

УДК 541.64:539.199

**РЕЛАКСАЦИОННАЯ ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ  
И ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ****Волков В. С., Виноградов Г. В.**

Теоретически исследованы реологические свойства концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров в осциллирующем и стационарном сдвиговых течениях и особенно супермедленные релаксационные процессы, связанные с движениями макромолекул, имеющими характерный масштаб, существенно больший, чем расстояние между зацеплениями. Показано, что имеет место самосогласование времен релаксации в области линейной и нелинейной вязкоупругости.

Наиболее существенным отличительным свойством концентрированных растворов и расплавов полимеров является их вязкоупругость. Объяснение этого свойства обычно осуществляется в рамках сеточной концепции [1], согласно которой взаимодействие макромолекул полимера локализовано в отдельных, довольно редко расположенных точках — узлах сетки зацеплений. Различие между собой существующих сеточных теорий полимеров [2—5] состоит по существу в способе описания кинетики точек зацеплений. Ряд обстоятельств заставляет подходить к концепции зацеплений с большой осторожностью [6, 7].

Существует другой подход к проблеме, который не прибегает к понятию зацеплений. Он основывается на анализе динамики отдельных макромолекул в среде себе подобных. При этом реальное окружение макромолекул заменяется некоторой усредненной сплошной средой. В этом подходе основной задачей является установление характера этой среды. Особый интерес представляет моделирование макромолекул окружения релаксирующей (вязкоупругой) средой [8—10]. При этом важно, чтобы при рассмотрении нелинейных вязкоупругих свойств выполнялось фундаментальное требование инвариантности вязкоупругих сил сопротивления движению элементов макромолекул относительно системы отсчета, с тем чтобы они не зависели от условий, которые выбираются для описания движения. Инвариантное введение микровязкоупругости осуществлено в работах [11—13]. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что релаксационный механизм взаимодействия макромолекул со своим окружением оказывается определяющим для концентрированных растворов и расплавов гибкоцепных ВМС.

**Релаксационная динамика макромолекулы и реологическое уравнение состояния.** Вязкоупругость концентрированных растворов и расплавов полимеров определяется динамикой отдельных макромолекул. Особенность этих полимерных систем состоит в том, что в процессе согласованного движения ансамбля взаимодействующих между собой макромолекул их окружение непрерывно меняется. Поэтому можно высказать предположение о том, что отдельные макромолекулы полимера движутся в релаксирующей среде. Согласно этой точке зрения, крупномасштабные движения макромолекулы, моделируемой линейной цепочкой  $N+1$  упруго-связанных броуновских частиц, в среде себе подобных описываются релаксационными стохастическими уравнениями [14, 15]

$$\frac{d}{dt} r_i^\alpha = u_i^\alpha$$

$$m \frac{d}{dt} u_i^\alpha = F_i^{1\alpha} + F_i^{2\alpha} + K_i^\alpha + \Phi_i^\alpha, \quad \alpha = [0, N] \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \tau \frac{D}{Dt} F_i^{1\alpha} + F_i^{2\alpha} &= -\zeta B (u_i^\alpha - v_{ie} r_e^\alpha) \\ \tau \frac{D}{Dt} F_i^{2\alpha} + F_i^{1\alpha} &= -\zeta E (u_i^\alpha - \omega_{ie} r_e^\alpha) \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $r^\alpha$  и  $u^\alpha$  – соответственно радиус-вектор и скорость  $\alpha$ -й броуновской частицы цепочки;  $m$  – ее масса. Силы  $F^{1\alpha}$  и  $F^{2\alpha}$ , учитывающие координацию крупномасштабных движений избранной макромолекулы с ее соседями, удовлетворяют релаксационным уравнениям (2). Они описывают вязкоупругие сопротивления, которые встречает макромолекула со стороны окружения соответственно при поступательном движении и крупномасштабном изменении своей формы (деформации).

