

УДК 541.64:536.7:539.199

## НЕРАВНОВЕСНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД КЛУБОК-РАЗВЕРНУТАЯ ЦЕПЬ В ПРОДОЛЬНОМ ПОТОКЕ

© 1995 г. Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Переход клубок-развернутая цепь, происходящий при воздействии продольного гидродинамического потока на полимерный раствор, проанализирован с позиций нелинейной неравновесной термодинамики и термодинамики малых систем. Получены аналитические выражения, связывающие производство энтропии элементом объема текущего раствора и поступление в него негэнтропии с градиентом скорости, продолжительностью течения, вязкостью растворителя и числом сегментов макромолекулы. Показано, что при этом переходе выполняются все условия, необходимые для протекания неравновесного фазового перехода: обмен энергией с окружающей средой, кооперативный характер процесса, нелинейные соотношения между обобщенными термодинамическими силами и потоками, течение процесса вдали от состояния равновесия. Установлено, что в разбавленном растворе интенсивное гидродинамическое поле стимулирует протекание динамического фазового перехода первого рода, в концентрированном – второго рода. Вырождение динамического фазового перехода первого рода в переход второго рода можно наблюдать в разбавленных растворах при уменьшении степени полимеризации, т.е. числа сегментов цепи.

Исследования структуры полимерных растворов, выполненные школой В.Н. Цветкова методом ДЛП в сдвиговом потоке [1, 2] сыграли исключительно важную роль в становлении современных представлений о полимерах. В работе А. Келлера с соавт. [3] метод ДЛП был применен для изучения разворачивания макромолекул в продольном потоке. В этой же работе был предложен и способ генерирования однородного (в первом приближении) осесимметричного продольного потока – в зазоре между двумя соосными капиллярами.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный и теоретический материал по динамике полимерных цепей в продольных гидродинамических полях [3 - 11]. В работах, выполненных в Институте высокомолекулярных соединений РАН, экспериментально изучены критические условия перехода макромолекул в развернутое состояние в зависимости от молекулярной массы полимера, его жесткости, температуры, термодинамического качества и вязкости растворителя [6, 7, 10, 11].

Эти исследования являются продолжением и развитием работ В. Н. Цветкова по структуре макромолекул в растворах. Кроме того, В.Н. Цветков наряду с В.К. Фредериксом заложили основы современной физики жидких кристаллов. Экспериментальные работы В.Н. Цветкова внесли весомый вклад в эту область физики полимеров.

Двадцать лет назад один из авторов настоящей статьи показал, что существует определенная аналогия между образованием спонтанной ЖК-фазы в растворах жесткоцепных макромолекул и воз-

никновением вынужденной анизотропии [12]. Данную статью можно рассматривать как подведение “промежуточных итогов” соответствующей серии исследований элонгационного течения растворов и расплавов гибкоцепных полимеров, выполненных в лаборатории физической химии полимеров.

Переход клубок-развернутая цепь, следуя де Женну [4], обычно трактуют как аналог равновесного термодинамического фазового перехода, при котором происходит скачкообразное изменение энтропии системы. О таких изменениях в случае полимерных цепей большой массы судят по резкому (по шкале градиентов скорости) росту ДЛП раствора. Однако имеется принципиальное различие между переходом клубок-развернутая цепь в продольном потоке и термодинамическим фазовым переходом. Оно состоит в том, что развернутое состояние цепи в потоке является неравновесным, и для его поддерживания необходим постоянный подвод энергии. Процессы упорядочения в термодинамически открытых системах рассматриваются при использовании подхода неравновесной термодинамики [13, 14]. Цель данной работы – показать, что переход клубок-развернутая цепь в продольном потоке может быть отнесен к классу фазовых неравновесных переходов.

### НЕЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА РАЗВОРАЧИВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Покажем, что при воздействии продольного гидродинамического поля на полимерный

раствор выполняются условия, необходимые для протекания неравновесного фазового перехода. Согласно работе [14], эти условия состоят в следующем.

1. Система обменивается веществом и(или) энергией с окружающей средой.

2. Переход носит кооперативный характер.

3. Обобщенные термодинамические потоки нелинейно зависят от обобщенных термодинамических сил.

4. Параметр, характеризующий удаленность системы от состояния равновесия, превосходит некоторое критическое значение.

В рассматриваемой системе – элементе объема текущего полимерного раствора – выполнение первого из перечисленных условий очевидно. Кооперативность перехода обеспечивается связью сегментов макромолекулы: чем больше сегментов содержит цепь, тем уже область перехода по шкале градиентов скорости течения [4]. Для доказательства выполнения третьего и четвертого из перечисленных условий, а также для установления порядка перехода клубок–развернутая цепь в продольном гидродинамическом поле, рассмотрим энергетику этого процесса.

