

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННАЯ ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ И ПЕРЕХОДНЫЕ ТЕЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Волков В. С., Виноградов Г. В.

Рассмотрены особенности реологического поведения концентрированных растворов и расплавов линейных гибкоцепных полимеров в переходных течениях сдвига и одноосного растяжения исходя из нелинейных релаксационных уравнений динамики макромолекул. Исследовано проявление медленных и супермедленных релаксационных процессов, связанных с крупномасштабными движениями макромолекул. Теоретические предсказания согласуются с экспериментальными данными. Рассматриваемая реологическая модель описывает известные и предсказывает новые особенности перехода этих полимерных сред к уставновившемуся течению.

Всесторонний анализ вязкоупругих свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров требует исследования их поведения в различных стационарных и нестационарных условиях деформирования. Существует бесконечное число видов деформирования (внешних воздействий). К наиболее простым и важным воздействиям, которые зависят от времени, следует отнести синусоидальное и ступенчатое. В области линейной вязкоупругости наиболее часто используется синусоидальное воздействие. Популярность его обусловлена простотой гармонического анализа отклика линейной системы. Практическое применение такого типа воздействий, однако, ограничено областью средних частот и малых деформаций.

В области больших времен (низких частот), представляющей повышенный интерес для концентрированных растворов и расплавов полимеров, и больших величин деформации, отвечающих нелинейной вязкоупругости, предпочтительным видом деформирования является ступенчатое. Наиболее распространенным видом ступенчатых воздействий, используемых для определения вязкоупругих характеристик текучих полимерных систем, является ступенчатое изменение деформации или скорости деформирования со временем. В первом случае оценивается релаксация напряжений, а во втором — развитие напряжений после начала стационарного течения. В последнее время возрос интерес к экспериментальным исследованиям реологического поведения текучих полимерных систем в переходных течениях [1]. Причина этого понятна. Многие процессы переработки полимеров связаны именно с этим видом нестационарных течений. С фундаментальной точки зрения экспериментальные исследования переходных течений дают новую информацию о релаксационных механизмах нелинейной вязкоупругости и характере молекулярного движения в полимерах [2—6].

В настоящей работе рассматриваются переходные течения при сдвиге и одноосном растяжении в условиях мгновенного приложения постоянной скорости деформации на основе нелинейного реологического уравнения состояния, полученного ранее [7, 8], исходя из нелинейных релаксационных уравнений движения макромолекул.

Реологическое уравнение состояния монодисперсных полимеров. В молекулярно-кинетической теории нелинейной вязкоупругости полимеров основная проблема — моделирование крупномасштабных движений полимерных молекул в среде себе подобных. Рассматриваемая самосогласо-

ванная теория основывается на физически естественной идеи, что в концентрированных растворах и расплавах гибкоцепных полимеров осуществляется релаксационное движение макромолекул. Реологическое уравнение состояния, полученное на этой молекулярной основе, имеет вид [7, 8]

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p\delta_{ik} &= nT \sum_{\alpha=1}^N (\sigma_{ik}^{1\alpha} + \sigma_{ik}^{2\alpha}) \\ \tau_{\alpha} \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{1\alpha} - \tau_{\alpha}^* (\gamma_{ie}\sigma_{ek}^{1\alpha} + \gamma_{ke}\sigma_{ei}^{1\alpha}) + \sigma_{ik}^{1\alpha} &= 2\tau_{\alpha} \cdot \gamma_{ik} \quad (1) \\ \tau_{\alpha}^B \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{2\alpha} - \tau_{\alpha}^B \frac{\tau_{\alpha}^*}{2\tau_{\alpha}} (\gamma_{ie}\sigma_{ek}^{2\alpha} + \gamma_{ke}\sigma_{ei}^{2\alpha}) + \sigma_{ik}^{2\alpha} &= \tau_{\alpha}^B \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{1\alpha}, \end{aligned}$$

где σ_{ik} — тензор напряжений; $p\delta_{ik}$ — произвольное изотропное напряжение; n — количество макромолекул в единице объема; T — температура в энергетических единицах; D/Dt — тензорная яуманиновская производная; $\gamma_{ik} = (v_{ik} + v_{ki})/2$ — тензор скоростей деформации; v_{ik} — градиент скорости. Кинетика $\sigma_{ik}^{1\alpha}$ и $\sigma_{ik}^{2\alpha}$ описывается взаимосвязанными квазилинейными релаксационными уравнениями. Они связаны с различными типами движения макромолекул.