Масштаб всех движений определяется мономерным коэффициентом требования  $\zeta$ . Безразмерные параметры  $B$  и  $E$  характеризуют интенсивность релаксационного взаимодействия макромолекулы со средой;  $\tau$  – характерное время релаксации окружения; величины  $B$ ,  $E$  и  $\tau$  зависят от ММ полимера и его микроструктуры:  $D F_i^\alpha / D t = d F_i^\alpha / d t - \omega_{ie} F_e^\alpha$  – векторная яуманновская производная, обеспечивающая инвариантность сил относительно системы отсчета; величины  $v_{ie}$  и  $\omega_{ie}$  – соответственно градиент скорости и тензор вихря. На частицы модельной цепочки действуют также внутримолекулярные энтропийные силы  $K_i^\alpha = -\partial A_{\alpha\gamma} / \partial r_i^\gamma$  с силовой матрицей Рауза  $A$  и случайные силы  $\Phi^\alpha$ , обусловленные тепловым движением в окружающей среде.

На основе релаксационных уравнений динамики макромолекул (1), (2) развита теория вязкоупругости линейных монодисперсных полимеров [14, 15]. Она приводит к следующему реологическому уравнению состояния концентрированных растворов и расплавов полимеров:

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p \delta_{ik} &= n T \sum_{\alpha=1}^N (\sigma_{ik}^{1\alpha} + \sigma_{ik}^{2\alpha}) \\ \tau_\alpha \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{1\alpha} - \tau_\alpha^* (\gamma_{ie} \sigma_{ek}^{1\alpha} + \gamma_{ke} \sigma_{ei}^{1\alpha}) + \sigma_{ik}^{1\alpha} &= 2 \tau_\alpha^* \gamma_{ik} \\ \tau_\alpha^B \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{2\alpha} - \tau_\alpha^B \frac{\tau_\alpha^*}{2 \tau_\alpha} (\gamma_{ie} \sigma_{ek}^{2\alpha} + \gamma_{ke} \sigma_{ei}^{2\alpha}) + \sigma_{ik}^{2\alpha} &= \tau_\alpha^B \frac{\tau_\alpha^E}{\tau} \frac{D \sigma_{ik}^{1\alpha}}{Dt} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\sigma_{ik}$  – тензор напряжений;  $n$  – количество макромолекул в единице объема;  $T$  – температура в энергетических единицах;  $D \sigma_{ik}^{\alpha\alpha} / D t = d \sigma_{ik}^{\alpha\alpha} / d t - \omega_{ie} \sigma_{ek}^{\alpha\alpha} - \omega_{ke} \sigma_{ei}^{\alpha\alpha}$  – тензорная яуманновская производная;  $\gamma_{ik}$  – тензор скоростей деформации. Кинетика безразмерных парциальных тензоров напряжений  $\sigma_{ik}^{1\alpha}$  и  $\sigma_{ik}^{2\alpha}$  описывается взаимосвязанными релаксационными уравнениями.  $\tau_\alpha^* = B \tau_\alpha^R$ ,  $\tau_\alpha^E = E \tau_\alpha^R$ , где  $\tau_\alpha^R = \tau_1 / \alpha^2$  – времена релаксации Каргина – Слонимского – Рауза.

**Времена релаксации и динамический модуль.** Теория релаксационного взаимодействия предсказывает наличие в монодисперсных полимерах двух наборов больших времен релаксации. В самосогласованном варианте теории первый  $\tau_\alpha^B$  сводится к времени релаксации окружения макромолекул

$$\tau = 2B \chi \tau_1^R \sim M^{3/4}$$

Наглядно это проявляется (рис. 1) в очень резком выходе на плато частотной зависимости модуля упругости  $G'(\omega)$  для идеально монодисперсных полимеров. При этом второй набор времен релаксации имеет разноподобный вид