Энтропийная (упругая) сила цепи, состоящей из  $N$  свободно сочлененных линейных элементов, может быть записана так:

$$\mathbf{F} = -[(3kTE)/\langle h^2 \rangle_0] \cdot \mathbf{h}, \quad (1)$$

где  $k$  и  $T$  имеют обычный смысл,  $E$  – безразмерный параметр, стремящийся к бесконечности при приближении цепи к полностью развернутому состоянию [15]

$$E = 1/(1 - \beta^2), \quad (2)$$

$\langle h^2 \rangle_0$  – среднее равновесное значение квадрата вектора  $\mathbf{h}$ , соединяющего концы макромолекулы,  $\beta = |\mathbf{h}|/L$  – степень ее развернутости,  $L$  – контурная длина. Используя уравнения (1) и (2), находим среднюю скорость изменения энтропии одной цепи

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_m = -\frac{3kE}{2\langle h^2 \rangle_0} \frac{d\langle h^2 \rangle}{dt}. \quad (3)$$

В современных теориях входящая в выражение (3) скорость изменения  $\langle h^2 \rangle$  оценивается при использовании гантельной модели. При этом учитывается как конечная растяжимость цепи (зависимость модуля энтропийной силы от  $h$ ), так и изменения гидродинамического взаимодействия ее сегментов при разворачивании. Эти изменения проявляются в росте коэффициента трения при увеличении  $h$ . Тем самым принимается во внимание нелинейный отклик макромолекулы на интенсивное гидродинамическое поле. В соответствии с приближением Петерлина–де Женна [4, 16] в осесимметричном продольном потоке с ненулевыми компонентами тензора градиентов скоро-

сти  $G_{xx} = -2G_{yy} = -2G_{zz} = g$  скорость изменения  $\langle h^2 \rangle$  равна

$$\begin{aligned} \frac{d\langle h^2 \rangle}{dt} &= \frac{\langle h^2 \rangle_0}{\tau} - \frac{\langle h^2 \rangle}{\tau} + \\ &+ 2g \left[ \langle h_x^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle h_y^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle h_z^2 \rangle \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\tau$  – время деформационной релаксации цепи как целого в растворе

$$\tau = (\tau_0 \xi)/(\xi_0 E), \quad (5)$$

$\langle h_i^2 \rangle$  – средний квадрат проекции вектора  $\mathbf{h}$  на ось  $i$ ; ось  $x$  – главное направление течения,  $\tau_0$  – время релаксации цепи в состоянии, близком к равновесному,

$$\tau_0 = \frac{\xi_0 \langle h^2 \rangle_0}{12kT} = \frac{\eta_0 [\eta] M}{RT}, \quad (6)$$

$\xi$  и  $\xi_0$  – коэффициенты трения шара гантельной модели макромолекулы при произвольном и равновесном значениях  $\mathbf{h}$ , соответственно,  $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $M$  – молекулярная масса полимера,  $R$  – газовая постоянная. В уравнениях (3) – (5) величины  $\tau$ ,  $\xi$  и  $E$  полагаются зависящими от  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ .

Комбинируя уравнения (3) и (4), находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS}{dt}\right)_m &= \left(\frac{d_S}{dt}\right)_m + \left(\frac{d_e S}{dt}\right)_m = \\ &= \frac{3kE}{2\tau} \left( \frac{\langle h^2 \rangle}{\langle h^2 \rangle_0} - 1 \right) - 3kEg \left( \frac{\langle h_x^2 \rangle - \langle h_y^2 \rangle}{\langle h^2 \rangle_0} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где учтено, что в осесимметричном гидродинамическом поле  $\langle h_y^2 \rangle = \langle h_z^2 \rangle$ . В полученном выражении первое слагаемое справа отражает вклад внутренней (упругой) силы в изменение  $S$  и определяет производство энтропии  $d_S/dt$  в единицу времени. Второе слагаемое отражает вклад внешней (гидродинамической) силы и определяет поток негэнтропии  $-d_e S/dt$  из окружающей среды. Когда указанные силы уравновешены, уменьшение энтропии цепи прекращается.

Для расчета полного производства энтропии элементом объема раствора, содержащим одну полимерную цепь, и количества поступающей в этот объем негэнтропии необходимо принять во внимание трение внутри растворителя. Учтем, что при изотермическом течении разбавленного полимерного раствора энтропия растворителя не

<sup>1</sup> Вопрос о корректности найденного Петерлином и де Женном приближенного решения диффузионного уравнения для гантельной модели цепи неоднократно поднимался в литературе [7, 9, 17]. Возможность использования этого решения для корректной оценки зависимости средней степени развернутости макромолекул от градиента скорости показана в работах [7, 9, 18]. В последней из них проведено моделирование на ЭВМ растяжения цепи в продольном потоке методом броуновской динамики.