Теория релаксационного взаимодействия предсказывает наличие в монодисперсных полимерах двух наборов больших времен релаксации

$$\tau_{\alpha} = \tau_{\alpha}^* (1 + \Psi + \chi\alpha^2), \quad \tau_{\alpha}^B = \tau \frac{1 + \Psi + \chi\alpha^2}{1 + \Psi + 2\chi\alpha^2} \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) $\tau_{\alpha}^* = B\tau_{\alpha}^R$, $\tau_{\alpha}^E = E\tau_{\alpha}^R$, τ_{α}^R — времена релаксации Рауза, а τ — характерное время релаксации окружения макромолекулы.

Параметры $B \sim M^{2.4}$, $\chi \sim M^{-1}$ и $\Psi = \frac{E}{B} \sim M^0$ характеризуют релаксацион-

ное взаимодействие макромолекулы со средой [7]. M — ММ полимера. В самосогласованном варианте ($\Psi \geq 20$, $\chi \sim 10^{-2} - 10^{-1}$) времена релаксации τ_{α}^B автоматически сводятся к времени релаксации окружения макромолекулы

$$\tau = 2B\tau_{\alpha}^R \chi \sim M^{3.4}$$

При этом второй набор времен релаксации имеет «раузоподобный» вид

$$\tau_{\alpha} = \tau_1/\alpha^2$$

с максимальным временем релаксации $\tau_1 = \Psi B\tau_{\alpha}^R \sim M^{4.4}$. Из уравнений (1), (2) следует, что в области времен (частот), где доминируют медленные релаксационные процессы τ_{α}^B , ответственные за выход на плато модуля упругости, имеем для монодисперсных полимеров простое реологическое уравнение

$$\sigma_{ik} + p\delta_{ik} = nT \sum_{\alpha=1}^N \sigma_{ik}^{\alpha}; \quad \tau_{\alpha}^B \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{\alpha} + \sigma_{ik}^{\alpha} = 2\tau_{\alpha} \cdot \gamma_{ik} \quad (3)$$

Это релаксационное реологическое уравнение эквивалентно следующему интегральному уравнению:

$$\sigma_{ik} + p\delta_{ik} = 2 \int_{-\infty}^t G(t-s) \Gamma_{ik}(t, s) ds \quad (4)$$

Здесь $G(t)$ — релаксационный модуль, определяемый в виде

$$G(t) = nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_{\alpha}^*}{\tau_{\alpha}^B} e^{-t/\tau_{\alpha}^B}$$

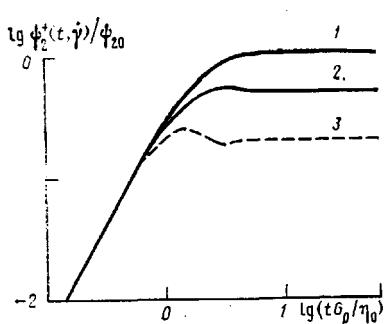


Рис. 1

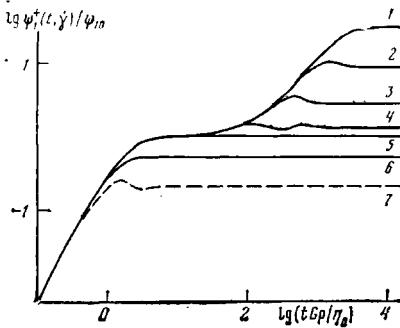


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости вязкости от времени при безразмерных скоростях сдвига $\dot{\gamma}t=0$ (1), 1 (2), 2 (3). $\Psi=20$; $\chi=0,01$

Рис. 2. Зависимости коэффициента первой разности нормальных напряжений от времени при значениях скорости сдвига $\dot{\gamma}t=0$ (1), $2 \cdot 10^{-3}$ (2), $6 \cdot 10^{-3}$ (3), $2 \cdot 10^{-2}$ (4), 10^{-1} (5), 1 (6), 2 (7). $\Psi=20$; $\chi=0,01$