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

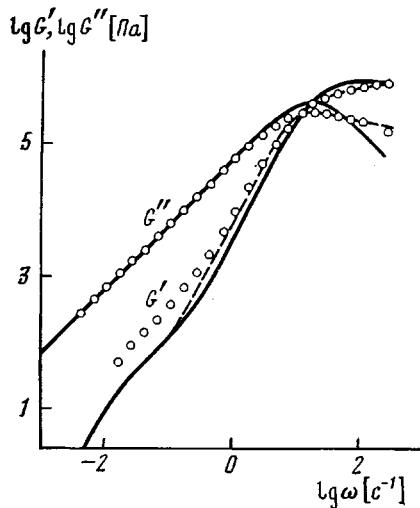


Рис. 1

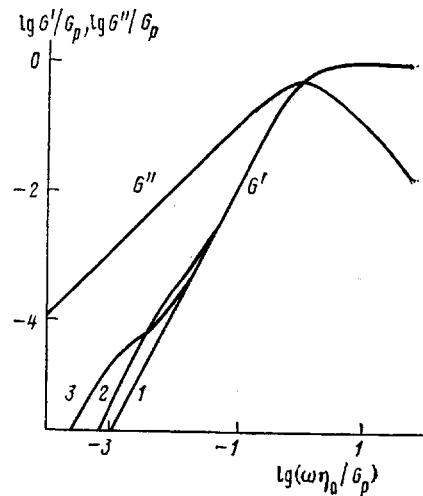


Рис. 2

Рис. 1. Теоретические (сплошные линии) и экспериментальные частотные зависимости компонент динамического модуля гидрогенизированного (точки) и обычного (штриховые линии) полибутадиена с узким ММР и  $M=2,1 \cdot 10^5$  при  $130^\circ$  [16]. Теоретические кривые вычислены при значениях  $\chi=0,012$ ,  $\tau_1=25$  и  $\Psi=20$

Рис. 2. Приведенные компоненты динамического модуля: 1 —  $\psi \gg 1$ ; 2, 3 —  $\psi=20$ ,  $\chi=0,1$  (2) и  $0,01$  (3)

с максимальным временем релаксации  $\tau_i=\Psi B \tau_i^R \sim M^{1/4}$ , где  $\Psi=E/B \sim M^0$ .

Супермедленные релаксационные процессы проявляются в виде релаксационного перехода на частотной зависимости модуля упругости  $G'(\omega)$  в области низких частот, предшествующих появлению плато. Модуль потерь их не чувствует. Медленные релаксационные процессы, ответственные за выход на плато модуля упругости  $G'(\omega)$ , связаны с движениями макромолекул, которые имеют характерный масштаб порядка так называемого расстояния между зацеплениями. Супермедленные релаксационные процессы связаны с движениями макромолекул, имеющими характерный масштаб, существенно больший, чем расстояние между зацеплениями. Имеются экспериментальные данные [16, 17], указывающие на существование таких очень медленных релаксационных процессов в полимерах с высокой ММ. Начало связанных с ними релаксационного перехода на зависимости  $G'(\omega)$  определяется микроструктурой полимерной цепи [16]. Это утверждение продемонстрировано на рис. 1, где сопоставлены компоненты динамического модуля для типичного гидрогенизированного полибутадиена и обычного полибутадиена, имеющих одинаково узкое ММР, с предсказаниями теории релаксационного взаимодействия.

На рис. 2 представлены приведенные характеристики для области линейной вязкоупругости. Наиболее чувствительным индикатором всех форм молекулярной подвижности в полимерах является модуль упругости  $G'(\omega)$ . Согласно теории, приведение в области плато и прилегающей к нему конечной зоне может быть достигнуто при нормировании модулей упругости и потерь по значению модуля упругости на плато  $G_p$ , а частоты — нормированием по значению времени релаксации  $\tau=\eta_0/G_p$  ( $\eta_0$  — начальная вязкость). Теория приводит к следующим важным соотношениям:

$$\omega_m = 1/\tau, \quad G_p = 2G_m, \quad G' = G'' \quad \text{при} \quad \omega = \omega_m,$$

где  $\omega_m$  — частота, при которой наблюдается максимум модуля потерь  $G''$ . Указанное выше приведение хорошо согласуется с экспериментальными данными [18, 19]. Этой нормировкой, однако, не удается достичь приведения в той области частот, где проявляются супермедленные релаксационные процессы. Можно полагать, что каждая релаксационная область имеет свой способ приведения.