меняется и вся энергия, требуемая для преодоления указанной составляющей трения и равная  $3\eta_0 g^2$  [19], переходит в тепло. Тогда

$$\left( \frac{d_i S}{dt} \right)_s = - \left( \frac{d_e S}{dt} \right)_s = \frac{3\eta_0 g^2}{T} \frac{1}{\hat{N}}, \quad (8)$$

где  $1/\hat{N}$  – объем раствора, содержащего одну полимерную цепь,  $\hat{N}$  – число цепей в единице объема.

Используя уравнения (7) и (8), получаем

$$\begin{aligned} \frac{d_i S}{dt} &= \left( \frac{d_i S}{dt} \right)_s + \left( \frac{d_i S}{dt} \right)_m = \\ &= \frac{3\eta_0 g^2}{T\hat{N}} + \frac{3kE}{2\tau \langle h^2 \rangle_0} [\langle h^2 \rangle - \langle h^2 \rangle_0] \quad (9a) \\ \frac{d_e S}{dt} &= \left( \frac{d_e S}{dt} \right)_s + \left( \frac{d_e S}{dt} \right)_m = \\ &= - \frac{3\eta_0 g^2}{T\hat{N}} - \frac{3kEg}{\langle h^2 \rangle_0} [\langle h_x^2 \rangle - \langle h_y^2 \rangle]. \quad (9b) \end{aligned}$$

Переходя к безразмерным величинам  $\sigma_i = d_i S / [kd(t/\tau_0)]$  и  $\sigma_e = -d_e S / [kd(t/\tau_0)]$ , определяющим соответственно производство энтропии рассматриваемой неравновесной системой и количество поступающей в нее негэнтропии за интервал времени  $\Delta t = \tau_0$ , получаем окончательно

$$\sigma_i = \frac{3}{[\eta]c} (g\tau_0)^2 + \frac{3\tau_0}{2\tau} NE [\langle \beta^2 \rangle - \langle \beta^2 \rangle_0], \quad (10a)$$

$$\sigma_e = \frac{3}{[\eta]c} (g\tau_0)^2 + 3g\tau_0 NE [\langle \beta_x^2 \rangle - \langle \beta_y^2 \rangle]. \quad (10b)$$

Выражения (10), дополненные приведенными в работах [8, 11] уравнениями

$$d\langle \beta_i^2 \rangle / d(t/\tau) = \langle \beta_i^2 \rangle_0 - \langle \beta_i^2 \rangle (1 - 2G_{ii}\tau), \quad (11)$$

$$\xi = 1 + \left( \frac{\sqrt{N}}{\ln N} - 1.4 \right) \left( 1 - \frac{x^2 + x}{2} \right) \quad (12)$$

( $x = (1 - \beta)/(1 - \beta_0)$ ), позволяют проанализировать зависимости  $\sigma_i$  и  $\sigma_e$  от времени воздействия стационарного гидродинамического поля на полимерный раствор. Расчеты показывают, что на начальной стадии процесса поступление негэнтропии в систему превосходит производство энтропии. Часть негэнтропии расходуется на выпрямление полимерных цепей. Однако когда макромолекулы достигают стационарной степени развернутости, соответствующей данному градиенту скорости,  $\sigma_i = \sigma_e$ , причем потребление негэнтропии достигает максимума. Это иллюстрирует рис. 1, где представлены данные расчетов функций  $\sigma_i$  и  $\sigma_e$  от  $t$  для раствора, содержащего макромолекулы с  $N = 10^3$  и имеющего концентрацию с такую, что  $[\eta]c = 0.01$ . Величину  $g\tau_0$  полагали равной 0.5. При указанном значении  $g\tau_0$  стацио-

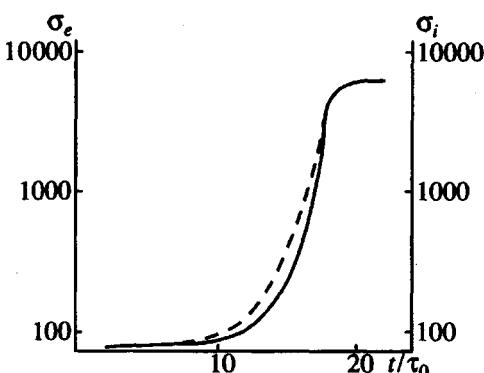


Рис. 1. Зависимость скорости подвода негэнтропии  $\sigma_e$  (штриховая кривая) к элементу объема полимерного раствора и производство энтропии  $\sigma_i$  (сплошная кривая) от времени  $t$ . Значению  $t = 0$  соответствует недеформированное состояние цепи.  $N = 10^3$ ,  $g\tau_0 = 0.5$ .

