体, 采用 Flory-Huggins 形式的自由能密度^[13]:

$$\Psi(\phi) = \frac{1}{3}n \ln n + \omega n \left[\frac{1}{N_A} \phi \ln \phi + \frac{1}{N_B} (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi \phi(1 - \phi) \right] \tag{10}$$

式中, χ 为两组分的相互作用参数, ϕ 为组分 A 的体积分数, ω 为经验参数, 可由实验测定. 由经典的 Cahn-Hilliard 理论可描述高分子相分离的动力学行为

$$\frac{G}{k_B T} = \int dr [\Psi(\phi) + \kappa |\nabla \phi|^2]$$

式中, κ 为约化后的与相界面能有关的唯象系数, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度. 为简化起见, 取 $\omega = 1/3, \tau_g = 1$. 本文采用的 CH 方程没有考虑随机力的贡献, 与之相比, 考虑随机力的 Cahn-Hilliard-Cook 方程会得到更准确的结果. 但由重整化群理论对不稳分相过程的讨论可知, 忽略涨落效应不会改变本文的结论^[14]. 另外, 为消除尺寸效应的影响, 模拟在具有周期边界条件的尺寸为 256×256 的格子中进行. 同时, 也在 128×128 格子的体系中进行多次模拟, 结果表明, 采用 256×256 的格子已经可以忽略尺寸效应对结果的影响.

2 结果与讨论

2.1 热力学平衡与相图

对于自由能形式的 LBM 来说, 通过引入合适的自由能形式可以使体系达到适当的热力学平衡结果, 并能对聚合物共混体系的相行为进行综合描述. 图 1 为两相共存曲线的解析值(实线)与采用 LBM 计算得到的数值模拟结果的比较. 图中的实心方块为模拟足够长时间达到平衡后得到的结果, 实线为通过解析方法计算出的 Binodal 曲线, 该曲线可通过体系达到相平衡时化学势相等的条件获得, 空心圆是临界点. 由图 1 可以看出, 计算得到的数值结果与通过解析方法计算出来的 Binodal 曲线非常一致.

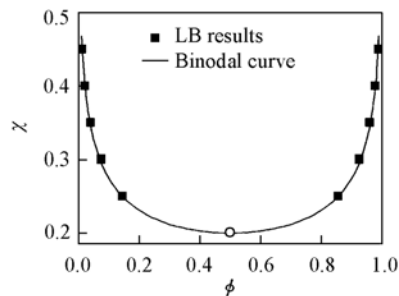


Fig. 1 Coexistence curve for the Flory-Huggins free energy eq. (10) as a function of χ parameter for $N_1 = N_2 = 10$

2.2 不稳分相机理的相区增长过程

聚合物共混体系的相容性是决定混合体系物理性质的重要因素. 通常聚合物共混组分间的相容性并不好, 常伴有相分离的发生, 在加工过程中会因相分离的发生而形成多相体系, 而其发生相分离的过程是由体系的动力学性质决定的. 经典的相分离动力学理论是将相分离分为成核生长 (Nucleation Growth, NG) 和不稳分相 (Spinodal Decomposition, SD) 两种机理. 当体系处于 Binodal 和 Spinodal 曲线之间时, 相分离行为属于成核生长机理阶段; 当体系处于 Spinodal 区域内, 相分离行为属于不稳分相机理. 本文主要讨论 SD 分相过程. 将聚合物共混体系在适当温度下淬火, 体系进入不稳定区即发生 SD 分相. SD 分相的动力学行为可用相区尺寸来标度, 按照相区增长的过程可将 SD 分相过程分为三个阶段 (早期、中期和后期). 在早期阶段, 相尺寸不变而两相间的浓度差增加, 此时相区尺寸增长可用 Cahn-Hilliard (CH) 的线性理论描述^[15]; 在中期阶段, 相区浓度和尺寸都增加; 在后期, 体系中相区的浓度达到平衡, 不再变化, 只有相区尺寸增加.