Коротационный тензор скоростей деформации $\Gamma_{ik}(t, s)$ имеет вид

$$\Gamma_{ik}(t, s) = E_{ie}(t, s) E_{kn}(t, s) \gamma_{en}(s)$$

Матрицант $E_{ik}(t, s)$ является решением матричного уравнения

$$\frac{d}{dt} E_{ik}(t, s) = \omega_{ie}(t) E_{ek}(t, s), \quad E_{ik}(t, t) \sigma_{ik},$$

где $\omega_{ik} = (v_{ik} - v_{ki})/2$ — тензор вихря. Важной особенностью интегрального реологического уравнения (4) является его факторизуемость относительно времени и нелинейной меры деформации. Оно, как и реологическое уравнение Доя — Эдвардса, полученное на основе модели рептаций [9], относится к классу квазилинейных интегральных реологических уравнений состояния, которые отличаются характером нелинейной меры деформации. Отметим, что для ряда историй (видов) деформирования мера деформации Доя — Эдвардса $Q_{ik}(t, s)$ близка к коротационной мере деформации $\Gamma_{ik}(t, s)$ [10].

Развитие сдвигового течения. Одним из примеров переходного течения является установление сдвигового течения. Кинематика этого переходного течения имеет вид

$$\gamma(t) = \frac{\dot{\gamma}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} H(t),$$

где $H(t)$ — единичная ступенчатая функция, а $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига. Материальные функции определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \eta^+(t, \dot{\gamma}) &= \sigma_{12}(t)/\dot{\gamma} \\ \Psi_1^+(t, \dot{\gamma}) &= (\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t))/\dot{\gamma}^2 \\ \Psi_2^+(t, \dot{\gamma}) &= (\sigma_{22}(t) - \sigma_{33}(t))/\dot{\gamma}^2 \end{aligned}$$

Они являются функциями времени и параметрически зависят от скорости сдвига. При этом имеются следующие соотношения:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \eta^+(t, \dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma})$$

$$\lim \Psi_1^+(t, \dot{\gamma}) = \Psi_1(\dot{\gamma})$$

$$\lim \Psi_2^+(t, \dot{\gamma}) = \Psi_2(\dot{\gamma})$$

Реологическое уравнение состояния (1) в самосогласованном вариан-

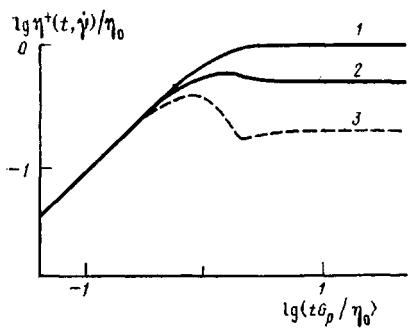


Рис. 3

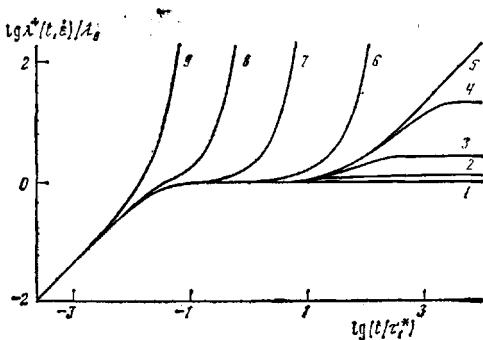


Рис. 4

Рис. 3. Временная зависимость коэффициента второй разности нормальных напряжений для $\gamma\tau=0$ (1), 1 (2), 2 (3). $\Psi=20$; $\chi=0,01$

Рис. 4. Временная зависимость вязкости при одноосном растяжении для скоростей удлинения $\dot{\epsilon}t_0^*=0$ (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,49 (4), 0,5 (5), 1 (6), 10 (7), 10^2 (8), 10^3 (9). $\Psi=20$; $\chi=0,01$.

