

УДК 532.529:541.64

© 1991 г.

В. Н. ПОКРОВСКИЙ, Г. В. ПЫШНОГРАЙ

## ПРОСТЫЕ ФОРМЫ ОПРЕДЕЛЯЮЩЕГО УРАВНЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ КАК СЛЕДСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ ВЯЗКОУПРУГОСТИ

Использование методов статистической механики для вывода определяющих соотношений, позволяющих описывать динамику полимеров в рамках механики сплошных сред, привело в последнее время к существенному прогрессу [1–9], что позволяет на единой основе (исходя из модельных представлений) удовлетворительно описывать экспериментальные данные [10] по вязкоупругости полимеров в связи с их молекулярной структурой.

В предлагаемой статье на основе полученных ранее результатов [9] система определяющих уравнений формулируется в общем виде. Далее с учетом малости параметров теории рассмотрены более простые формы системы определяющих уравнений, которые могут стать основой для анализа динамики полимерных жидкостей при течении в каналах сложной формы.

Записанная в нулевом приближении система определяющих уравнений оказалась идентична используемой в работах [11, 12], которая была получена другим путем.

Полученные определяющие уравнения сравниваются с результатами феноменологического подхода [13–15] и отмечено соответствие между двумя подходами: микроструктурным и феноменологическим.

**1. Общий вид системы определяющих уравнений.** В основе рассматриваемого статистического подхода лежат уравнения динамики отдельной макромолекулы, движущейся в некоторой эффективной среде, образуемой растворителем (если он имеется) и всеми остальными макромолекулами. Такой подход получил название одномолекулярного приближения или приближения среднего поля. Уравнения динамики макромолекулы неоднократно формулировались [5, 8, 9].

Предполагается, что макромолекулярный клубок находится в поле скоростей  $v_i$  с локальным тензором градиентов скорости  $v_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$ . Далее удобно разложить этот тензор на симметричную и антисимметричную части, которые являются тензорами скоростей деформации и вихря соответственно

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

Как следствие постулированной динамики макромолекулы и общих принципов статистической механики формулируется [9] система определяющих уравнений, в которую входят два набора термодинамических внутренних переменных, обозначаемых  $x_{ik}^\alpha$  и  $u_{ik}^\alpha$ , где индексы  $i, k=1, 2, 3$  обозначают номера декартовой координаты, а индекс  $\alpha=1, 2, \dots, N$  — номер момента, соответствующий номеру моды движения макромолекулы,  $N$  — большое (для длинных макромолекул) произвольное число.

Переменные  $x_{ik}^\alpha$  в своей совокупности описывают растяжение и ориентацию макромолекулярного клубка, так что средние размеры клубка

могут быть охарактеризованы тензором второго ранга

$$a_{ik} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{\alpha} \frac{1}{\alpha^2} \left( x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) \quad (1.1)$$

Для того чтобы установить связь между макро- и микрохарактеристиками системы, необходимо выразить тензор напряжений  $\sigma_{ik}$  через внутренние параметры  $x_{ik}^{\alpha}$  и  $u_{ik}^{\alpha}$ . Искомое выражение имеет вид [5, 9]

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3nT \sum_{\alpha} \left[ x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - \frac{1}{2} (u_{ik}^{\alpha} + u_{ki}^{\alpha}) \right] \quad (1.2)$$

где  $p$  — давление,  $n$  — плотность числа макромолекул,  $T$  — температура в энергетических единицах.

Суммирование в выражениях (1.1) и (1.2) от 1 может быть распространено до бесконечности, поскольку высшие моды не вносят существенного вклада в напряжения при малых частотах.

Внутренние параметры  $x_{ik}^{\alpha}$  и  $u_{ik}^{\alpha}$  удовлетворяют [9] релаксационным уравнениям