我们可以通过结构因子来描述相区尺寸的变化. 将模拟结果得到的相形态利用傅里叶变换可以计算出此时体系的结构因子:

$$S(\mathbf{k}, t) = \langle \varphi(\mathbf{k}, t) \varphi(-\mathbf{k}, t) \rangle$$

式中, $\varphi(\mathbf{k}, t)$ 是序参量的傅里叶变换, \mathbf{k} 为倒易空间的波矢. 图 2 为 SD 分相早期的模拟结果. 在 SD 的早期阶段, 体系的浓度涨落不大, 相区生长与扩大的机理受浓度扩散传输支配. 采用与实验结果符合较好的 CH 线性理论, 应用到聚合物共混物中可得到结构因子的指数增长关系. 由图 2 可见, 在对数坐标下, 当时间间隔均匀时, 结构因子曲线间的间隔同样均匀. 左上角的小图为曲线顶点随时间的变化, 当纵坐标为对数坐标时, 可看出结构因子的峰值随时间呈线性增长, 这种结构因子的指数增长符合 CH 理论预测的指数增长关系并已被其它模拟和实验结果证实^[5,16]. 在此阶段, 结构因子曲线顶点不随时间改变, 但高度随时间增加, 因为经傅里叶变换后, 曲线顶点的移动对应着相区尺寸的改变, 而高度差对应着实空间的浓度差, 这体现了 SD 分相早期阶段相尺寸不变而浓度增加的特点. 在 SD 分相的中期和后期阶段, 由于体系内的浓度涨落明显, Cahn 的线性理论对这一时期的 SD 过程已不再适用. 随着时间 t 的增加, 相分离加快且相区结构粗化, 在 SD 分相的中期阶段, 相区浓度和尺寸会同时增加, 这与分相早期不同. 图 3 为采用更长的时间间隔的模拟结果. 从图 3 可看出, 随时间的增加, 对应结构因子曲线的极值点向更小波矢方向移动并同时上升. 表明相区尺寸及浓度差随时间增加都有明显增加, 在实验中也得到了类似的结论^[17]. 以上模拟结果表明, 利用本模型来描述 SD 分相过程早期阶段结构因子的幂增长过程及中期阶段相分离加快且相区粗化的特征是可行的.

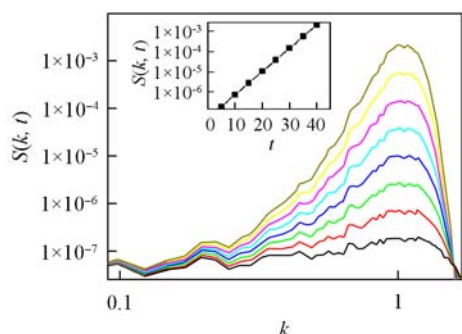


Fig. 2 Temporal evolution of $S(k, t)$ against k with parameters $\tau = 400$, $\chi = 0.4$, $N_1 = N_2 = 10$

From bottom to top the time steps are $t = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$.

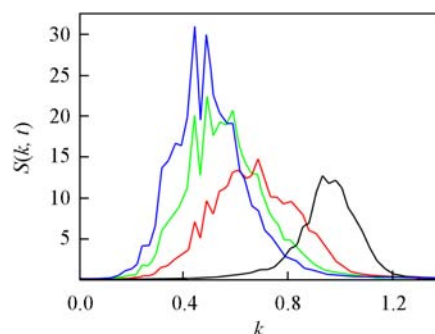


Fig. 3 Temporal evolution of $S(k, t)$ against k with parameters $\tau = 400$, $\chi = 0.4$, $N_1 = N_2 = 10$

From bottom to top the time steps are $t = 200, 400, 600, 800$.

2.3 相区域的后期增长指数

在自由能 LBM 的基础上, 通过引入附加的作用力项, 得到了能够描述高分子共混物流体的模型. 流体的流动性, 在本模型中表现为与流体粘度有关的参数 τ , 其对共混物相分离的影响表现在 SD 分相后期. 在这个阶段, 体系的局域浓度达到平衡, 只有相区尺寸增加, 相区尺寸随时间的增加具有一定

的指数增长率. 共混物熔体相区尺寸的后期增长指数与相区域的增长机理有关. 对于浓度扩散为主导的相区增长过程, 在二维条件下, 相区尺寸增长指数有 $1/3$ 的标度关系^[18], 而在流体作用不可忽视条件下的相区尺寸增长则比较复杂, 不仅与相区域的增长机理有关, 而且与空间维数和组分的体积分数有关. 在二维临界组成条件下, 后期增长指数在 $1/3 \sim 2/3$ 之间^[4,19].