те приводит к следующим выражениям для переходной вязкости:

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + (\dot{\gamma}\tau)^2} [1 - (\cos \dot{\gamma}t - \tau \dot{\gamma} \sin \dot{\gamma}t) e^{-t/\tau}], \quad (5)$$

переходного коэффициента первой разности нормальных напряжений

$$\begin{aligned} \Psi_1^+(t, \dot{\gamma}) &= \frac{2\tau\eta_0}{1 + (\dot{\gamma}\tau)^2} \left[1 - \left(\cos \dot{\gamma}t + \frac{1}{\tau\dot{\gamma}} \sin \dot{\gamma}t \right) e^{-t/\tau} \right] + \\ &+ 2nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_\alpha^{*2}}{1 + (\dot{\gamma}\tau_\alpha)^2} \left[1 - \left(\cos \dot{\gamma}t + \frac{1}{\tau_\alpha\dot{\gamma}} \sin \dot{\gamma}t \right) e^{-t/\tau_\alpha} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

и переходного коэффициента второй разности нормальных напряжений

$$\Psi_2^+(t, \dot{\gamma}) = \frac{\Psi_{20}}{1 + (\dot{\gamma}\tau)^2} \left[1 - \left(\cos \dot{\gamma}t + \frac{1}{\tau\dot{\gamma}} \sin \dot{\gamma}t \right) e^{-t/\tau} \right] \quad (7)$$

Безразмерные коэффициенты роста напряжений, вычисленные по уравнениям (5)–(7), представлены на рис. 1–3. При низких скоростях сдвига наблюдается монотонное приближение $\eta^+(t, \dot{\gamma})$ и $\Psi_2^+(t, \dot{\gamma})$ к стационарным значениям $\eta_0 = G_p\tau$ и $\Psi_{20} = -\eta_0\tau$. Если скорости сдвига достаточно велики, то на зависимостях $\eta^+(t, \dot{\gamma})$, $\Psi_1^+(t, \dot{\gamma})$ и $\Psi_2^+(t, \dot{\gamma})$ перед выходом на стационарные значения $\eta(\dot{\gamma})$, $\Psi_1(\dot{\gamma})$ и $\Psi_2(\dot{\gamma})$ появляются максимумы. Время достижения максимума t_m обратно пропорционально скорости сдвига и не зависит от времен релаксации системы. Согласно уравнению (5), максимум $\eta^+(t, \dot{\gamma})$ достигается при следующем значении деформации:

$$\dot{\gamma}t_m = \pi/2$$

Из уравнений (6) и (7) следует, что максимумы $\Psi_1^+(t, \dot{\gamma})$ и $\Psi_2^+(t, \dot{\gamma})$ достигаются при

$$\dot{\gamma}t_m = \pi$$

Более высокие скорости сдвига сдвигают максимум в сторону коротких времен. Максимумы нормальных напряжений достигаются позже, чем максимум напряжений сдвига. На относительную величину максимума существенно влияет скорость деформации. С ее увеличением максимум возрастает. Анализ теоретических кривых показывает, что в области устойчивого течения монодисперсных полимеров относительные величины максимумов $\eta^+(t, \dot{\gamma})$, $\Psi_1^+(t, \dot{\gamma})$ и $\Psi_2^+(t, \dot{\gamma})$ как функций времени незначительны. Это согласуется с экспериментальными результатами для полимеров с узким ММР [11]. Штриховые кривые соответствуют области неустойчивого течения $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$. Здесь наблюдаются колебания напряжений.

Явление всплеска напряжений, наблюдаемое при возбуждении сдвигового течения, имеет релаксационную природу. В основном оно определяется временем релаксации τ , которое связано с начальной вязкостью системы. Супермедленные релаксационные процессы τ_α проявляются только при установлении первой разности нормальных напряжений в области малых скоростей сдвига. На начальной стадии расплав полимера деформируется как твердое тело. Поведение переходных материальных функций при малых временах определяется следующими зависимостями:

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}) = G_p t; \quad \Psi_1^+(t, \dot{\gamma}) = 2G_p t^2; \quad \Psi_2^+(t, \dot{\gamma}) = -G_p t^2.$$

При этом рост напряжений на начальной стадии деформирования не зависит от ММ полимера и подчиняется законам нелинейной упругости

$$\sigma_{12}^+(t, \dot{\gamma}) = G_p \dot{\gamma}; \quad \sigma_1^+(t, \dot{\gamma}) = 2G_p \dot{\gamma}^2; \quad \sigma_2^+(t, \dot{\gamma}) = -G_p \dot{\gamma}^2,$$

где $\dot{\gamma} = \dot{\gamma} t$ — полная деформация. По мере увеличения времени деформирования в движении макромолекул определяющую роль начинают играть крупномасштабные движения, ответственные за медленные релаксационные процессы, и вследствие этого происходит развитие течения.

