

УДК 541.64:539.199

## АНИЗОТРОПИЯ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

*Волков В.С., Виноградов Г.В.*

Обсуждены способы описания анизотропии подвижности макромолекул в среде себе подобных. Предложена молекулярная теория нелинейной вязкоупругости концентрированных растворов и расплавов высокомолекулярных монодисперсных полимеров, учитывающая релаксационный характер взаимодействия макромолекул с полимерным окружением и анизотропию их подвижности.

Одной из основных задач современной физики полимеров является построение молекулярной теории вязкоупругости полимерных жидкостей (концентрированных растворов и расплавов линейных высокомолекулярных полимеров), обладающих ярко выраженным релаксационными свойствами. В отличие от феноменологических теорий такая теория, построенная на основе обоснованной молекулярной модели, позволит с единых позиций понять механизм как линейных, так и нелинейных эффектов, наблюдавшихся при течении этих сред в зависимости от молекулярной массы  $M$ , концентрации  $c$  и от основных параметров взаимодействий на микроуровне. В последнее время на этом пути достигнут существенный прогресс.

Учет релаксационного взаимодействия макромолекулы с полимерным окружением естественным образом привел к объяснению наблюдаемых явлений линейной вязкоупругости концентрированных полимерных систем [1, 2]. При построении молекулярной теории нелинейной вязкоупругости весьма важным обстоятельством является учет анизотропии подвижности макромолекул при движении их в среде себе подобных, т. е. того факта, что соседние макромолекулы ограничивают подвижность рассматриваемой макромолекулы в разных направлениях по-разному. Вдоль своего контура макромолекула испытывает значительно меньшее сопротивление, чем при движении в поперечном направлении. Первой попыткой реализации этой идеи явилась работа Гизекуса [3]. Однако его модель анизотропии подвижности не привела к желаемым результатам [4, 5]. Позднее эта идея в более удачной форме была реализована в так называемых рептационных теориях Доя — Эдвардса [6, 7] и Кертиса — Берда [8, 9].

В рептационной теории нелинейной вязкоупругости Доя — Эдвардса анизотропию подвижности макромолекулы учитывают топологически, помещая ее внутрь некоторой гипотетической трубы, создаваемой ее соседями. Перемещение макромолекулы происходит только вдоль трубы посредством рептаций (червеобразных движений) [10]. Крупномасштабные движения макромолекулы в направлении, перпендикулярном к ее контуру, согласно этой модели, полностью отсутствуют. Реологическая модель Доя — Эдвардса предсказывает переменную вязкость и отличные от нуля разности первых и вторых нормальных напряжений в вискозиметрических течениях. При этом, однако, существенно завышается критический индекс  $k$  в основном скейлинговом соотношении для вязкости  $\eta/\eta_0 \sim (\tau_1 \dot{\gamma})^{-k}$  при больших скоростях сдвига  $\tau_1 \dot{\gamma} \gg 1$  (в области масштабной инвариантности). Согласно теории Доя — Эдвардса,  $k=1,5$ , тогда как эксперимент дает  $k=0,8-1$  [11—15]. Продольная вязкость  $\lambda$  по теории Доя — Эдвардса монотонно убывает с увеличением скорости удлинения  $\dot{\epsilon}$ . При больших  $\dot{\epsilon}$

она выходит на асимптотику  $\lambda \sim \dot{\epsilon}^{-1}$ . В рамках этой модели остается не понятным наблюдаемый в некоторых случаях рост вязкости при растяжении, который может быть как монотонным [16], так и не монотонным [17].

Теория вязкоупругости Доя – Эдвардса предопределила появление рептационной теории Кертиса – Берда [8]. Эта теория построена на основе общей кинетической теории полимерных жидкостей в фазовом пространстве [18, 19]. В качестве модели макромолекулы ими использована свободносочлененная цепочка шаров и жестких элементов (модель Крамера). В отличие от теории Доя – Эдвардса теория Кертиса – Берда более последовательно моделирует анизотропию подвижности макромолекул полимера – с помощью тензора сопротивления в обобщенном законе Стокса (по Гизекусу). При этом также используется идея рептационного движения, сводящаяся по существу к введению анизотропии броуновского движения макромолекулы, ограничивая его направлением вдоль ее контура. В силу флуктуационно-диссипативной теоремы [20] такое независимое введение анизотропии стоксовского сопротивления и броуновского движения нельзя считать правильным. В настоящей работе предлагается молекулярная теория нелинейной вязкоупругости, которая свободна от этого недостатка. В ней анизотропия броуновского движения макромолекулы является логическим следствием анизотропии вязкоупругой силы сопротивления, действующей со стороны макромолекулярного окружения.