为研究各种因素对相分离后期相区尺寸增长的影响, 需要对相区尺寸加以定义. 本文采用由结构因子定义的平均相区尺寸:

$$R(t) = \pi \left[\int S(\mathbf{k}, t) dk/k \int S(\mathbf{k}, t) dk \right]$$

考察平均相区尺寸随时间的增长即可定量地澄清各种因素对相分离动力学的影响, 从而有助于了解相区域的增长机理. 为了清楚地显示相区增长指数与高分子特征的关系, 本文采取 Oono 等^[20] 提出的由临界现象假设得到的约化空间尺度和时间单位, 表示为 $R'(t) = R(t)(\chi - \chi_s)^{1/2}$, $t' = t(\chi - \chi_s)^2$, 式中, χ_s 为临界温度下的相互作用参数, 对于该体系 $\chi_s = 2/N$, N 为高分子链长. 在 Flory-Huggins 自由能形式中, 决定高分子性质的参数为相互作用参数和高分子的链长. 因此, 我们分别改变相互作用参数和高分子的链长, 同时保持其它参数不变, 将模拟所得的空间尺度和时间单位约化后作图. 由图 4 和图 5 可知, 当保持其它参数不变, 单独改变 χ 或 N 所得到的模拟结果在约化后基本可以归一到同一条曲线上, 这表明相区的后期增长机理与 χ 和 N 的关系较小. 为了研究流体粘度对分相后期的相区粗化过程的影响, 在保持其它参数不变的情况下, 改变与流体粘度有关的参数 τ 发现, 相区尺寸的增长指数在

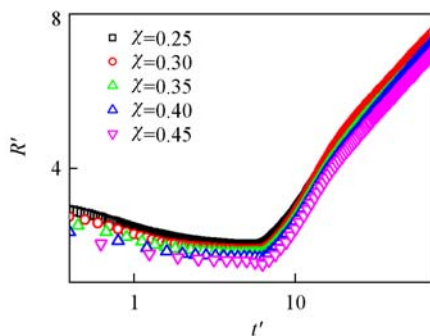


Fig. 4 Rescaled evolution of the domain size with parameters $\tau=2$, $N_1=N_2=10$

$1/3 \sim 2/3$ 之间(图 6), 当 τ 较大即流体的粘度较大时, 相区尺寸的增长指数接近 $1/3$ 的标度, 此时共混物熔体相区粗化以浓度扩散方式为主导. 而当 τ 较小即流体的粘度较小时, 相区尺寸增长接近 $2/3$ 的标度, 表明流体的粘度是影响相区增长的重要因素. 理论上已经证实在流体流动和扩散过程同时存在的条件下, 很难得到严格的 $1/3$ 或 $2/3$ 的相区增长标度指数^[4]. 因此在 SD 分相后期, 共混物熔体相区的后期增长指数与相区域的增长机理有关, 而相互作用参数和高分子的链长对相区域的后期增长指数产生的影响较小. 流体的粘度是增长指数的重要决定因素.

综上所述, 本文在自由能 LBM 的基础上, 采用附加的作用力项, 得到了改进自由能形式的 LBM 模型. 对于高分子共混体系, 采用 Flory-Huggins 自由能函数形式, 对两相聚合物熔体中的相区粗化过程进行了模拟, 得到了与理论预测和实验结果符合较好的数值模拟结果. 其两相共存曲线的模拟结果与理论预测值符合较好, 表明模型最终能够达到适当的热力学平衡. 此外, 我们还对两相聚合物熔体中相区粗化过程进行了模拟, 结果表明, 该模型可以用来描述在 SD 分相过程早期阶段中结构因子呈

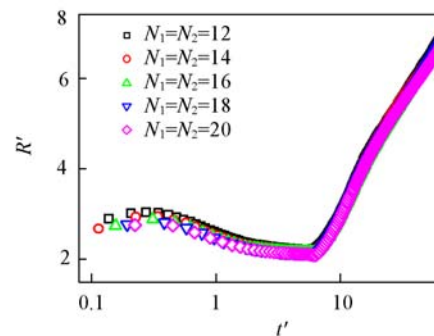


Fig. 5 Rescaled evolution of the domain size with parameters $\tau=2$, $\chi=0.25$

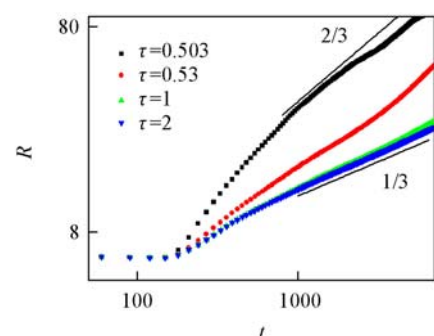


Fig. 6 Evolution of the domain size with parameters $\tau=0.503, 0.53, 1, 2$, $\chi=0.4$, $N_1=N_2=10$

The solid line having slope $1/3$ and $2/3$ is included as a guide to the eye.

