

УДК 532.5:532.135

## О ДВИЖЕНИИ ПОЛИМЕРА, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕГОСЯ БОЛЬШИМ ВРЕМЕНЕМ РЕЛАКСАЦИИ И МАЛОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

БЕЛЛ А. Д., ЗАДВОРНЫХ В. Н., ПРОКУНИН А. Н.,  
СЫСОЕВ В. И.

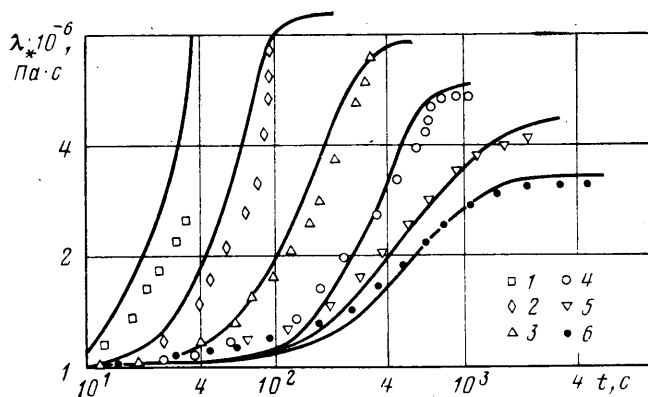
С помощью нелинейной модели упруговязкой полимерной среды описывается ряд экспериментальных факторов, в частности связанных с «твердением» среды при ее движении. Предполагается, что такое подавление течения связано с существованием в полимерной системе большого времени релаксации с малым весом, влияние которого на движение проявляется при некоторых видах нелинейного деформирования.

1. Обсудим ряд примеров твердения, наблюдаемых экспериментально, при одноосном однородном растяжении некоторых расплавов полимеров.

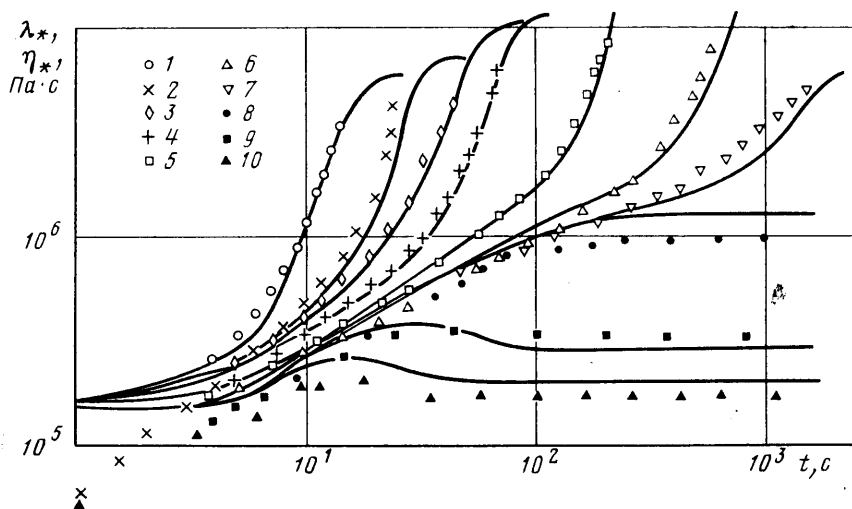
На фиг. 1–2 точками 1–7 изображены экспериментальные зависимости эффективной вязкости  $\lambda_* = \sigma/\dot{\epsilon}$  ( $\sigma$  — напряжение) от времени  $t$  при различных фиксированных скоростях деформации одноосного растяжения  $\kappa$  для расплавов промышленных (полидисперсных) полиизобутилена при 22° С [1] и полиэтилена низкой плотности при 125° С [2, 3]. Точкам 1–6 на фиг. 1 соответствуют  $\kappa = 10^{-1}$ ;  $3,84 \cdot 10^{-2}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-2}$ ;  $3,84 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,84 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>; точкам 1–7 на фиг. 2 соответствуют  $\kappa = 2 \cdot 10^{-1}$ ;  $10^{-1}$ ;  $5,65 \cdot 10^{-2}$ ;  $3,84 \cdot 10^{-2}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-2}$ ;  $3,84 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Точки 6 на фиг. 1 получены в линейной области поведения среды из опытов по растяжению и простому сдвигу, которые дают один и тот же результат ( $\sigma/\kappa = 3\sigma_{12}/\dot{\gamma}$ ,  $\sigma_{12}$  — касательное напряжение,  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига). Точки 8 на фиг. 2 получены лишь при простом сдвиге.