Для описания не очень быстрых релаксационных процессов в линейных полимерах достаточно хорошей моделью макромолекулы является модель гауссовых субцепей [21, 22]. В концентрированных растворах и расплавах высокомолекулярных полимеров отдельные макромолекулы движутся в полимерной среде, образованной такими же макромолекулами. Учитывая макромолекулярный характер этой среды, предполагаем, что ее реакция на движение рассматриваемой макромолекулы зависит от направления движения и имеет релаксационный характер. Тогда уравнения движения макромолекулы относительно релаксирующей среды записываются как уравнения движения  $N+1$  последовательно связанных упругими силами броуновских частиц

$$\frac{d}{dt} r_i^\alpha = u_i^\alpha \quad (1)$$

$$m \frac{d}{dt} u_i^\alpha = - \int_{-\infty}^t \zeta_{ik}^\alpha(t, s) u_k^\alpha(s) ds = \mathcal{E} A_{\alpha\beta} r_i^\beta + \Phi_i^\alpha(r, t), \quad \alpha=0, 1, \dots, N$$

Здесь  $r^\alpha$  и  $u^\alpha$  – соответственно радиус-вектор и скорость  $\alpha$ -точечной частицы модельной цепочки;  $\mathcal{E}=3T/l^2$ , где  $T$  – температура в энергетических единицах, а  $l$  – длина статистического сегмента. Матрица упругих связей по цепи  $A$  имеет вид  $A_{\alpha\gamma}=\delta_{\alpha\gamma}-\delta_{\alpha,\gamma-1}$  при  $\alpha=0$ ,  $N$  и  $A_{\alpha\gamma}=-\delta_{\alpha,\gamma-1}+2\delta_{\alpha\gamma}-\delta_{\alpha,\gamma+1}$  для остальных номеров.

Первый член в правой части второго уравнения системы (1) описывает анизотропное вязкоупругое сопротивление [23], встречаемое макромолекулой при движении в анизотропном среднем поле своих соседей. В рассматриваемом приближении среднего поля задача о взаимодействии макромолекулы с макромолекулярным окружением сводится к задаче о взаимодействии сферических частиц (бусинок) модельной цепочки с анизотропной вязкоупругой средой. При этом анизотропия подвижности рассматриваемой макромолекулы задается с помощью тензора трения  $\zeta_{ik}^\alpha(t, s)$  вида (см. приложение)

$$\begin{aligned} \zeta_{ik}^\alpha(t, s) = & 2\zeta \delta_{ik} \delta(t-s) + \frac{\zeta_\parallel}{\tau_\parallel} e^{-\frac{t-s}{\tau_\parallel}} n_i^\alpha(s) n_k^\alpha(s) + \\ & + \frac{\zeta_\perp}{\tau_\perp} e^{-\frac{t-s}{\tau_\perp}} (\delta_{ik} - n_i^\alpha(s) n_k^\alpha(s)) \end{aligned} \quad (2)$$

Первый (стоксовский) член уравнения в (2) описывает мелкомасштабные движения макромолекулы. Их вклад становится определяющим в области частот, соответствующих временам релаксации модели Каргина – Слонимского – Рауза. Два других члена описывают анизотропные крупномасштабные движения макромолекулы, которые существенно зависят от топологии окружения. Масштаб таких движений порядка так называемого расстояния между зацеплениями.