нарная степень развернутости, которую в соответствии с формулами (11) можно рассчитать с помощью уравнения

$$\langle \beta_i^2 \rangle_{st} = \langle \beta^2 \rangle_0 / [3(1 - 2G_{ii}\tau)], \quad (13)$$

равна 0.89, тогда как равновесная степень развернутости  $\langle \beta^2 \rangle^{1/2} = (\sqrt{N})^{-1} = 0.0326$ . Таким образом, данные рис. 1 демонстрируют переход макромолекул в состояние, далекое от равновесного. Здесь уже заметно проявляются нелинейные свойства макромолекулы – непостоянство модуля упругости и коэффициента трения. Следует отметить, что максимальное потребление негэнтропии после достижения неравновесного стационарного состояния характерно для динамического упорядочения вдали от равновесия [13]. За динамический порядок надо “непрерывно и много платить”.

Обратимся к доказательствам выполнения третьего и четвертого условий протекания неравновесного фазового перехода при продольном течении полимерного раствора. Отметим, что при решении гидродинамических задач в неравновесной термодинамике обобщенным силам соответствуют компоненты тензора градиентов скорости  $G_{ij}$ , а обобщенным потокам – компоненты тензора напряжений  $p_{ij}$  [12]. В рассматриваемой задаче, когда  $G_{xx} = -2G_{yy} = -2G_{zz} = g$ , ненулевыми являются только диагональные компоненты  $p_{ij}$ , причем  $p_{yy} = p_{zz}$ , и при больших степенях развернутости цепей  $p_{xx} \gg p_{yy}$ . Поэтому для доказательства выполнения третьего условия достаточно показать нелинейность зависимости разности нормальных напряжений от градиента скорости.

Величина  $p_{xx} - p_{yy}$  в стационарном поле связана с количеством энергии  $dE/dt$ , ежесекундно подводимой к единице объема раствора, уравнением [19]

$$\frac{dE}{dt} = \hat{N}T \frac{d_e S}{dt} = (p_{xx} - p_{yy})g. \quad (14)$$

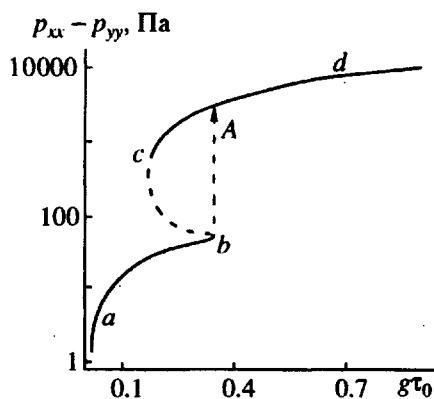


Рис. 2. Зависимость разности нормальных напряжений  $p_{xx} - p_{yy}$  от безразмерной скорости деформации  $gt_0$  при стационарном продольном течении полимерного раствора, содержащего цепи с  $N = 10^3$  ( $[\eta]c = 0.01$ ).

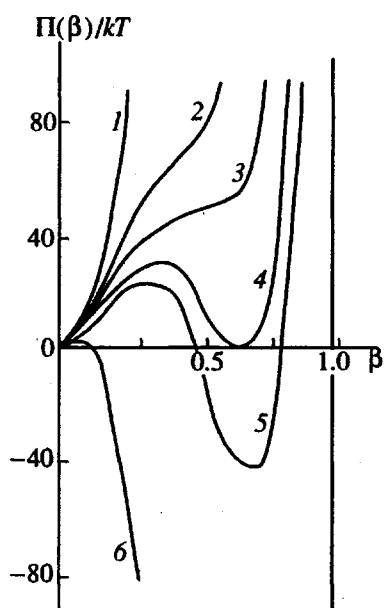


Рис. 3. Потенциал  $\Pi$  макромолекулы с  $N = 10^3$  в продольном потоке как функция степени ее развернутости  $\beta$  при значениях  $gt_0 = 0$  (1), 0.16 (2), 0.177 (3), 0.19 (4), 0.2 (5) и 0.4 (6).