Для расплава полиэтилена время достижения стационарного течения в нелинейной области поведения среды при постоянных скоростях деформации (точки 6, 7, фиг. 2) значительно превосходило соответствующее время в линейной области деформирования (точки 8). Для полиизобутилена это время монотонно уменьшалось от наибольшего значения в линейной области деформирования.

Различны для этих полимеров и зависимости растягивающей силы  $F$  от времени  $t$ . Если для полиизобутилена на зависимостях  $F(t)$  имеется во всем исследованном диапазоне скоростей деформаций лишь один максимум, то у полиэтилена при достаточно больших скоростях деформации их уже два. На фиг. 3, 4 точками 1 показаны зависимости  $\sigma^\circ(t)$  ( $\sigma^\circ = F/S_0$ , где  $S_0$  — площадь начального сечения цилиндрического образца); точками 2 — упругая составляющая деформации  $\alpha$ , накапливаемая при растяжении (фиг. 3, а, б и 4 соответствуют  $\kappa = 1,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,84 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-1}$  с<sup>-1</sup>, для  $\kappa = 1,2 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> величина  $\alpha$  не измерялась). На фиг. 5 приведена кривая изменения остаточной деформации  $\ln \beta = \kappa t - \ln \alpha$  от времени  $t$  для  $\kappa = 3,84 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, полученная при растяжении полиэтилена. Прямой показана зависимость полной деформации  $\ln \epsilon = \kappa t$ . Зависимость скорости необратимой деформации  $e_p = d \ln \beta / dt$  от времени для полиэтилена в нелинейной области деформирования (в отличие от полиизобутилена) не монотонна (см. фиг. 5). Имеется область, где течение подавляется, что коррелирует по времени со вторым максимумом на зависимость силы от времени.



Фиг. 1



Фиг. 2

Несмотря на существенное различие в поведении полимеров при растяжении, при простом сдвиге (измерялись касательные напряжения  $\sigma_{12}$ ) эти два полимера ведут себя качественно одинаково. Для полиэтилена зависимости  $\eta_* = 3\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  от времени  $t$  представлены на фиг. 2. Точкам 8–10 отвечают скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 1,42 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,13 \cdot 10^{-1}$ ;  $3,56 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ . В нелинейной области поведения эти зависимости перед выходом на стационарное движение проходят через максимум.

Для описания аномальных явлений, наблюдаемых при растяжении, предполагается, что в системе существует релаксационный механизм с большим временем релаксации и малой вязкостью по сравнению с наибольшей ньютоновской вязкостью. При растяжении, где эффективная вязкость растет, этот релаксационный механизм может играть существенную роль [4, 5] в отличие от сдвига, где вязкость убывает с ростом скорости сдвига.

2. Для описания движений полимерных сред воспользуемся улучшенным вариантом [4, 6] определяющих (реологических) уравнений [7]. Предполагается, что полимерная система состоит из  $N$  релаксационных механизмов, каждый из которых удовлетворяет следующей системе уравнений:

$$\dot{c}_k - \omega c_k + c_k \omega - 2(e c_k)^s + 2(e_{p,k} c_k)^s = 0 \quad (2.1)$$

$$\det \mathbf{c}_k = 1; \quad \text{tr } \mathbf{e} = 1; \quad \boldsymbol{\sigma}_k = \frac{4\mu_k}{n_k} \mathbf{c}_k^{n_k/2} \quad (2.2)$$

$$\mathbf{e}_{p,k}^* = \frac{1}{4\theta_k^*} \left[ \left( \mathbf{c}_k - \frac{1}{3} I_{1,k} \mathbf{E} \right) - \left( \mathbf{c}_k^{-1} - \frac{1}{3} I_{2,k} \mathbf{E} \right) \right] \quad (2.3)$$

$$I_{1,k} = \text{tr } \mathbf{c}_k, \quad I_{2,k} = \text{tr } \mathbf{c}_k^{-1}$$