Анизотропия подвижности макромолекулы характеризуется одним предпочтительным направлением, определяемым ее контуром. В модели гауссовых субцепей контур макромолекулы определяется множеством точек разбиения ее на субцепи. Особенностью этой модели является прерывность изменения направления ее контура в пространстве. При ее использовании за направление контура в данной  $\alpha$ -точке разбиения  $r^\alpha(t)$ ,  $\alpha=[0, N]$  следует выбирать единичный вектор  $\alpha$ -точкой связи  $n^\alpha = s^\alpha / |s^\alpha|$ , где  $s^\alpha = r^{\alpha+1} - r^\alpha$ . В пределе  $N \rightarrow \infty$  (длинные цепочки), т. е. при переходе к континуальной модели цепи вектор  $n^\alpha$  переходит в единичный вектор касательной к цепи в данной точке. В этой модели контур макромолекулы представляется в виде гладкой сплошной кривой, направление которой меняется без разрывов. При этом не возникает проблемы определения его направления в пространстве, поскольку оно задается единичными векторами касательных к кривой, представляющей контур цепочки. Переход к континуальной модели цепи удобен также и в математическом отношении.

Анизотропия подвижности макромолекул концентрированных полимерных систем, согласно модели (2), характеризуется двумя безразмерными параметрами. Один параметр  $b = \zeta_{\parallel}/\zeta_{\perp}$  отражает величину анизотропии подвижности и по физическому смыслу представляет собой меру боковой подвижности макромолекулы, другой –  $\beta = \tau_{\parallel}/\tau_{\perp}$  характеризует величину анизотропии релаксационного взаимодействия макромолекулы с окружением.  $\tau_{\parallel}$ ,  $\tau_{\perp}$  – характеристические времена релаксации, связанные с движением макромолекулы вдоль и поперек ее контура. Параметр  $B = \zeta_{\parallel}/\zeta$  является мерой ограничения подвижности макромолекулы вдоль ее контура за счет макромолекулярного окружения.

Броуновское движение макромолекулы учитывается с помощью случайной силы  $\Phi^\alpha$  со средним значением, равным нулю. Корреляционные свойства случайных сил неразрывно связаны с видом стохастических уравнений движения. Для уравнения (1) они определяются, согласно флюктуационно-диссипативной теореме [20], через функции  $\zeta_{ik}(t, s)$ , характеризующие диссипативные эффекты в рассматриваемой системе.

Анализ предсказаний рассматриваемой теории в области линейной вязкоупругости приводит к заключению, что у монодисперсных высокомолекулярных полимеров (большие значения параметра  $B$ ) все большие времена релаксации фактически совпадают. Поэтому в области медленных релаксационных процессов (вплоть до частоты, отвечающей минимуму на зависимости  $G''(\omega)$ ) можно говорить о подавляющем вкладе в реологическое поведение единственного релаксационного механизма, связанного с самой длинной релаксационной модой движения макромолекулы. В этом случае динамика релаксационного микропроцесса эквивалентна динамике упругой гантели, описываемой в неподвижной системе координат уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} r_i^\alpha &= u_i^\alpha \\ m \frac{d}{dt} u_i^\alpha &= -\zeta_{ik}(r, t) (u_k^\alpha - d_{ke} r_e^\alpha) + F_i^\alpha + \Phi_i^\alpha(r, t), \quad \alpha=1, 2 \end{aligned} \tag{3}$$

Здесь  $F_i^1 = -F_i^2 = \varTheta(r_i^2 - r_i^1)$ . Тензор коэффициентов сопротивления  $\zeta_{ik}$  имеет вид

$$\zeta_{ik} = \zeta_{\parallel} \left[ \frac{1}{b} \delta_{ik} + \left( 1 - \frac{1}{b} \right) n_i(t) n_k(t) \right],$$

где  $n_i = \rho_i / \rho$ ,  $\rho_i = r_i^2 - r_i^{-1}$  — внутренние (в данном случае нормальные) координаты,  $\rho = |\rho|$ . Параметр  $b = \zeta_{\perp}^{-1} / \zeta_{\parallel}^{-1}$  является мерой боковой подвижности макромолекулы в окружающей ее полимерной среде;  $d_{ke}$  — тензор градиентов скорости.