Комбинируя его с соотношением (9б), находим

$$\begin{aligned} p_{xx} - p_{yy} &= 3\eta_0 g + \\ &+ 3kT\bar{E}\hat{N} [ (\langle \beta_x^2 \rangle - \langle \beta_y^2 \rangle) / \langle \beta^2 \rangle_0 ]. \end{aligned} \quad (15)$$

Выражения (2), (5), (11), (13) и (15) позволяют рассчитать зависимость  $p_{xx} - p_{yy}$  от  $g$  для установившегося продольного течения. Данные расчетов показывают, что кривые этих зависимостей имеют S-образную форму. В качестве примера на рис. 2 представлены результаты расчетов для раствора, содержащего макромолекулы с числом сегментов  $N = 10^3$ ;  $[\eta]c = 0.01$ .

S-образная форма кривых  $p_{xx} - p_{yy}$  от  $g$  обусловлена тем, что в некотором диапазоне градиентов скорости макромолекулы, коэффициент трения которых меняется при растяжении, могут находиться в двух устойчивых к тепловым флуктуациям состояниях – слабодеформированном и развернутом. Первой из перечисленных фаз соответствует участок  $ab$  на рис. 2; второй – участок  $cd$ .

Возможность существования двух фаз следует из анализа потенциала цепи, находящейся под воздействием продольного гидродинамического поля [4, 9]. Такой анализ подробно изложен в работе [9], его данные для цепей с  $N = 10^3$  приведены на рис. 3 в виде зависимостей потенциала макромолекулы от степени ее развернутости и величины  $gt_0$ . Существующим фазам соответствуют области пониженного значения потенциала. Обе фазы разделяет потенциальный барьер, вершине которого отвечает неустойчивое состояние макромолекулы – участок  $bc$  на кривой рис. 2.

С ростом градиента скорости (при  $gt_0 < 0.5$ ) высота барьера уменьшается. При ограниченном времени воздействия поля на раствор ( $\sim 10t_0$ ) переход цепей в развернутое состояние возможен, когда высота барьера порядка  $kT/2$ . Этот переход идет по пути, показанному стрелкой  $A$  на рис. 2. Переход сопровождается резким ростом разности нормальных напряжений, что и фиксируется экспериментально методом ДЛП. Когда значение  $gt_0$ , достигает  $1/2$ , потенциальный барьер исчезает, поэтому при более высоких  $gt_0$  слабодеформированное состояние цепей в продольном потоке абсолютно неустойчиво. Безразмерное произведение  $gt_0$ , характеризующее одновременно и полимерный раствор, и воздействующее на него поле, и является тем параметром, по достижении критического значения которого происходит переход от одного неравновесного состояния в другое. Сложный немонотонный характер зависимости  $p_{xx} - p_{yy}$  от  $g$  указывает на выполнение третьего из перечисленных условий протекания неравновесного фазового перехода. Выявленная при анализе потенциала цепи роль динамического параметра  $gt_0$  является свидетельством выполнения четвертого условия.

### ХАРАКТЕР ПЕРЕХОДА КЛУБОК-РАЗВЕРНУТАЯ ЦЕПЬ

В предыдущем разделе было показано, что при воздействии продольного гидродинамического поля на полимерный раствор, содержащий цепи с  $N \gg 1$ , выполняются все условия, необходимые для реализации неравновесного фазового перехода. Возникновение новой фазы следует, в частности, из того, что при подъеме температуры вынужденно анизотропная фаза исчезает, т.е. плавится. Для решения вопроса о характере перехода необходимо проанализировать зависимость производства энтропии от обобщенной термодинамической силы  $g$  при установленном течении.

Расчеты, выполненные по формулам (2), (5), (6), (10) - (13), показывают, что кривые этих зависимостей при  $N \gg 1$ , так же, как и кривые зависимостей  $p_{xx} - p_{yy}$  от  $g$ , имеют S-образную форму. Для раствора, содержащего макромолекулы с  $N = 10^3$ , кривая  $\sigma_i$  от  $g$  представлена на рис. 4. S-образная форма кривых  $\sigma_i$  от  $g$  позволяет считать происходящий в продольном потоке переход клубок-развернутая цепь при  $N \gg 1$  неравновесным переходом ван-дер-ваальсова типа, т.е. динамическим фазовым переходом первого рода.

При ограниченных временах воздействия гидродинамических сил переходы клубок-развернутая цепь и развернутая цепь-клубок должны идти при разных градиентах скорости. Прямой и обратный переходы, связанные с преодолением потенциального барьера высотой  $kT/2$ , изображены стрелками A и B соответственно. Таким образом, нелинейная теория предсказывает гистерезисные эффекты в интенсивном продольном потоке [4, 9]. Косвенное подтверждение данных эффектов приводится в работе [11].