где  $k$  — номер релаксационного механизма,  $\mathbf{c}_k$  — мера (Фингера) упругих деформаций,  $\mathbf{e}$  и  $\boldsymbol{\omega}$  — тензоры скорости деформации и вихря,  $\mathbf{e}_{p,k}^*$  — тензор скорости необратимой деформации,  $\boldsymbol{\sigma}_k$  — реологическая составляющая тензора напряжения,  $I_{1,k}$  и  $I_{2,k}$  — инварианты тензора  $\mathbf{c}_k$ ,  $\mathbf{E}$  — единичный тензор,  $\mu_k$  — модуль упругости,  $n_k$  — постоянная, характеризующая степень упругого потенциала,  $\theta_k^*$  — эффективное время релаксации. Точкой обозначена полная производная по времени,  $S$  — операция симметризации.

Уравнения (2.1) и (2.3) связывают внутренний параметр среды тензор упругой деформации  $\mathbf{c}_k$  с внешними характеристиками движения тензорами скорости деформации  $\mathbf{e}$  и вихря  $\boldsymbol{\omega}$ . Первое условие (2.2) — условие несжимаемости среды, второе дает зависимость напряжения  $\boldsymbol{\sigma}_k$  (с точностью до давления) от упругой деформации  $\mathbf{c}_k$ , которая определяется упругой разгрузкой релаксационного элемента. Эта формула получена из выражения для напряжения нелинейной упругой среды [6] и для упругого потенциала  $W_k$  [8]

$$\boldsymbol{\sigma}_k = \rho \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{H}_k}, \quad \mathbf{c}_k = \exp 2\mathbf{H}_k \quad (2.4)$$

$$W_k = \rho f_k = \frac{4\mu_k}{n_k^2} \text{tr} (\mathbf{c}_k^{n_k/2} - \mathbf{E}) \quad (2.5)$$

где  $f_k$  — свободная энергия с точностью до слагаемого, зависящего от температуры; модуль  $\mu_k \sim \rho T$  и обычно для конкретных расчетов полагается не зависящим от температуры, константа  $n_k$  от температуры не зависит.

Уравнение (2.3) связывает скорость необратимой деформации  $\mathbf{e}_{p,k}^*$  с упругой деформацией  $\mathbf{c}_k$ . При движении полимерной среды может оказаться существенным и изменение потенциальных барьеров за счет напряжения, что учитывается следующей зависимостью времени релаксации от упругой энергии:

$$\theta_k^* = \theta_k \exp(-m_k W_k) \quad (2.6)$$

$$m_k = \frac{\gamma_k}{RT}, \quad m_k W_k \ll \frac{E_k}{RT}, \quad \theta_k = \theta_{0,k} \exp \frac{E_k}{RT}$$

где  $E_k$  — энергия активации вязкого течения,  $\theta_k$  — время релаксации (константа среды),  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура, константа  $\gamma_k$  и отношение  $\gamma_k W_k / RT$  от температуры не зависят.