Система уравнений (3) описывает марковский процесс. Нелинейность этих уравнений приводит к появлению негауссовых флуктуаций ланжевеновских сил  $\Phi_i^{\alpha}$  со статистическими характеристиками, в общем случае зависящими от  $r$  и  $t$  [24]. При анализе марковского процесса (3) неизбежны модельные приближения, поскольку его точное рассмотрение приводит к бесконечной незамкнутой системе уравнений для статистических характеристик. Далее используется гауссово приближение, которое находит широкое применение при анализе статистических характеристик различных нелинейных стохастических систем. Рассмотрение негауссова марковского процесса в гауссовом приближении эквивалентно замене исходной системы (3) статистически эквивалентной линеаризованной системой, т. е. системой с усредненной нелинейностью. Для системы уравнений (3) эквивалентная линейная система имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} r_i^{\alpha} &= u_i^{\alpha} \\ m \frac{d}{dt} u_i^{\alpha} &= -\zeta_{\parallel} N_{ik}(t) (u_k^{\alpha} - d_{ke} r_e^{\alpha}) + F_i^{\alpha} + \Phi_i^{\alpha}(t), \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$N_{ik}(t) = \frac{1}{b} \delta_{ik} + \left(1 - \frac{1}{b}\right) \langle n_i(t) n_k(t) \rangle \quad (5)$$

Усреднение в формуле (5) проводится по ансамблю реализаций. Вообще говоря, систему (4) следует полагать нелинейной, ибо ее параметры  $N_{ik}$  зависят от характеристик исследуемого случайного процесса на выходе системы. Эта нелинейность является «усредненной» нелинейностью, так как параметры  $N_{ik}$  зависят не от мгновенных значений процесса  $r(t)$ , а от усредненных. В формуле (5) тензор  $\langle n_i n_k \rangle$  характеризует в среднем ориентацию гантеля, которая является случайным процессом с корреляционной матрицей  $\langle n_i n_k \rangle = \langle \rho_i \rho_k / \rho^2 \rangle \approx \xi_{ik}$ . Здесь  $\xi_{ik} = \langle \rho_i \rho_k \rangle / \langle \rho^2 \rangle_0$  — безразмерный тензор моментов нормальных координат, а  $\langle \rho^2 \rangle_0$  — равновесное значение следа тензора моментов.

Непосредственно из соотношений (4)–(5) определяем выражение для тензора напряжений концентрированных растворов и расплавов полимеров в области медленных релаксационных процессов

$$\sigma_{ik} = -p \delta_{ik} + 3vT \left( \xi_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) \quad (6)$$

и анизотропный закон релаксации входящих в него статистических характеристик движения макромолекул

$$\frac{\delta}{\delta t} \xi_{ik} = -\frac{1}{2\tau} \left[ N_{ie}^{-1} \left( \xi_{ek} - \frac{1}{3} \delta_{ek} \right) + \left( \xi_{ie} - \frac{1}{3} \delta_{ie} \right) N_{ek}^{-1} \right] \quad (7)$$

Здесь  $vT = (1+2b)\eta_0/3\tau$ ,  $\tau = \zeta''/4\vartheta$  — время релаксации, а  $\frac{\delta}{\delta t} \xi_{ik} = \frac{d}{dt} \xi_{ik} - d_{ie} \xi_{ek} - d_{ke} \xi_{ei}$  — конвективная контравариантная производная тензора.

Исключая из уравнений (6) и (7) внутренний параметр  $\xi_{ik}$ , получаем замкнутое реологическое уравнение состояния рассматриваемых полимерных систем

$$\tau \frac{\delta}{\delta t} \bar{\sigma}_{ik}' + \frac{1}{2} [N_{ie}^{-1} \bar{\sigma}_{ek}' + N_{ke}^{-1} \bar{\sigma}_{ei}'] = \frac{2}{3} \tau \gamma_{ik}, \quad (8)$$

где  $\bar{\sigma}_{ik}' = (\sigma_{ik} + p \delta_{ik}) / 3vT$  — безразмерный тензор дополнительных напряжений,  $\gamma_{ik} = (d_{ik} + d_{ki}) / 2$  — тензор скоростей деформации. С учетом выраже-