В принципе оба перехода могут идти при одном и том же градиенте скорости, что показано стрелками C на рис. 4. Этому градиенту соответствует одинаковая глубина потенциальных ям для слабодеформированных и развернутых цепей. Однако для "перемещения макромолекулы из одной ямы в другую" нужно преодолеть очень высокий потенциальный барьер. Для цепей с  $N = 10^3$  - высотой около  $30kT$  (рис. 3). Поэтому прямой и обратный переходы при одном и том же градиенте скорости не могут быть реализованы в экспериментах.

Необходимо отметить, что развернутое состояние цепей в продольном потоке является устойчивым не только к тепловым флуктуациям, но и к малым возмущениям гидродинамического поля. В этом легко убедиться, определив знак второй производной  $\sigma_i$  по  $g$ . Согласно положениям неравновесной термодинамики [13, 14], положительный знак второй производной  $\sigma_i$  по динамическому параметру  $g$  свидетельствует, что малые колебания этого параметра приводят к производству избыточной энтропии. Такие колебания, раз возникнув, должны затухать. Расчеты, выполненные для растворов, содержащих цепи с  $N = 10^3$  и  $10^4$  в интервале  $g\tau_0$  от 0.2 до 0.7 дали  $\partial^2\sigma_i/\partial g^2 > 0$ , что указывает на устойчивость структуры раствора с развернутыми цепями к малым возмущениям гидродинамического поля. С ростом концентрации полимера в растворе (но при  $[\eta]c < 1$ ) положительное значение второй производной  $\sigma_i$  по  $g$  увеличивается. Это свидетельствует о стабилизирующем влиянии длинных макромолекул на течение раствора. Этот результат может быть использован для построения количественной теории гашения турбулентности малыми полимерными добавками.

Сформулированное выше положение о том, что переход клубок-развернутая цепь является

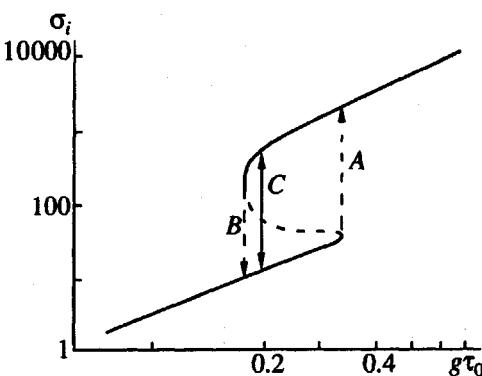


Рис. 4. Зависимость производства энтропии  $\sigma_i$ , элементом объема разбавленного полимерного раствора от  $g\tau_0$ .  $N = 10^3$ ,  $[\eta]c = 0.01$ .

неравновесным фазовым переходом первого рода - относится к макромолекулам большой массы. Гидродинамическая проницаемость таких цепей увеличивается при разворачивании, соответственно растет их коэффициент трения. Это имеет место в разбавленных растворах. В концентрированных растворах макромолекулы являются изначально протекаемыми [20], поэтому при повышении концентрации полимера можно ожидать вырождение неравновесного фазового перехода первого рода в переход второго рода. Результаты расчетов зависимости  $\sigma_i$  от  $g$  для  $N = 10^3$  при  $\zeta = \zeta_0 = \text{const}$  подтверждают данное предположение (рис. 5). В таком случае зависимость  $\sigma_i$  от  $g$  однозначна. Это может рассматриваться как признак неравновесного фазового перехода второго рода в термодинамически малой открытой системе [21]. Сам переход происходит при  $g\tau_0 = 1/2$ , где значение  $d\sigma_i/d\ln(g\tau_0)$  максимально. При  $N \rightarrow \infty$   $d\sigma_i/d\ln(g\tau_0) \rightarrow \infty$ . Полученные здесь результаты дополняют теорию динамики концентрированных растворов полимеров в продольном потоке, предложенную Готлибом [20].

Разворачивание длинных полимерных цепей в концентрированных растворах в настоящее время экспериментально не изучено. Однако вырождение неравновесного фазового перехода первого рода в переход второго рода можно наблюдать в разбавленных растворах при уменьшении числа сегментов цепи. При снижении  $N$  макромолекулярный клубок становится все более протекаемым, зависимость коэффициента трения цепи от степени ее развернутости все более слабой. Теория динамики макромолекул с  $N < 10^2$  показывает, что высота барьера, разделяющего фазы слабодеформированных и развернутых цепей, становится сопоставимой с энергией теплового движения. Гистерезисные эффекты - характерный признак фазового перехода первого рода в термодинамически больших и малых системах [21] - наблюдаются не должны. При  $N = 13$  барьер исчезает совсем.