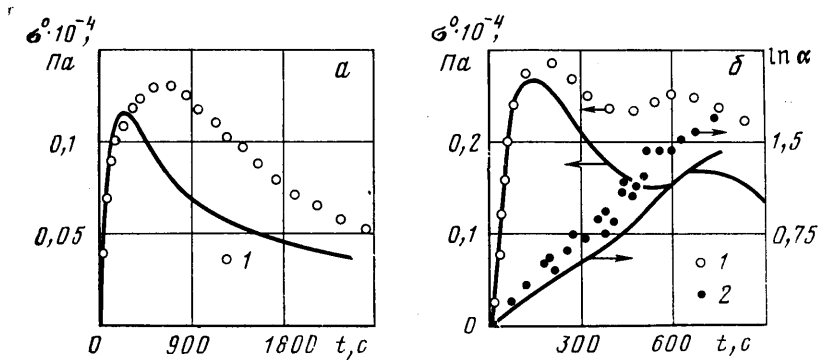
Полное напряжение в системе

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{E} + \sum_{k=1}^N \boldsymbol{\sigma}_k \quad (2.7)$$

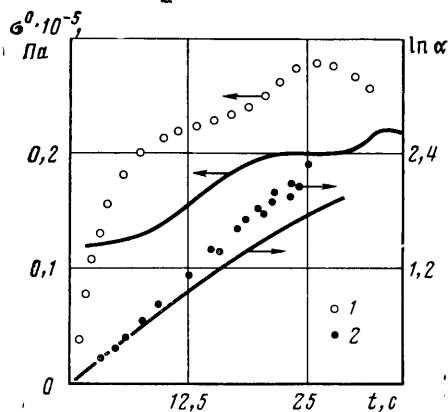
где скаляр  $p$  определяется из граничных условий. Тензор же скорости полной деформации  $\mathbf{e}$  в каждом максвелловском элементе один и тот же. Параллельное соединение релаксационных максвелловских элементов [9] проводится в предположении о сильной разнесенности в масштабах структурных элементов полимеров [5].

Обычно для описания экспериментальных данных достаточно положить  $N=2-3$  [1, 10].

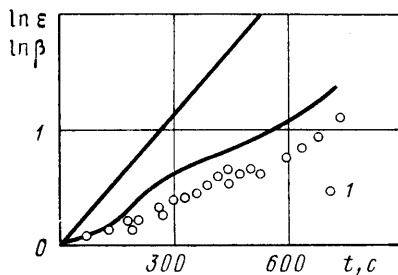
3. Каждый максвелловский элемент содержит четыре независимые сложительные константы. Две из них — время релаксации  $\theta_k$  и модуль



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

упругости  $\mu_k$  — можно определить в области линейного поведения среды, где уравнения (2.1)–(2.7) примут вид

$$\theta_k \frac{d\Delta_k}{dt} + \Delta_k = 2\eta_k e \quad (3.1)$$

$$\sigma = -pE + 2 \sum_k \mu_k \Delta_k \quad (3.2)$$

$$e_k = E + \Delta_k, \quad \eta_k = 2\mu_k \theta_k$$

Константы  $\theta_k$  и  $\mu_k$  находятся [3, 10] из опытов по малоамплитудным сдвиговым колебаниям, простому сдвигу с постоянной скоростью деформации или по релаксации напряжений. При этом авторы добиваются лишь достаточно грубого совпадения расчетных зависимостей, полученных из (3.1), (3.2) с экспериментальными, ибо, по-видимому, предположение о сильной разнесенности в масштабах релаксационных элементов так же грубое.

В области сравнения с экспериментом [3, 10] для этих констант выполняются неравенства

$$\theta_k \gg \theta_{k+1}; \quad \mu_k \ll \mu_{k+1}; \quad \eta_k \theta_k \gg \eta_{k+1} \theta_{k+1} \quad (3.3)$$

$$\eta_k \gg \eta_{k+1} \quad (3.4)$$

Теоретические работы [11, 12] и более тщательные экспериментальные исследования [13] (достаточно трудно осуществимые низкочастотные колебания) показывают, что для некоторых полимеров могут суще-

ствовать большие времена релаксации  $\theta_1$  с малым весом. Для этого релаксационного механизма хотя и выполняются неравенства (3.3), но вязкость

$$\eta_1 \ll \eta_2 < \eta \quad \left( \eta = \sum_{k=1}^N \eta_k \right) \quad (3.5)$$

Для последующих механизмов обычно выполняется неравенство (3.4).