**Стационарное сдвиговое течение.** Реологическое поведение в простом сдвиговом течении полностью определяется тремя вискозиметрическими функциями:  $\eta = \sigma_{12}/\dot{\gamma}$ ,  $\Psi_1 = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/\dot{\gamma}^2$ ,  $\Psi_2 = (\sigma_{22} - \sigma_{33})/\dot{\gamma}^2$ , где  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига. Реологическое уравнение (3) приводит к следующим выражениям для нелинейной вязкости:

$$\frac{\eta}{nT} = \sum_{\alpha=1}^N \tau_{\alpha} \cdot \left[ \left( 1 - \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}^B(\tau_{\alpha} + \tau_{\alpha}^B)}{\tau_{\alpha}'^2 - \tau_{\alpha}''^2} \right) \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^2 \tau_{\alpha}'^2} + \right. \\ \left. + \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}^B(\tau_{\alpha} + \tau_{\alpha}^B)}{\tau_{\alpha}'^2 - \tau_{\alpha}''^2} \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^2 \tau_{\alpha}''^2} \right] \quad (4)$$

коэффициента первой разности нормальных напряжений

$$\frac{\Psi_1}{nT} = 2 \sum_{\alpha=1}^N \tau_{\alpha} \cdot \tau_{\alpha}^B \left[ \left( \frac{\tau_{\alpha}}{\tau_{\alpha}^B} - \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} - \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}^B(\tau_{\alpha} + \tau_{\alpha}^B)}{\tau_{\alpha}'^2 - \tau_{\alpha}''^2} \right) \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^2 \tau_{\alpha}'^2} + \right. \\ \left. + \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}^B(\tau_{\alpha} + \tau_{\alpha}^B)}{\tau_{\alpha}'^2 - \tau_{\alpha}''^2} \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^2 \tau_{\alpha}''^2} \right] \quad (5)$$

и коэффициента второй разности нормальных напряжений

$$\frac{\Psi_2}{nT} = - \sum_{\alpha=1}^N \tau_{\alpha} \cdot \tau_{\alpha}^B \left( 1 - \frac{\tau_{\alpha}^*}{2\tau_{\alpha}} \right) \left[ \left( 1 - \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}^B(\tau_{\alpha} + \tau_{\alpha}^B)}{\tau_{\alpha}'^2 - \tau_{\alpha}''^2} \right) \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^2 \tau_{\alpha}'^2} + \right. \\ \left. + \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}^B(\tau_{\alpha} + \tau_{\alpha}^B)}{\tau_{\alpha}'^2 - \tau_{\alpha}''^2} \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^2 \tau_{\alpha}''^2} \right] \quad (6)$$

Здесь введены следующие обозначения для времен релаксации  $\tau_{\alpha}'$  и  $\tau_{\alpha}''$ , определяющих характер зависимости вискозиметрических функций от скорости сдвига

$$\tau_{\alpha}'^2 = \tau_{\alpha}^{-2} \left( 1 - \frac{\tau_{\alpha}^{*2}}{\tau_{\alpha}^2} \right), \quad \tau_{\alpha}''^2 = \tau_{\alpha}^{-2} \left( 1 - \frac{\tau_{\alpha}^{*2}}{4\tau_{\alpha}^2} \right) \quad (7)$$

При малых значениях  $\chi \approx 10^{-2} - 10^{-1}$  и больших значениях  $\Psi \geq 20$ , характерных для полимеров с высокой ММ, имеет место самосогласование времен релаксации в области нелинейной вязкоупругости  $\tau_{\alpha}' = \tau_{\alpha}$ ,  $\tau_{\alpha}'' = \tau_{\alpha}^B = \tau$ . В этом случае

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + (\dot{\gamma}\tau)^2}, \quad \frac{\Psi_2}{\Psi_{20}} = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad \frac{\Psi_1}{\Psi_{10}} = \frac{\eta}{\eta_0} + \frac{nT}{\eta_0 \tau} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_{\alpha}^*}{1 + (\dot{\gamma}\tau_{\alpha})^2} \quad (8)$$