Развитие одноосного течения растяжения. Кинематика этого переходного течения описывается следующими кинематическими тензорами

$$\gamma(t) = \dot{\varepsilon} H(t) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}, \quad \omega = 0,$$

где $\dot{\varepsilon}$ — скорость удлинения. Реологическое поведение расплава при однородном одноосном растяжении характеризуется переходной продольной вязкостью

$$\lambda^+(t, \dot{\varepsilon}) = (\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t)) / \dot{\varepsilon}.$$

Реологическое уравнение состояния (1) приводит к следующему выражению для переходной продольной вязкости:

$$\lambda^+(t, \dot{\varepsilon}) = nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_\alpha}{\tau_\alpha} \left[\frac{3\tau_\alpha^4 \tau_\alpha^3}{\tau_\alpha} - (\tau_\alpha^3 e^{-t/\tau_\alpha^3} + 2\tau_\alpha^4 e^{-t/\tau_\alpha^4}) + \right. \\ \left. + \frac{\tau_\alpha^B}{\tau} \left(\frac{\tau_\alpha^4 \tau_\alpha^2}{\tau_\alpha^4 - \tau_\alpha^2} (e^{-t/\tau_\alpha^4} - e^{-t/\tau_\alpha^2}) + \frac{\tau_\alpha^3 \tau_\alpha^4}{\tau_\alpha^3 - \tau_\alpha^4} (e^{-t/\tau_\alpha^3} - e^{-t/\tau_\alpha^4}) \right) \right],$$

где введены следующие обозначения для времен релаксации:

$$\tau_\alpha^1 = \tau_\alpha / (1 - 2\tau_\alpha^* \dot{\varepsilon}), \quad \tau_\alpha^2 = \tau_\alpha^B / (1 - \tau_\alpha^B \tau_\alpha^* \dot{\varepsilon} / \tau_\alpha), \\ \tau_\alpha^3 = \tau_\alpha / (1 + \tau_\alpha^* \dot{\varepsilon}), \quad \tau_\alpha^4 = \tau_\alpha^B / (1 + \tau_\alpha^B \tau_\alpha^* \dot{\varepsilon} / 4\tau_\alpha)$$

(9)

В пределе малых скоростей удлинения $\dot{\varepsilon} \rightarrow 0$ для переходной продольной вязкости имеем выражение $\lambda^+(t) = \lim_{\dot{\varepsilon} \rightarrow 0} \lambda^+(t, \dot{\varepsilon})$, которое соответствует области линейной вязкоупругости

$$\lambda^+(t) = 3nT \sum_{\alpha=1}^N \tau_\alpha \left[1 - e^{-t/\tau_\alpha} + \frac{\tau_\alpha^B}{\tau} \frac{\tau_\alpha^B}{\tau_\alpha - \tau_\alpha^B} (e^{-t/\tau_\alpha} - e^{-t/\tau_\alpha^B}) \right] \quad (10)$$

В самосогласованном варианте теории уравнение (10) принимает вид

$$\lambda^+(t) = 3\eta_0 (1 - e^{-t/\tau})$$

На рис. 4, 5 представлены результаты расчетов продольной вязкости как функции времени, выполненных по формуле (8) при различных значениях $\dot{\varepsilon}$ и параметров теории. В области линейного поведения расплава вязкость $\eta^+(t)$ монотонно растет вплоть до достижения стационарного значения $\lambda_0 = 3\eta_0$. В линейной области выход на стационарное течение определяется релаксационными процессами с характерным временем ре-