При ограниченной интенсивности воздействия на среду в силу (3.3) третий механизм можно не учитывать, ибо упругие деформации в нем малы. Тогда формула (2.7) примет вид

$$\sigma = -pE + \sum_{k=1}^2 \sigma_k + s\eta e \quad (0 \leq s \leq 1), \quad s\eta = \eta_3 \quad (3.6)$$

Константы  $n_k$  и  $\gamma_k$  определяются в нелинейной области деформирования среды. Из качественного сравнения теоретических данных с экспериментом следует, что [4, 6]  $4 \geq n_k \geq 2$ . Константа  $\gamma_k \sim 10^4 - 10^5$  см<sup>3</sup>/моль, что оценивается из числа молекул в сегменте [14], участвующих в акте перескока. Этот механизм часто мало существен ( $m_k W_k \ll 1$ ).

4. Простой сдвиг обычно осуществляется между двумя пластинами, одна из которых неподвижна, а другая перемещается параллельно первой в направлении 1. Ось 2 при этом направлена перпендикулярно пластинам. В этом случае кинематические матрицы имеют вид

$$e = \frac{\dot{\gamma}}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \omega = \frac{\dot{\gamma}}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad c_k = \begin{vmatrix} c_{k,11} & c_{k,12} & 0 \\ c_{k,12} & c_{k,22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (4.1)$$

где  $\dot{\gamma} \geq 0$  — скорость сдвига, в общем случае зависящая от времени.

Матрица  $c_k$  приводится ортогональным преобразованием к диагональному виду (при дальнейшем рассмотрении разд. 4 следуем [4])

$$c_k^* = \text{diag}\{c_k, c_k^{-1}, 1\} = \mathbf{q}_k^{-1} c_k \mathbf{q}_k \quad (4.2)$$

$$\mathbf{q}_k = \begin{vmatrix} \cos \varphi_k & -\sin \varphi_k & 0 \\ \sin \varphi_k & \cos \varphi_k & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

где при записи  $c_k^*$  в (4.2) учтено условие несжимаемости (2.2). Подставляя матрицы (4.1) в уравнения (2.1), (2.4), (2.7), с учетом (4.2) и условия несжимаемости среды получим

$$\dot{c}_{k,11} + \frac{\exp m_k W_k}{4\theta_k} (c_k - c_k^{-1}) [c_k - c_k^{-1} + (c_k + c_k^{-1}) \cos 2\varphi_k] = 2\dot{\gamma} c_{k,12}$$

$$\dot{c}_{k,12} + \frac{\exp m_k W_k}{4\theta_k} (c_k - c_k^{-1}) (c_k + c_k^{-1}) \sin 2\varphi_k = \dot{\gamma} c_{k,22} \quad (4.3)$$

$$2c_{k,11} = c_k + c_k^{-1} + (c_k - c_k^{-1}) \cos 2\varphi_k$$

$$2c_{k,22} = c_k + c_k^{-1} - (c_k - c_k^{-1}) \cos 2\varphi_k$$

$$2c_{k,12} = (c_k - c_k^{-1}) \sin 2\varphi_k, \quad W_k = \frac{4\mu_k}{n_k^2} (c_k^{n_k/2} + c_k^{-n_k/2} - 2)$$

Принимая во внимание, что  $c_k^{n_k/2} = \mathbf{q}_k c_k^* \mathbf{q}_k^{-1}$ , можно получить выражения для компонент тензора напряжения (2.2), (2.7) через  $c_k$  и  $\varphi_k$ .