Вискозиметрические функции представлены на рис. 3 и 4. При малых скоростях сдвига вязкость имеет постоянное значение  $\eta_0 = \frac{\pi^2}{6} nTB\tau_1^R$ . Затем в весьма узком диапазоне скоростей сдвига наблюдается слабовыраженная аномалия вязкости. Это типично для всех линейных полимеров с узким ММР. В первом приближении можно принять, что вязкость этих полимеров не зависит от скорости сдвига [20]. Эффект аномалии вязкости обусловлен релаксационными свойствами системы. Отклонение  $\eta(\dot{\gamma})$  от  $\eta_0$  определяется временем релаксации  $\tau \sim M^{3/4}$ , которое также ответственно за очень резкий выход на плато модуля упругости. Супермедленные релаксационные процессы в эффекте аномалии вязкости не проявляются.

Согласно рассматриваемой теории, существует универсальная зависимость безразмерной вязкости  $\eta/\eta_0$  от безразмерной скорости сдвига  $\dot{\gamma}\tau$ , где  $\tau = \eta_0/G_p$ , причем эта зависимость инвариантна по отношению к ММ, концентрации, температуре и химической структуре полимера. Следовательно, кривую течения любого монодисперсного полимера можно определить, зная две константы материала — начальную вязкость  $\eta_0$  и модуль упругости на плато  $G_p$ .

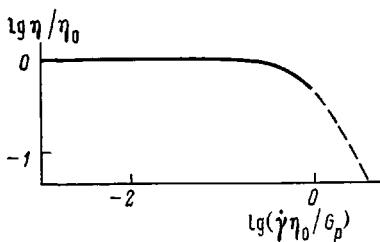


Рис. 3

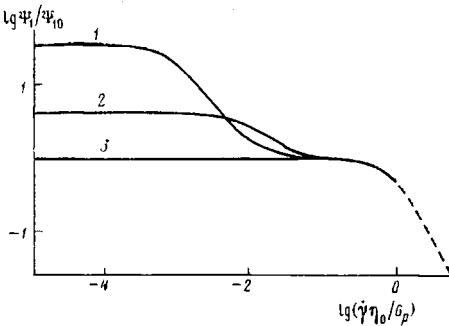


Рис. 4

Рис. 3. Универсальная зависимость приведенной вязкости от приведенной скорости сдвига. Штриховой линией отмечена область неустойчивого течения

Рис. 4. Зависимость безразмерного коэффициента первой разности нормальных напряжений от безразмерной скорости сдвига для  $\chi=0,01$  (1),  $0,1$  (2) и  $\Psi=20$ . Универсальная кривая 3 соответствует предельно большим значениям  $\Psi \gg 1$

Эффект нормальных напряжений также имеет релаксационную природу. Как и следовало ожидать, первая разность нормальных напряжений, подобно  $G'(\omega)$ , оказывается чувствительной к самым медленным релаксационным процессам  $\tau_\alpha$  в области малых скоростей сдвига. Затем она имеет две области, в которых наблюдается квадратичная зависимость от скорости сдвига. При этом в предельном случае малых скоростей сдвига  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  имеет постоянное значение  $\Psi_{10}^0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \Psi_1(\dot{\gamma})$ :

$$\Psi_{10}^0 = 2\eta_0\tau(1 + \pi^2/30\chi).$$

Отсюда следует, что  $\Psi_{10}^0 \sim M^{7,8}$ . Предельное значение  $\Psi_{10}^0$  может быть названо начальным коэффициентом нормальных напряжений. Прямое определение  $\Psi_{10}^0$  представляет собой сложную экспериментальную проблему, поскольку требует измерений весьма малых значений напряжений при малых скоростях сдвига.