$$\begin{aligned} & \frac{D}{Dt} x_{ik}^{\alpha} - \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} (x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jl} C_{lk}^{\alpha} + x_{kj}^{\alpha} \gamma_{jl} C_{lk}^{\alpha}) = \\ & = -\frac{1}{2\tau_{\alpha}} \left( \left( x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) b_{jk}^{\alpha} + \left( x_{kj}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) b_{ji}^{\alpha} \right) \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{D}{Dt} u_{ik}^{\alpha} + \frac{1}{\tau} u_{ik}^{\alpha} + \frac{1}{2\tau_{\alpha}} b_{ij}^{\alpha} u_{jk}^{\alpha} - \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} e_{ij}^{\alpha} \gamma_{jl} u_{lk}^{\alpha} = \\ & = \psi \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} \left( \left( x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) d_{jk}^{\alpha} - 2B\tau_{\alpha}^R x_{il}^{\alpha} \gamma_{lj} f_{jk}^{\alpha} \right) \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} b_{ik}^{\alpha} &= \left( \delta_{ik} - \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} (\beta_{ik} + \psi \varepsilon_{ik}) \right)^{-1} \\ c_{ik}^{\alpha} &= (\delta_{ij} - \beta_{ij}) b_{jk}^{\alpha}, \quad e_{ik}^{\alpha} = b_{ij}^{\alpha} (\delta_{jk} - \beta_{jk}) \\ d_{ik}^{\alpha} &= b_{ij}^{\alpha} (\delta_{kj} - \varepsilon_{kj}), \quad f_{ik}^{\alpha} = c_{ij}^{\alpha} (\delta_{kj} - \varepsilon_{kj}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} \beta_{ik} &= 3\beta \left( \frac{1}{3} \frac{\kappa}{\beta} a_{li} \delta_{ij} + a_{ij} - \frac{1}{3} a_{li} \delta_{ij} \right) \times \\ & \times \left( \delta_{jk} + 3\beta \left( \frac{1}{3} \frac{\kappa}{\beta} a_{li} \delta_{jk} + a_{jk} - \frac{1}{3} a_{li} \delta_{jk} \right) \right)^{-1} \\ \varepsilon_{ik} &= 3\varepsilon \left( \frac{1}{3} \frac{\nu}{\varepsilon} a_{li} \delta_{ij} + a_{ij} - \frac{1}{3} a_{li} \delta_{ij} \right) \times \\ & \times \left( \delta_{jk} + 3\varepsilon \left( \frac{1}{3} \frac{\nu}{\varepsilon} a_{li} \delta_{jk} + a_{jk} - \frac{1}{3} a_{li} \delta_{jk} \right) \right)^{-1} \end{aligned}$$

Последние два соотношения обобщают полученные ранее результаты [9] на случай, когда оказывается необходимым разделить влияние изменения объема клубка ( $\beta = \varepsilon = 0, \kappa \neq 0, \nu \neq 0$ ) и его формы ( $\beta \neq 0, \varepsilon \neq 0, \kappa = \nu = 0$ ) на динамику макромолекулы и, следовательно, вклад того и другого в записанную систему определяющих уравнений.

Указанные ранее результаты [9] получены для случая, когда  $\kappa = \beta$  и  $\nu = \varepsilon$ .

В систему (1.3)–(1.5) входят времена релаксации

$$\tau, \quad \tau_\alpha = \frac{\tau}{2} + B\tau_\alpha^R(1+\psi), \quad \tau_\alpha^R = \frac{\tau^*}{\alpha^2} \quad (1.6)$$

и безразмерные параметры  $B \gg 1$  и  $\psi = E/B$ , обсуждаемые в следующем разделе.

Система определяющих уравнений (1.2)–(1.5) описывает типичные для полимерных жидкостей эффекты в случае простых, так называемых вискозиметрических течений [10] и, таким образом, дает основу для изучения динамики полимерных жидкостей в сложных ситуациях при произвольных значениях градиентов скорости. Однако записанная система уравнений довольно громоздкая и, прежде чем ее рекомендовать для практического анализа, необходимо попытаться упростить ее, используя малость тех или иных параметров.

**2. Случай изотропной релаксации.** Релаксация переменных, определяемая уравнениями (1.3) и (1.4), анизотропна, т. е. скорость приближения к равновесию зависит от вида релаксирующей компоненты. Этот эффект связан с наведенной, т. е. зависящей от градиентов скорости, анизотропией системы и должен проявляться при сравнении вязкоупругости отклика на малые осциллирующие движения, наложенные вдоль и поперек стационарного сдвигового течения. По некоторым имеющимся данным этот эффект невелик и им можно пренебречь, если нас не интересуют специальные эффекты такого рода.