В экспериментах с полимерными жидкостями обычно измеряют следующие величины:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \sigma_{11} - \sigma_{22} = 4 \sum_k \left( \frac{\mu_k}{n_k} \right) (c_k^{n_k/2} - c_k^{-n_k/2}) \cos 2\varphi_k \\ \sigma_2 &= \sigma_{22} - \sigma_{33} = 2 \sum_k \left( \frac{\mu_k}{n_k} \right) [c_k^{n_k/2} + c_k^{-n_k/2} - 2 - (c_k^{n_k/2} - c_k^{-n_k/2}) \cos 2\varphi_k] \\ \sigma_{12} &= 2 \sum_k \left( \frac{\mu_k}{n_k} \right) (c_k^{n_k/2} - c_k^{-n_k/2}) \sin 2\varphi_k\end{aligned}\quad (4.4)$$

Одноосное однородное растяжение обычно осуществляется при растяжении цилиндра из полимерной жидкости. Этот вид деформирования в декартовой неподвижной системе координат задается матрицами ( $\kappa > 0$  — скорость деформации)

$$\mathbf{e} = \kappa \operatorname{diag} \{1, -1/2, -1/2\}, \quad \boldsymbol{\omega} = 0, \quad \mathbf{c}_e = \operatorname{diag} \{\lambda^2, \lambda^{-1}, \lambda^{-1}\} \quad (4.5)$$

В выражениях для тензоров  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{c}_k$  учтено условие несжимаемости среды (2.2). Подставляя матрицы (4.5) в уравнения (2.1)–(2.8), получим систему определяющих уравнений для растяжения

$$\begin{aligned}\frac{\theta_k}{\lambda_k} \frac{d\lambda_k}{dt} + \exp(m_k W_k) \frac{(\lambda_k + 1)(\lambda_k^3 - 1)}{6\lambda_k^2} &= \kappa \theta_k \\ \sigma &= 4 \sum_k \frac{\mu_k}{n_k} (\lambda_k^{n_k} - \lambda_k^{-n_k/2}), \quad W_k = \frac{4\mu_k}{n_k^2} (\lambda_k^{n_k} + 2\lambda_k^{-n_k/2} - 3)\end{aligned}\quad (4.6)$$

где  $\sigma$  — растягивающие напряжения. При выводе второй формулы (4.6) предполагалось, что на свободной поверхности растягиваемого цилиндра напряжение обращается в нуль.

Ниже в сравнении с экспериментом при простом сдвиге и одноосном растяжении рассматривается режим движения с постоянной скоростью деформации ( $\dot{\gamma} = \text{const}$ ,  $\kappa = \text{const}$ ).

Изучается выход системы из состояния покоя ( $t=0$ ) на установившееся течение ( $t>0$ ). Начальные условия при  $t=0$  для сдвига  $c_{k,11}=1$ ,  $c_{12,k}=0$ ,  $c_{k,22}=1$  и при растяжении  $\lambda_k=1$ .

При растяжении определяется еще и упругая деформация  $\alpha$  в системе для каждого момента времени  $t$ . Обозначим  $\alpha^* = l/l^*(\tau)$ . Здесь  $l$  — длина растянутого образца в момент  $t$ ,  $l^*$  — длина сокращающегося образца в момент  $\tau$  после снятия с него растягивающего усилия в момент  $t$ . Время  $\tau$  отсчитывается с момента начала разгрузки  $t$ . Скорость деформации при этом

$$\kappa = - \frac{1}{\alpha^*} \frac{d\alpha^*}{d\tau} \quad (4.7)$$

Начальные условия для процесса разгрузки ( $\tau=0$ )  $\alpha^*=1$ ,  $\lambda_k = \lambda_k(t)$ , где  $\lambda_k(t)$  — упругая деформация в  $k$ -м максвелловском элементе в момент растяжения  $t$ . Подставив (4.7) при  $\sigma=0$  в (4.6) и заменив  $t$  на  $\tau$ , получим систему уравнений для определения  $\lambda_k(\tau)$  и  $\alpha^*(\tau)$ .

Упругая же деформация всей системы  $\alpha = \alpha^*(\infty) = l/l_r$ ,  $l_r = l^*(\infty)$ . Она определяется как функция времени растяжения  $t$ .

5. Используемые в расчетах константы среды для полиизобутилена и для полиэтилена приведены в таблице.