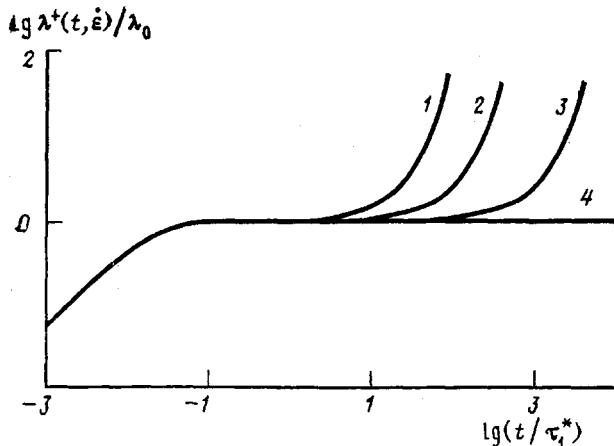


Рис. 5

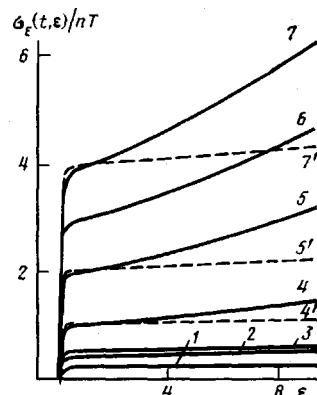


Рис. 6

Рис. 5. Переходная продольная вязкость при значениях $\Psi=1$ (1), 10^2 (2), 10^3 (3), $\gg 1$ (4) для $\chi=0,01$ и $\dot{\epsilon}\tau_1^*=1$

Рис. 6. Зависимость напряжение – деформация при скоростях растяжения $\dot{\epsilon}\tau_1^*=0,2$ (1), 0,4 (2), 0,5 (3), 1 (4), 2 (5), 3 (6), 4 (7) для $\Psi=20$ и $\chi=0,01$, а также 1 (4), 2 (5), 4 (7) для $\Psi=100$ и $\chi=0,01$

лаксации $\tau \sim M^{3,4}$. Наглядно это проявляется в очень резком выходе на стационарное значение λ_0 , что следует ожидать для идеально монодисперсных полимеров. Заметим, что по продолжительности выхода продольной вязкости $\lambda^+(t)$ на стационарное значение можно судить о полидисперсности полимера. Полимеры с широким ММР выходят на стационарное течение медленнее. Поэтому в начале растяжения в полидисперсном полимере напряжения меньше, чем в случае полимера с узким ММР. Временные зависимости продольной вязкости $\lambda^+(t, \dot{\epsilon})$ при различных $\dot{\epsilon}$ совпадают вплоть до начала отклонения от зависимости $\lambda^+(t)$, которое определяется временами релаксации τ_α и зависит от значения $\dot{\epsilon}$.

Для значений $\dot{\epsilon}\tau_1^*$, меньших или больших 0,5, наблюдаются два различных типа поведения $\lambda^+(t, \dot{\epsilon})$. Стационарное течение существует лишь при $\dot{\epsilon}\tau_1^* < 0,5$. В этом случае вязкость возрастает от нулевого значения при $t=0$ до стационарного значения $\lambda(\dot{\epsilon})$

$$\lambda(\dot{\epsilon}) = 3nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_\alpha^*}{(1+\tau_\alpha^*\dot{\epsilon})(1-2\tau_\alpha^*\dot{\epsilon})} \quad (11)$$

При скоростях растяжения $\dot{\epsilon}\tau_1^* < 0,5$ выход на стационарное значение $\lambda(\dot{\epsilon})$ осуществляется при временах, значительно превосходящих время релаксации $\tau \sim M^{3,4}$. В этой области скоростей растяжения он определяется релаксационными процессами с характерным временем релаксации $\tau_\alpha \sim M^{4,4}$. При $\dot{\epsilon}\tau_1^* > 0,5$ стационарного режима однородного растяжения не существует. Это не означает, что расплав полимера не может быть подвергнут растяжению со скоростью $\dot{\epsilon}\tau_1^* > 0,5$. Но в этом случае вязкость не достигает предельного значения. Она неограниченно растет со временем. Однако в любом реальном эксперименте по растяжению не следует ожидать бесконечных значений вязкости. Длительность любого течения растяжения всегда ограничена, поскольку достаточно быстро образец разрушается. Чем больше $\dot{\epsilon}$, тем короче допустимая длительность эксперимента.