Полагая в соотношениях (1.5)  $\beta = \varepsilon = 0$ , записываем изотропные релаксационные уравнения

$$\tau_\alpha \frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha - \frac{B\tau_\alpha^R}{1+\chi a_{ss}} (\gamma_{ij} x_{jk}^\alpha + \gamma_{kj} x_{ji}^\alpha) = - \left( x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} \tau_\alpha^\circ \frac{D}{Dt} u_{ik}^\alpha - \frac{B\tau_\alpha^R}{1+\chi a_{ss}} \frac{\tau_\alpha^\circ}{\tau_\alpha} \gamma_{ij} u_{jk}^\alpha = \\ = - u_{ik}^\alpha - \frac{B\tau_\alpha^R}{1+\chi a_{ss}} \frac{E\tau_\alpha^R}{1+\nu a_{ss}} \frac{2\tau_\alpha^\circ}{\tau_\alpha} \gamma_{ij} x_{jk}^\alpha + \\ + \frac{E\tau_\alpha^R}{1+\nu a_{ss}} \frac{\tau_\alpha^\circ}{\tau_\alpha} \left( x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \tau_\alpha = \frac{\tau}{2} + \tau_\alpha^R \left( \frac{B}{1+\chi a_{ss}} + \frac{E}{1+\nu a_{ss}} \right) = \\ = B\tau^* \left( \chi + \frac{1}{\alpha^2} \left( \frac{1}{1+\chi a_{ss}} + \frac{\psi}{1+\nu a_{ss}} \right) \right), \quad \tau_\alpha^\circ = \frac{2\tau\tau_\alpha}{\tau+2\tau_\alpha} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Система определяющих уравнений (1.2), (2.1) и (2.2) содержит два безразмерных параметра  $\chi = \tau/2B\tau^*$  и  $\psi$ . Параметр  $\chi$  связан со средней длиной (молекулярной массой) цепи между зацеплениями  $M_e$  [7, 8]

$$\chi = \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{\rho}{c} \right)^2 \frac{M_e}{M} \quad (2.4)$$

где  $c$  — концентрация полимера в системе,  $\rho$  — плотность полимера,  $M$  — длина (молекулярная масса) макромолекул полимера.

Оценка параметра  $\chi$  для типичных систем показывает [5–9], что для концентрированных растворов и расплавов полимеров всегда  $\chi \ll 1$ . Параметр  $\psi$  имеет смысл меры внутренних напряжений. Этот параметр велик ( $\psi \gg 1$ ) для расплавов полимеров; в этом случае теория оказывается самосогласованной [5, 6, 8]. Для концентрированных растворов полимеров,

способных к течению при небольших временах наблюдения, параметр  $\psi$  мал ( $\psi \ll 1$ ) [7]. Последний случай и представляет особый интерес для изучения течений, возникающих при формовании полимерных изделий.

Таким образом, для текучих систем можно считать параметры  $\chi$  и  $\psi$  малыми, что позволяет упростить систему уравнений (1.2), (2.1) и (2.2). Интересуясь выражениями с точностью до слагаемых первого порядка по  $\chi$  и  $\psi$ , заметим, что с этой точностью величина  $u_{ik}^\alpha$  пропорциональна  $\psi$  и поэтому в уравнении (2.2) следует положить

$$\tau_\alpha = \frac{B\tau_\alpha^R}{1 + \kappa a_{ss}}, \quad \tau_\alpha^0 = \tau$$

Это дает вместо (2.2) релаксационное уравнение

$$\begin{aligned} \tau \frac{D}{Dt} u_{ik}^\alpha - \tau \gamma_{ij} u_{jk}^\alpha + u_{ik}^\alpha = \\ = \psi \frac{1 + \kappa a_{ss}}{1 + \nu a_{ss}} \left( x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) - 2\psi \frac{1 + \kappa a_{ss}}{1 + \nu a_{ss}} \tau_\alpha \gamma_{ij} x_{jk}^\alpha \end{aligned} \quad (2.5)$$

Система уравнений (1.2), (2.1) и (2.5) определяет напряжения с точностью до членов первого порядка по  $\chi$  и  $\psi$  при произвольных градиентах скорости. Было показано [7], что указанная система, упрощенная, впрочем, для рассмотрения малых градиентов скорости, описывает немонотонное возрастание сдвиговых и нормальных напряжений при установлении течения полимерной жидкости в соответствии с имеющимися экспериментальными результатами.

**3. Базовая система определяющих уравнений.** Особый интерес представляет нулевое приближение по  $\chi$  и  $\psi$ , которое обсудим здесь подробнее. В этом случае  $u_{ik}^\alpha = 0$ .

Для медленно меняющихся движений систему определяющих уравнений можно существенно упростить далее, если ограничиться рассмотрением наиболее медленно релаксирующей переменной. В этом случае говорят, что макромолекулу моделируют гантелью — двумя бусинками, соединенными пружиной, и полагают в записанных уравнениях  $N=1$ .