Константы  $\mu_2$ ,  $\theta_2$  и  $s$  определялись в линейной области деформирования среды. Константы  $\mu_1$ ,  $\theta_1$  для полиэтилена определялись по зависимостям (в силу неравенства  $\eta_1 \ll \eta$  определить их в линейной области сложно) одного из приведенных нелинейных экспериментов (фиг. 2) с

Полимер	$\theta_1$ , с	$\mu_1$ , Па	$\eta = \frac{2\mu_1\theta_1}{\text{Па}\cdot\text{с}}$	$n_1$	$m_1$ , Па <sup>-1</sup>	$\theta_2$ , с
Полиизобутилен	—	—	—	—	—	10 <sup>3</sup>
Полиэтилен	8·10 <sup>3</sup>	4,4	7·10 <sup>4</sup>	3,6	2·10 <sup>-5</sup>	10 <sup>2</sup>

Полимер	$\mu_2$ , Па·с	$\eta_2 = \frac{2\mu_2\theta_2}{\text{Па}\cdot\text{с}}$	$n_2$	$m_2$ , Па <sup>-1</sup>	$s$
Полиизобутилен	3,85·10 <sup>2</sup>	7,7·10 <sup>5</sup>	2,3	0	3·10 <sup>-1</sup>
Полиэтилен	2·10 <sup>3</sup>	4·10 <sup>5</sup>	2,2	0	7,8·10 <sup>-2</sup>

последующим расчетом других (фиг. 2—5). По этой же экспериментальной зависимости подбирались и константы  $n_i$  и  $m_i$ .

Расчетные зависимости, приведены на фиг. 1—5 линиями, находятся в соответствии с экспериментом.

Для расплава полиизобутилена, для которого не учитывается влияние большого времени релаксации с малым весом, поведение при растяжении обычно (фиг. 1). Вязкость при стационарном движении растет с увеличением скорости деформации  $\dot{\epsilon}$ , а время достижения стационарного движения падает, начиная со значения его в линейной области поведения среды, которое порядка  $\theta_2$ .

Для полиэтилена релаксационный механизм с большим временем  $\theta_1$  и малой вязкостью  $\eta_1$  в линейной области поведения среды не существен, ибо  $\eta_1 \ll \eta_2$ . В этом случае, как и для полиизобутилена, характерным временем процесса является  $\theta_2$  (см. фиг. 2, точки 8). При растяжении же в нелинейной области эффективная вязкость  $\sigma_1/\dot{\epsilon}$  в первом релаксационном механизме становится больше  $\eta_2$ , ибо  $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$  (см. (4.6),  $\Gamma_k = \theta_k \dot{\epsilon}$ ). Это приводит к выявлению времени  $\theta_1$  и к заметному затягиванию времени  $t_*$  достижения стационарного движения (по сравнению с  $\theta_2$ ) в нелинейной области (см. точки 6, 7, фиг. 2).

После «достижения максимума» (первого значения  $t_*$ , надежно измеряемого экспериментально в нелинейной области деформирования среды) функция  $t_*(\dot{\epsilon})$  начинает уменьшаться, ибо для каждого отдельного релаксационного механизма она уменьшается.

То, что вязкость при стационарном движении (фиг. 2) с ростом  $\dot{\epsilon}$  проходит через максимум, есть результат учета механизма искажения потенциальных барьеров напряжением ( $m_1 \neq 0$ ). Экстремальная зависимость вязкости от  $\dot{\epsilon}$  экспериментально наблюдалась в [3], где в отличие от работы [2] достигалось стационарное течение.

В случае полиизобутилена и для второго релаксационного механизма полиэтилена механизм искажения напряжением потенциальных барьеров не существен, так как максимальные напряжения в этих системах значительно меньше, чем для первого релаксационного механизма полиэтилена.

Учет большого времени релаксации  $\theta_1$  с малым весом приводит к возникновению второго максимума на зависимостях растягивающей силы от времени (фиг. 3, б, 4) и замедлению при повторном росте силы движения (фиг. 5, повторный изгиб на зависимости  $\ln \beta(t)$ ). На фиг. 3, б и 4 приведены также расчетные зависимости упругой деформации  $\alpha$  от времени  $t$ .