Теория предсказывает следующее соотношение между  $\Psi_{10}^0$  и начальным коэффициентом модуля упругости  $G_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2}$ :  $\Psi_{10}^0 = 2G_0$  в соответствии с хорошо известной теорией жидкости второго порядка. Известные экспериментальные данные относятся ко второму постоянному значению коэффициента первой разности нормальных напряжений  $\Psi_{10}$ , наблюдаемому при малых скоростях сдвига. Согласно развиваемой теории,  $\Psi_{10} = 2G$ , где  $G$  – второй начальный коэффициент модуля упругости, равный  $\eta_0\tau \sim M^{6,8}$ . Отклонение зависимостей  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  от  $\Psi_{10}$  и  $\eta(\dot{\gamma})$  от  $\eta_0$  начинается при одной и той же скорости сдвига. Этот результат согласуется с экспериментальными данными [21, 22].

Вторая разность нормальных напряжений отрицательна. При малых скоростях сдвига ее коэффициент  $\Psi_2(\dot{\gamma})$  имеет постоянное значение  $\Psi_{20} = -\eta_0\tau = -\eta_0^2/G_p$ , так что  $\Psi_{20} \sim M^{6,8}$ . Отношение  $-\Psi_2/\Psi_1$  принимает постоянное значение при малых и больших скоростях сдвига (рис. 5). Имеются экспериментальные данные [23, 24], согласно которым наблюдается явно выраженная тенденция к «насыщению»  $-\Psi_2/\Psi_1$  при высоких скоростях сдвига. Экспериментально наблюдаемые значения отношения разностей нормальных напряжений для полибутадиена с узким ММР [24] растут по абсолютной величине с увеличением скорости сдвига, приближаясь к значению 0,5. Согласно развиваемой теории, верхнее предельное значение этого отношения равно 0,5 и не зависит от ММ полимера. Предельное значение этого отношения при малых скоростях сдвига обратно пропорционально ММ  $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} (-\Psi_2/\Psi_1) = 15\chi/(30\chi + \pi^2)$ . Отношение коэффициентов нор-

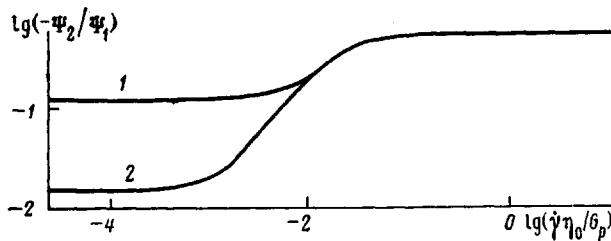


Рис. 5

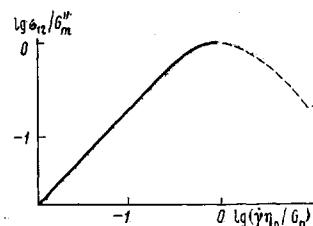


Рис. 6

Рис. 5. Отношение второй разности нормальных напряжений к первой как функция скорости сдвига для  $\chi=0,1$  (1); 0,01 (2) при  $\Psi=20$

Рис. 6. Приведенная кривая течения

мальных напряжений оказывается весьма чувствительным к супермедленным релаксационным процессам. Они проявляются в виде релаксационного перехода от одного предельного значения ко второму.

**Неустойчивость сдвигового течения.** Характер зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига показан на рис. 6. Приведенная кривая течения имеет максимум  $\sigma_c$ . Достижение критического значения напряжения сдвига  $\sigma_c = \eta_0/2t$  отвечает так называемому срыву потока, наблюдаемому при течении монодисперсных полимеров. Критическое напряжение сдвига, согласно рассматриваемой теории, численно равно модулю потерь в точке максимума  $\sigma_c = G_m''$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными [25, 26]. Отсюда следует, что  $\sigma_c$  не зависит от ММ и очень слабо зависит от температуры. Оно является важной характеристикой гомологических рядов полимеров и определяет предельные напряжения сдвига, при которых возможна реализация стационарного режима течения монодисперсных полимеров. Для известных линейных полимеров величины критических напряжений сдвига различаются в ~20 раз.