ния для  $N_{ij}^{-1}=b\delta_{ij}+(1-b)\langle n_i n_j \rangle$  реологическое уравнение (8) записывается окончательно в виде

$$3\tau \frac{\delta \bar{\sigma}_{ik}'}{\delta t} + (1+2b)\bar{\sigma}_{ik}' + 3(1-b)\bar{\sigma}_{ie}'\bar{\sigma}_{ek}' = 2\tau \gamma_{ik} \quad (9)$$

Оно представляет собой нелинейное относительно тензора напряжений уравнение релаксационного типа и приводит к следующим выражениям для вискозиметрических функций  $\eta=\sigma_{12}/\dot{\gamma}$ ,  $\Psi_1=(\sigma_{11}-\sigma_{22})/\dot{\gamma}^2$ ,  $\Psi_2=(\sigma_{22}-\sigma_{33})/\dot{\gamma}^2$ :

$$\begin{aligned} \frac{\eta}{vT\tau} &= \frac{\sigma_1}{s^2} \cdot \frac{[1+2b+3(1-b)\sigma_1][2(1+2b)+3(1-b)\sigma_1]}{6[2b+(1-b)\sigma_1]} \\ \frac{\Psi_1}{vT\tau^2} &= \frac{\sigma_1}{s^2} \cdot \frac{2(1+2b)+3(1-b)\sigma_1}{2b+(1-b)\sigma_1} \\ \frac{\Psi_2}{vT\tau^2} &= -\frac{1-b}{2b+(1-b)\sigma_1} \cdot \frac{\sigma_1}{s^2} \end{aligned} \quad (10)$$

Первый инвариант безразмерного тензора дополнительных напряжений  $\sigma_1=\bar{\sigma}_{ii}'$  определяется в виде

$$\sigma_1 = \frac{1+2b}{3\sqrt{2}(1-b)} \left[ \sqrt{1 + \sqrt{1 + \frac{432b(1-b)}{(1+2b)^4} s^2}} \right]$$

Здесь  $s=\tau\dot{\gamma}$  — безразмерная скорость сдвига.

На рис. 1 изображена зависимость касательного напряжения от скорости сдвига при различных значениях параметра боковой подвижности макромолекулы, рассчитанная согласно формуле (9). В области скоростей сдвига, соответствующих неустойчивому течению, на кривой 1 наблюдается плато, а на кривых 2 и 3 появляется максимум с последующим выходом на плато. На рис. 2 и 3 представлены вискозиметрические функции, вычисленные по формулам (10). В пределе больших скоростей сдвига имеет место скейлинговый закон для вязкости  $\eta/\eta_0 \sim (\tau\dot{\gamma})^{-1}$  с критическим индексом, равным единице.

При стационарном одноосном растяжении с заданной скоростью удлинения  $\dot{\epsilon}$  из формулы (9) получаем для продольной вязкости  $\lambda=(\sigma_{11}-\sigma_{22})/\dot{\epsilon}$  следующее выражение:

$$\frac{\lambda}{3vT\tau} = \frac{9s + \sqrt{(1+2b-6s)^2 + 24(1-b)s} - \sqrt{(1+2b+3s)^2 - 12(1-b)s}}{6(1-b)s}, \quad s=\tau\dot{\epsilon} \quad (11)$$

Вычисленная по формуле (11) продольная вязкость представлена на рис. 4. Зависимость продольной вязкости от скорости удлинения меняется существенно по своему характеру с изменением боковой подвижности макромолекул. Если боковая подвижность макромолекул отсутствует ( $b \rightarrow 0$ ), то продольная вязкость монотонно убывает при растяжении, что качественно согласуется с предсказаниями теории Доя — Эдвардса. Если имеется боковая подвижность, то в зависимости от ее степени наблюдается незначительный максимум (кривая 2) на зависимости  $\lambda(\dot{\epsilon})$  или монотонный рост (кривая 3). Предельное значение продольной вязкости  $\lambda_\infty$  увеличивается с ростом боковой подвижности макромолекул согласно закону  $\lambda_\infty/\lambda_0 = 2(1+2b)/3(1-b)$ .