В области больших скоростей удлинения практический интерес представляет только характер роста продольной вязкости на стадии переходного процесса. Рост вязкости на начальной стадии растяжения не зависит от ММ полимера и скорости удлинения. Он определяется значением модуля упругости на плато G_p

$$\lambda^+(t, \dot{\epsilon}) = 3G_p t$$

В области больших скоростей удлинения отклонение $\lambda^+(t, \dot{\epsilon})$ от зависимости $\lambda^+(t)$ определяется временами релаксации $\tau_\alpha \gg t$. Для полимеров с узким ММР (квазимонодисперсных) это отклонение познанчительно и в первом приближении им можно пренебречь [12]. Характер изменения продольной вязкости вплоть до начала отклонения от зависимости $\lambda^+(t)$ определяется простым реологическим уравнением состояния (3). При этом продольная вязкость вплоть до разрушения образца практически остается постоянной и равной λ_0 . Отметим, что в области скоростей растяжения, отвечающей нелинейным режимам, постоянные значения продольной вязкости λ_0 следует рассматривать как квазистационарные значения. В этой области истинный режим стационарного течения не достигается, и растяжение завершается разрывом полимера практически сразу же после отклонения от $\lambda^+(t)$.

На рис. 6 представлены кривые напряжение – деформация при различных скоростях удлинения. При малых скоростях уже в самом начале растяжения напряжение достигает практически постоянной величины, что характерно для полимеров с узким ММР [13]. При больших скоростях удлинения напряжение не достигает постоянного значения, а растет со временем вплоть до разрыва образца. Темп возрастания напряжения зависит от скорости растяжения. В этой области скоростей удлинения кривые напряжение – деформация имеют S-образную форму, т. е. расплав полимера ведет себя подобно сшитому каучуку [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu T. Y., Mead D. W., Soong D. S., Williams M. C. // Rheol. Acta. 1983. V. 22. № 1. P. 81.
2. Freeman S. M., Weissenberg K. // Nature. 1948. V. 161. № 1. P. 324.
3. Pollett W. R. O. // Brit. J. Appl. Phys. 1955. V. 6. № 2. P. 199.
4. Виноградов Г. В., Белкин И. М., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. № 2. С. 369.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. № 6. С. 1421.
6. Трапезников А. А., Пылаева А. Т. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1295.
7. Волков В. С. // Междунар. конф. по каучуку и резине: Препринт № А67. М., 1984.
8. Volkov V. S., Vinogradov G. V. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1985. V. 18. № 2. P. 163.
9. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1818.
10. Larson R. G. // J. Rheol. 1983. V. 27. № 5. P. 475.
11. Maxwell B. // 181 Meet. Amer. Chem. Soc. Washington, 1983. P. 149.
12. Виноградов Г. В., Древаль В. Е., Борисенкова Е. К., Яновский Ю. Г., Волков В. С. // Новое в реологии полимеров/Под ред. Виноградова Г. В. Вып. 1. М., 1982. С. 13.
13. Au-Yeung V. S., Macosko C. W., Raju V. R. // J. Rheol. 1981. V. 25. № 4. P. 445.
14. Treloar L. R. G. Physics of Rubber Elasticity. 3rd ed. Oxford, 1975.

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

Поступила в редакцию
25.VI.1986

RELAXATIONAL DYNAMICS OF MACROMOLECULES AND TRANSITIONAL FLOWS OF LINEAR POLYMERS

Volkov V.S., Vinogradov G.V.

Summary

The features of the rheological behaviour of concentrated solutions and melts of linear flexible polymers in transitional shear and uniaxial stretching flows are discussed from the view-point of nonlinear relaxational equations of macromolecules dynamics. The manifestation of slow and superslow relaxational processes related with large-scale motions of macromolecules has been studied. The theoretical predictions coincide with experimental data. The proposed rheological model describes known and predicts new features of the transition of these polymer media to stationary flow.