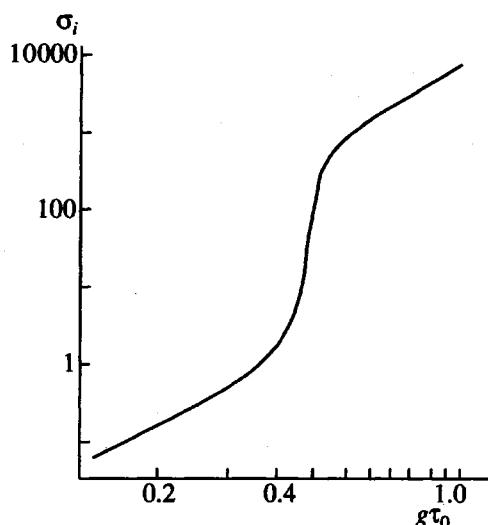


Рис. 5. Зависимость  $\sigma_i$  от  $g\tau_0$  для концентрированного полимерного раствора, содержащего цепи с  $N = 10^3$ . При проведении расчетов  $\sigma_i$  по уравнению (106) вкладом первого слагаемого справа пренебрегали.

Отметим, что при переходе первого рода происходит существенное увеличение времени релаксации макромолекулы. При переходе второго рода эта величина меняется слабо или не меняется вовсе. Поэтому отличить оба перехода можно в экспериментах, где проявляется различие времен релаксации слабо- и сильно деформированных цепей. Как было показано в работе [11], растворам, содержащим цепи с сильно меняющимся временем деформационной релаксации, и растворам, содержащим макромолекулы с неизменным временем релаксации, соответствуют разные формы оптически анизотропных областей при продольном течении. Именно такое косвенное подтверждение вырождения неравновесного фазового перехода первого рода в переход второго рода при уменьшении  $N$  было получено при сравнительном экспериментальном исследовании динамики разбавленных растворов полистирола ( $N = 1200$ ) и целлюлозы ( $N = 90$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку, как отмечалось выше, эта статья содержит промежуточные итоги работы нашей лаборатории по нелинейной динамике в той ее части, которая касается одноосного растяжения растворов полимеров, полезно остановиться на некоторых неясных или дискуссионных вопросах.

В предложенной теории использована наиболее простая модель макромолекулы – гантельная, характеризуемая единственным, хотя и меняющимся со степенью растяжения, временем релаксации. Кинетическая жесткость цепи не принята во внимание. Оправданием этому могут

служить результаты работы [22], в которой показано, что внутренняя вязкость цепи не влияет на зависимость степени ее развернутости от градиента скорости стационарного продольного течения, когда время воздействия гидродинамического поля значительно превосходит время деформационной релаксации цепи как целого.

Здесь нелишне напомнить, что в продольном потоке, движущемся со скоростью  $v$ ,  $g\tau v = 0$ , тогда как в сдвиговом потоке значение модуля  $g\tau v$  по порядку величины совпадает со значением градиента скорости. Поэтому в сдвиговом поле макромолекулярные клубки врачаются, причем за период оборота силы, деформирующие клубок в направлении  $h$ , дважды меняют знак на обратный. Периодическое, многочастотное действие деформирующих сил и является физической причиной проявления внутренней вязкости цепи в стационарном сдвиговом потоке. Никакого вращения макромолекулярных клубков (кроме, разумеется, редких случайных) не имеет места в продольном потоке, и этим объясняются результаты работы [22]. Вместе с тем внутренняя вязкость макромолекул должна влиять на кинетику их перехода в развернутое состояние и на обратный переход, особенно в случае полужестких цепей. Корректный учет внутренней жесткости полимерной цепи – одна из нерешенных проблем возникновения вынужденной анизотропии.

Другая проблема связана с концентрированными растворами. Для таких растворов должно быть принято во внимание то ориентирующее влияние, которое оказывают соседние цепи на рассматриваемую. Учет этого, по-видимому, сильно отразится на предсказываемые теорией критические условия перехода в вынужденное анизотропное состояние и на потребление негэнтропии – опять же особенно в случае полужестких цепей.

Эти замечания показывают, что развитая здесь нелинейно-динамическая теория может рассматриваться как количественная лишь для разбавленных растворов гибкоцепных полимеров. Построение количественной теории вынужденного перехода в мезоморфное состояние концентрированных растворов гибко- и полужесткоцепных полимеров – дело будущего.

Представленная в настоящей статье теория приводит качественно или полуколичественно к тем же результатам, что и менее общий анализ явлений при продольном течении (включая ориентационную кристаллизацию и ориентационные катастрофы), основанный на теории бифуркаций, термокинетике, синергетике и теории катастроф [23]. Такая сходимость разных конкретных или частных подходов характерна для современной нелинейной динамики, оперирующей траекториями эволюционирующих систем в многокоординатном пространстве. Каждое плоское или трехмерное сечение этого пространства параметров отражает один из конкретных подходов.