При простом сдвиге, где эффективная вязкость  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  с увеличением скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  падает (фиг. 2, точки 8, 9 и 10), большое время релаксации  $\theta_1$  с малым весом не влияет на касательные напряжения, ибо равенство между вязкостями (3.5) лишь увеличивается в нелинейной области деформирования полимера. Расчетные зависимости эффективной вязкости от времени показаны линиями на фиг. 2.

Различие расчетных и экспериментальных зависимостей при малых значениях  $t$  (см. фиг. 1, 2, 4) связано с неучтенной упругостью в линейно-вязком механизме с вязкостью  $s\eta$  (3.6).

В заключение отметим еще, что увеличение степени упругого потенциала  $n_k$  (см. (2.6)) ведет к более интенсивному росту эффективной вязкости при растяжении и менее интенсивному падению ее при сдвиге. Увеличение  $n_1$  приводит, в частности, к более интенсивному нарастанию вязкости в релаксационном механизме с малым весом. Механизм искажения напряжением потенциальных барьеров действует на вязкость в противоположном направлении, чем рост  $n_k$ . В случае, когда  $m_k \equiv 0$  (см. (2.7)), вязкость растет неограниченно. Затягивание достижения стационарного течения в нелинейной области поведения среды и существование второго максимума на зависимостях  $F(t)$ , связанных с большим временем релаксации с малым весом, проявляются и в случае  $m_k \equiv 0$  и  $n_k \equiv n$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Leonov A. I., Prokunin A. N. On nonlinear effects in the extensional flow of polymeric liquids // Rheol. Acta. 1983. V. 22. P. 137–150.
2. Прокунин А. Н., Филиппова Н. Н. Замедление течения полимерной жидкости при больших упругих деформациях // Инж.-физ. журн. 1979. Т. 34. № 4. С. 724–729.
3. Münstedt H., Laun H. M. Elongational Behaviour of a low density polyethylene melt II // Rheol. Acta. 1979. V. 18. P. 492–504.
4. Прокунин А. Н. Об описании движений упруговязких полимерных сред // Инж.-физ. журн. 1988. Т. 54. № 2. С. 221–230.
5. Прокунин А. Н. Максвелловские нелинейные уравнения для описания движений полимерных жидкостей и их использование для приложений // Реология и оптимизация процессов переработки полимерных материалов: Тез. докл. Устинов, 1986. С. 118.
6. Leonov A. I., Prokunin A. N. An improved simple version of a nonlinear theory of elasto-viscous polymer media // Rheol. Acta. 1980. V. 19. № 4. P. 393–403.
7. Leonov A. I. Nonequilibrium thermodynamica and rheology of viscoelastic polymer media // Rheol. Acta. 1976. V. 15. № 2. P. 85–98.
8. Blatz P. J., Sharda S. C., Tschoegl N. W. Strain energy function for rubberlike materials based on a generalized measure of strain // Trans. Soc. Rheol. 1974. V. 18. № 1. P. 145–161.
9. Пальмов В. А. Реологические модели в нелинейной механике деформируемых тел // Успехи механики. 1980. Т. 3. Вып. 3. С. 75–115.
10. Леонов А. И., Липкина Э. Х., Пасхин Е. Д., Прокунин А. Н. О теоретическом и экспериментальном исследовании сдвиговых деформаций в упругих полимерных жидкостях // Изв. АН СССР. МЖГ. 1975. № 3. С. 3–13.
11. Покровский В. Н., Волков В. С. К теории медленных релаксационных процессов в линейных полимерах // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. 1978. № 2. С. 255–264.
12. Volkov V. S., Vinogradov G. V. Relaxational interactions and viscoelasticity of polymer melt. Pt I. Model Development // J. Non – Newtonian Fluid Mech. 1985. V. 18. P. 163–172.
13. Grassley W. W. The entanglement concept in polymer rheology // Adv. Polym. Sci. 1974. V. 16. P. 1–179.
14. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.

Москва

Поступила в редакцию  
28.IX.1987