#### Приложение

**Движение сферической частицы в анизотропной вязкоупругой жидкости.** При рассмотрении анизотропии подвижности макромолекул концентрированных полимерных систем в приближении среднего поля возникает задача определения силы сопротивления, действующей на сферическую частицу в вязкоупругой анизотропной среде, имеющей одно предпочтительное направление. Пусть  $n$  — единичный вектор, характеризующий это направление. В общем случае  $n$  может меняться с тече-

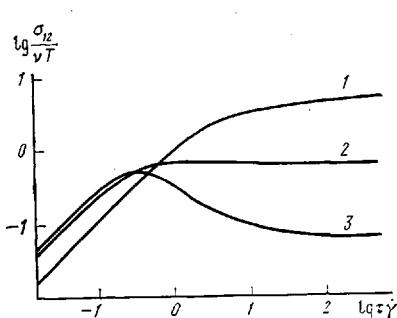


Рис. 1. Кривые течения при  $b=0,9$   
(1);  $0,1$  (2);  $0,001$  (3)

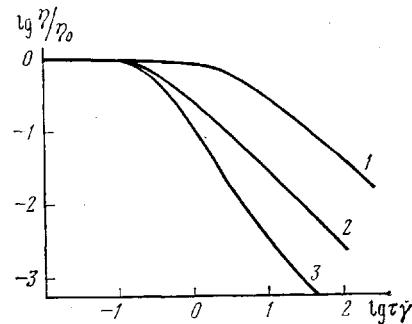


Рис. 2. Нелинейная вязкость при  
 $b=0,9$  (1);  $0,1$  (2);  $0,001$  (3)

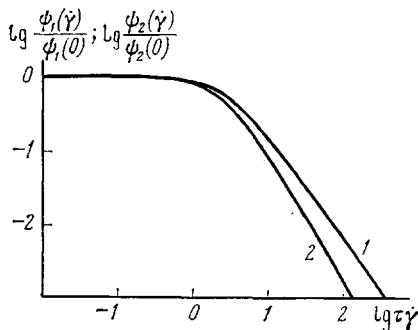


Рис. 3. Коэффициенты первой (1)  
и второй (2) разностей нормальных  
напряжений при  $b=0,9$

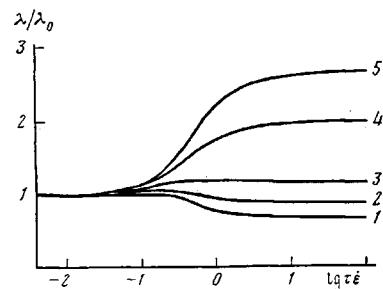


Рис. 4. Продольная вязкость при  
 $b=0,01$  (1);  $0,1$  (2);  $0,2$  (3);  $0,4$  (4);  
 $0,5$  (5)

нием времени. При медленном поступательном движении сферической частицы малого радиуса в указанной анизотропной жидкости сила сопротивления  $F$  будет зависеть только от двух векторов  $n$  и  $u$ :  $F=F(n, u)$ , причем от  $u$  – линейно. Здесь  $u$  – скорость поступательного движения. Наиболее общая линейная связь между  $F$  и  $u$  имеет вид

$$F_i = - \int_{-\infty}^t \zeta_{ik}(t, s) u_k(s) ds \quad (1)$$

Компоненты тензора ядра трения  $\zeta_{ik}$  являются четными функциями вектора анизотропии  $n$ , так как среда обладает центром инверсии (параметр  $n$  физически не различим с  $-n$ ). Общий вид такого тензора можно представить в форме

$$\zeta_{ik}(t, s) = \zeta^\perp(t-s)(\delta_{ik} - n_i(s)n_k(s)) + \zeta''(t-s)n_i(s)n_k(s) \quad (2)$$

Тензор трения содержит две независимые функции. При умножении величины (2) на  $u_k(s)$  первый член в формуле (2) дает в силу вклад, перпендикулярный предпочтительному направлению  $n$ , второй член – вклад, параллельный  $n$ . Поэтому скалярные функции  $\zeta^\perp(t)$  и  $\zeta''(t)$  будем называть соответственно поперечным и продольным ядрами трения. В случае жидкости с дискретным релаксационным спектром их можно представить в виде суммы экспонент с временами релаксации  $\tau_{\alpha^\perp}$  и  $\tau_{\alpha''}$ , соответствующими движениям в поперечном и продольном направлении к вектору  $n$

$$\zeta^\perp(t) = \sum_{\alpha} \frac{\zeta_{\alpha}^\perp}{\tau_{\alpha}^\perp} e^{-\frac{t}{\tau_{\alpha}^\perp}}, \quad \zeta''(t) = \sum_{\alpha} \frac{\zeta_{\alpha}''}{\tau_{\alpha}''} e^{-\frac{t}{\tau_{\alpha}''}} \quad (3)$$