Естественно, что для анализа ориентационных катастроф теория катастроф наиболее удобна. Согласно этой теории, возникновение турбулентности при математическом описании также является катастрофой. В этом плане упомянутая выше стабилизация потока малыми полимерными добавками представляется более общей интерпретацией гашения турбулентности, нежели предложенные ранее.

Наконец, дальнейшее развитие ван-дер-ваальсовой аналогии может представлять интерес не только для обоснования структурной реологии, но и применительно к вопросам фрактальной динамики и фрактальных переходов, связанных с изменением мерности [23].

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Ю.Я. Готлибу и А.А. Даринскому за интерес к работе и многие плодотворные дискуссии, а также С.А. Аграновой и Н.Г. Бельникович, И.С. Садикову и А.А. Холмуминову за помощь в проведении экспериментов. Особо следует отметить роль бывшего погибшего В.Г. Баранова, вклад которого в начальный период проведения исследований вынужденного анизотропного состояния был доминирующим.

Работа была поддержана Международным научным фондом (грант NTA 000), а также фондом Международных научных обменных программ НАТО (грант НТЕЧН. CRG 940365).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
2. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1985.
3. Frank F.C., Keller A., Mackley M.R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 463.
4. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
5. Keller A., Odell J.A. // Colloid Polym. Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 181.
6. Brestkin Yu.V., Saddikov I.S., Agranova S.A., Baranov V.G., Frenkel S.Ya. // Polym. Bull. 1986. V. 15. № 2. P. 147.
7. Brestkin Yu.V. // Acta Polymerica. 1987. V. 38. № 8. S. 470.
8. Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1143.
9. Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1704.
10. Бресткин Ю.В., Френкель С.Я., Чубарова Е.В., Беленький Б.Г., Агранова С.А., Несторов В.В., Виленчик Л.З. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 506.
11. Бресткин Ю.В., Дьяконова Н.Е., Френкель С.Я., Петровавловский Г.А., Холмуминов А.А., Бочек А.М., Агранова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 15.
12. Frenkel S.Ya. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1/2. P. 117.
13. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
14. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах: введение в теорию диссипативных структур / Пер. с англ. под ред. Климантовича Ю.Л. М.: Мир, 1979.
15. Bird R.B., Hassager O., Armstrong R.C., Curtiss C.F. Dynamics of Polymer Liquids. V. 2. Kinetic Theory. New York: Wiley, 1977.
16. Peterlin A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1966. V. 4. № 4. P. 287.
17. Fan X.-J., Bird R.B., Renardy M. // J. Non-Newton Fluid Mech. 1985. V. 18. № 3/4. P. 255.
18. Darinski A.A., Lylin A.V., Saphiannikova M.G. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 22. P. 15.
19. Лодж А. Эластичные жидкости: введение в реологию конечнодеформируемых полимеров / Пер. с англ. Беркутова Б.М., Шульмана З.П. М.: Наука, 1969.
20. Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И., Светлов Ю.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1049.
21. Hill T.L. Thermodynamics of Small System. New York; Amsterdam: W.A. Benjamin Inc., 1963. Pt 1. 1964. Pt 2.
22. Fuller G.G., Leal L.G. // J. Non-Newton Fluid Mech. 1981. V. 8. № 3/4. P. 271.
23. Френкель С.Я. // Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.

### Nonequilibrium Coil-Extended Chain Phase Transition in Longitudinal Field

Yu. V. Brestkin and S. Ya. Frenkel'

Institute of Macromolecular Science, Russian Academy of Sciences  
Bol'shoi pr. 31, Moscow, 199004 Russia

**Abstract** – The coil-extended chain transition induced by longitudinal hydrodynamic field was analyzed in terms of nonlinear nonequilibrium thermodynamics and thermodynamics of small systems. Analytical equations relating entropy production by the volume element of flowing solution and negentropy consumption by this volume to the velocity gradient, duration of the flow, solvent viscosity, and the number of segments in the macromolecule were derived. It was found that this transition meets all conditions required for nonequilibrium phase transition to occur. Indeed, it allows for energy exchange with environment, the process follows cooperative pattern, nonlinear relationships between generalized thermodynamic forces and fluxes hold true, the process occurs far from equilibrium. It was established that in dilute solution, intense hydrodynamic field facilitates the occurrence of dynamic first-order phase transition, whereas in concentrated solution, the second-order transition occurs. In dilute solutions, decreasing the degree of polymerization, that is, the number of segments in the macromolecule causes degeneration of dynamic first-order phase transition to the second-order transition.