Скорость сдвига  $\dot{\gamma}_c$ , при которой достигается максимум на кривой течения, называется критической скоростью сдвига, а по величине она равна частоте  $\omega_m$ , при которой наблюдается максимум модуля потерь  $\dot{\gamma}_c = -G_p/\eta_0$ . Следовательно, критическая скорость обратно пропорциональна начальной вязкости и соответствующим образом зависит от ММ и температуры. Начало «срыва» лежит в области неньютоновского течения, которое существует в узком диапазоне скоростей сдвига. На рис. 3, 4 и 6 область неустойчивого течения отмечена штриховой линией. Критической скорости сдвига соответствует одинаковая степень уменьшения вязкости и коэффициентов нормальных напряжений  $\eta/\eta_0 = \Psi_1/\Psi_{10} = \Psi_2/\Psi_{20} = 0,5$ . Явление срыва имеет релаксационную природу. Оно — следствие проявления релаксационного процесса  $\tau \sim M^{3/4}$ , ответственного за очень резкий выход на плато модуля упругости монодисперсных полимеров [20].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Busse W. F. J. Phys. Chem. 1932. V. 36. № 11. P. 2862.
2. Graessley W. W. Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. P. 1.
3. Lodge A. S., Armstrong R. C., Wagner M. H., Winter H. H. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. № 7. P. 1349.
4. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1789.
5. Osaki K., Doi M. // Polymer Engng Rev. 1984. V. 4. № 1/2. P. 35.
6. Присс Л. С. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 5. С. 1026.
7. Flory P. J. // Polymer. 1979. V. 20. № 11. P. 1317.
8. Покровский В. Н., Волков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2700.
9. Волков В. С. // Математические методы для исследования полимеров/Под ред. Лиффиша И. М., Молчанова А. М. Пущино, 1982. С. 22.
10. Ronca G. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 1031.
11. Волков В. С., Виноградов Г. В. // Прикладная механика и реофизика/Под ред. Шульмана З. П. Минск, 1983. С. 16.
12. Volkov V. S., Vinogradov G. V. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1984. V. 15. № 1. P. 29.
13. Giesekus H. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1985. V. 17. № 3. P. 349.
14. Волков В. С. // Междунар. конф. по каучуку и резине. Москва, 1984. А67.
15. Volkov V. S., Vinogradov G. V. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1985. V. 18. № 2. P. 163.

16. Raju V. R., Rachapudy H., Graessley W. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 7. P. 1223.
17. Au-Yeung V. S., Macosko C. W., Raju V. R. // J. Rheol. 1981. V. 25. № 4. P. 445.
18. Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Малкин А. Я., Титкова Л. В., Баранчевева В. В., Сергеенков С. И., Борисенкова Е. К., Кацуевич Е. В., Волосевич В. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2403.
19. Marin G., Montfort J. P., Monge Ph. // Rheol. Acta. 1982. V. 21. № 4/5. P. 449.
20. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Междунар. конф. по каучуку и резине: Препринт С16. Москва, 1984.
21. Kotaka T., Kurata M., Tamura M. Rheol. Acta. 1962. V. 2. № 2. P. 179.
22. Menezes E. V., Graessley W. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 10. P. 1817.
23. Хан Ч. Д. Реология в процессах переработки. М., 1979. С. 368.
24. Якобсон Э. Э., Файтельсон Л. А. // Механика композит. материалов. 1985. № 2. С. 328.
25. Vinogradov G. V. // Polymer. 1977. V. 18. № 12. P. 1275.
26. Виноградов Г. В., Древаль В. Е., Борисенкова Е. К., Яновский Ю. Г., Волков В. С. // Новое в реологии полимеров. Вып. 1. / Под ред. Виноградова Г. В. М., 1982. С. 13.

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

Поступила в редакцию  
11.III.1986

### RELAXATIONAL DYNAMICS OF MACROMOLECULES AND VISCOELASTICITY OF LINEAR POLYMERS

Volkov V. S., Vinogradov G. V.

#### Summary

Rheological properties of concentrated solutions and melts of linear polymers in oscillating and stationary shear flows have been theoretically studied especially the superslow relaxational processes related with macromolecules motions of the characteristic scale essentially higher than the distance between entanglements. The selfconsistence of relaxation times in the region of linear and nonlinear viscoelasticity is shown.