现指数增长过程及在中期阶段结构因子曲线的极值点向更小波矢方向移动的过程. 在此基础上, 探讨了共混物熔体相区的后期增长指数与高分子链长 N 和 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 的关系, 结果表明, 在 SD 分相后期, 相区域的增长指数在 $1/3$ 到 $2/3$ 之间, 流体的粘度是影响相区的后期增长机理的主要因素, 而与高分子链长和 Flory-Huggins 相互作用参数关系不大.

参 考 文 献

- [1] Hashimoto T. , Kumaki J. , Kawai H. . *Macromolecules*[J] , 1983 , **16** : 641—648
- [2] Chen S. , Doolen G. D. . *Annu. Rev. Fluid Mech.* [J] , 1998 , **30** : 329—364
- [3] Osborn W. R. , Orlandini E. , Swift M. R. , *et al.* . *Phys. Rev. Lett.* [J] , 1995 , **75** : 4031—4034
- [4] Wagner A. J. , Yeomans J. M. . *Phys. Rev. Lett.* [J] , 1998 , **80** : 1429—1432
- [5] Chin J. , Coveney V. . *Phys. Rev. E*[J] , 2002 , **66** : 016303
- [6] Xu A. , Gonnella G. , Lamura A. , *et al.* . *Europhys. Lett.* [J] , 2005 , **71** : 651—657
- [7] Xu A. , Gonnella G. , Lamura A. . *Phys. Rev. E*[J] , 2006 , **74** : 011505
- [8] Swift M. R. , Orlandini E. , Osborn W. R. , *et al.* . *Phys. Rev. E*[J] , 1996 , **54** : 5041—5052
- [9] Luo L. S. . *Phys. Rev. E*[J] , 2000 , **62** : 4982—4996
- [10] He X. , Luo L. S. . *Phys. Rev. E*[J] , 1997 , **56** : 6811—6817
- [11] Bhatnagar P. L. , Gross E. P. , Krook M. . *Phys. Rev.* [J] , 1954 , **94** : 511—525
- [12] Sofonea V. , Lamura A. , Gonnella G. , *et al.* . *Phys. Rev. E*[J] , 2004 , **70** : 046702
- [13] Malevanets A. , Yeomans J. M. . *Faraday Discuss*[J] , 1999 , **112** : 237—248
- [14] Bray A. J. . *Phys. Rev. Lett.* [J] , 1989 , **62** : 2841—2844
- [15] Cahn J. W. . *J. Chem. Phys.* [J] , 1965 , **42** : 93—99
- [16] Izumitani T. , Hashimoto T. . *J. Chem. Phys.* [J] , 1985 , **83** : 3694—3701
- [17] Hashimoto T. , Itakura M. , Shimidzu N. . *J. Chem. Phys.* [J] , 1986 , **85** : 6773—6786
- [18] Lifshitz I. M. , Slyozov V. V. . *J. Phys. Chem. Solids*[J] , 1961 , **19** : 35—49
- [19] Chung H. J. , Wang H. , Composto R. J. . *Macromolecules*[J] , 2006 , **39** : 153—161
- [20] Oono Y. , Puri S. . *Phys. Rev. A*[J] , 1988 , **38** : 434—453

Studies on Coarsening of Microdomains in Binary Polymer Mixtures by Lattice Boltzmann Methods

SONG Kai-Xu^{1,3}, SUN Zhao-Yan^{1*}, AN Li-Jia¹, TONG Zhen²

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

2. *College of Material Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;*

3. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract An improved free energy approach Lattice Boltzmann model(LBM) is proposed by introducing a forcing term instead of the pressure tensor. This model can reach the proper thermodynamic equilibrium after enough simulation time. On the basis of this model, the phase separation in binary polymer mixtures is studied by applying a Flory-Huggins-type free energy. The numerical results show good agreement with the analytic coexistence curve. This model can also be used to study the coarsening of microdomains in binary polymer mixtures at the early and intermediate stages. The simulation results are in accordance with those found in experiments. To understand the coarsening of microdomains at the late stage, we study the relationship between the growth exponent of the characteristic domain size and the interaction parameter χ and chain length N . The rescaled simulation results show that the growth exponent dependence on χ and N is trivial, while the growth exponent dependence on the fluid viscosity is dominant.

Keywords Lattice boltzmann method; Phase separation; Coarsening

(Ed. : W, Z)