При  $\tau_{\alpha}'' \rightarrow 0$  из формул (1)–(3) следует выражение для силы сопротивления, действующей на сферическую частицу в вязкой анизотропной жидкости, характеризуемой одним предпочтительным направлением вектора  $n$

$$F_i = -\zeta_{ik} u_k$$

$$\zeta_{ik} = \zeta_\perp(\delta_{ik} - n_i n_k) + \zeta_\parallel n_i n_k$$

Здесь  $\zeta_\perp$  и  $\zeta_\parallel$  – поперечный и продольный (по отношению к  $n$ ) коэффициенты сопротивления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Покровский В. Н., Волков В. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2700.
2. Volkov V. S. Internat. J. Polymeric Mater., 1982, v. 9, № 2, p. 115.
3. Giesekus H. Rheol. Acta, 1966, B, 5, H, 1, p. 29.
4. Giesekus H. In: The Karl Weissenberg 80<sup>th</sup> Birthday Celebration Essays/Ed. by J. Harris. Kampala: East African Literature Bureau, 1973, p. 103.
5. Giesekus H. J. Non-Newt. Fluid Mech., 1982, v. 11, № 1–2, p. 69.
6. Doi M., Edwards S. F. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1978, v. 74, № 10, p. 1789.
7. Doi M., Edwards S. F. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1979, v. 75, № 1, p. 38.
8. Curtiss C. F., Bird R. B. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, № 3, p. 2060.
9. Bird R. B., Saab H. H., Curtiss C. F. J. Phys. Chem., 1982, № 7, p. 1102.
10. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 368.
11. Graessley W. W. Advances Polymer Sci., 1974, v. 16, p. 1.
12. Wyman D. P., Elyash L. G., Frazer W. J. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 2, p. 681.
13. Stratton R. A. J. Colloid Interface Sci., 1966, v. 22, № 2, p. 517.
14. Kraus G., Gruver T. Trans. Soc. Rheol., 1969, v. 13, № 3, p. 315.
15. Vinogradov G. V. Pure and Applied Chem., 1974, v. 39, № 1–2, p. 115.
16. Vinogradov G. V., Fikhman V. D., Radushkevich B. V., Malkin A. Ja. J. Polymer Sci. A, 1970, v. 8, № 2, p. 657.
17. Münstedt H., Laun H. M. Rheol. Acta, 1981, v. 20, № 3, p. 211.
18. Curtiss C. F., Bird R. B., Hassager O. Advances Chem. Phys., 1976, v. 35, p. 31.
19. Bird R. B., Hassager O., Armstrong R. C., Curtiss C. F. Dynamics of Polymeric Liquids. Kinetic Theory. N. Y.: Wiley, 1977.
20. Kubo R. Rept. Progr. Phys., 1966, v. 29, № 1, p. 255.
21. Кареин В. А., Слонимский Г. Л. Докл. АН СССР, 1948, т. 62, № 2, с. 239.
22. Rouse P. E. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 7, p. 1272.
23. Волков В. С. Прикл. математика и механика, 1982, т. 46, № 2, с. 248.
24. Стратонович Р. Л. Вестн. МГУ. Физика, Астрономия, 1970, № 5, с. 479.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
25.IV.1983

## ANISOTROPY OF MOBILITY OF MACROMOLECULES IN CONCENTRATED POLYMER SYSTEMS

Volkov V. S., Vinogradov G. V.

### Summary

The various descriptions of anisotropy of mobility of macromolecules in the own medium are discussed. The molecular theory of nonlinear viscoelasticity of concentrated solutions and melts of high-molecular monomolecular polymers is proposed taking into account the relaxational character of interaction of macromolecules with polymer environment and the anisotropy of their mobility.