Тензор напряжений и релаксационные уравнения можно записать, используя обозначение  $\xi_{ik} = x_{ik}^1$ , в виде

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3 \frac{\eta_0}{\tau_0} \left( \xi_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) \quad (3.1)$$

$$\frac{d}{dt} \xi_{ik} = -\frac{1}{\tau} \left( \xi_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) + \nu_{ij} \xi_{jk} + \nu_{kj} \xi_{ji} \quad (3.2)$$

где  $\eta_0$  и  $\tau_0$  — начальные значения коэффициента сдвиговой вязкости и времени релаксации, так что

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1 + \kappa D} \quad (3.3)$$

Здесь  $D$  — первый инвариант тензора дополнительных напряжений выражение для которого имеет вид

$$D = 3a_{jj} = \frac{\tau_0}{\eta_0} (\sigma_{jj} + 3p) \quad (3.4)$$

Таким образом, в простейшем варианте (нулевое приближение по  $\chi$  и  $\psi$ , произвольные градиенты скорости) система определяющих уравнений содержит две материальные постоянные: начальную сдвиговую вязкость  $\eta_0$  и начальное время релаксации  $\tau_0$ ; постоянная  $\kappa$  в уравнении

(3.3) оказывается, как показывает опыт [11, 12], универсальной. Отметим, что система уравнений (3.1)–(3.4) была сформулирована и использована [11] еще до того, как было понято, что система является нулевым приближением теории вязкоупругого поведения полимерных жидкостей. Система уравнений (3.1)–(3.4), как было показано ранее [11, 12], описывает основные особенности полимерных жидкостей при течении. Действительно, при простом стационарном сдвиговом течении, когда только  $v_{12} \neq 0$ , из (3.1)–(3.4) имеем

$$\begin{aligned}\sigma_{12} &= \eta v_{12}, & \sigma_{22} - \sigma_{33} &= 0 \\ \sigma_{11} - \sigma_{33} &= 2\eta \tau v_{12}^2 = 2 \frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma_{12}^2\end{aligned}$$

Эти соотношения отклоняются от наблюдаемых на опыте [2, 10]: например, вторая разность нормальных напряжений мала, но не равна нулю. Для более точного описания необходимо учесть поправки первого порядка по  $\chi$  и  $\psi$  (уравнения (2.1), (2.2) или (2.5)), что дает [6, 7], например

$$\frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\sigma_{11} - \sigma_{33}} = - \frac{15}{2\lambda^2} \chi$$

Интересно отметить, что система уравнений (3.1)–(3.4) определяет [11] соотношение между коэффициентами сдвиговой и продольной вязкости, соответственно  $\eta$  и  $\lambda$  в форме, независимой от конкретного вида функции (3.3)

$$\frac{\eta}{\lambda} = 3 + \frac{5}{4} D + \sqrt{\frac{3}{2} D + \frac{9}{16} D^2} \quad (3.5)$$

Первый инвариант тензора дополнительных напряжений  $D$  при приложении сдвигового напряжения  $\sigma_{12}$  равен

$$D = 2 \left( \frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma_{12} \right)^2$$

а при приложении растягивающего напряжения  $\sigma$

$$D = \frac{1}{2} \left( -3 - \frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma + \sqrt{9 + 6 \frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma + 9 \left( \frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma \right)^2} \right)$$

Справедливость соотношения (3.5) подтверждается экспериментальными данными [11].

Еще раз отметим, что система уравнений (3.1)–(3.4) в силу характера приближения не описывает всех особенностей течения полимерной жидкости, так, кроме отмеченных обстоятельств система (3.1)–(3.4) определяет монотонную зависимость напряжений при установлении течений в отличие от действительной, немонотонной, и т. д. Тем не менее в силу своей простоты и минимального количества связанных с системой материальных постоянных (начальная вязкость  $\eta_0$  и начальное время релаксации  $\tau_0$ ) система (3.1)–(3.4) может рассматриваться как базовая модель при изучении течений полимерных жидкостей. При необходимости могут быть использованы уравнения динамики с учетом поправок первого и высших порядков, записанные в предыдущих разделах.

Как базовая система определяющих уравнений (3.1)–(3.4) была использована при рассмотрении неоднородных движений, в частности осциллирующего движения в канале, при этом было продемонстрировано хорошее согласие с экспериментом [12].

4. Сравнение с феноменологическими теориями. Естественной основой феноменологической теории вязкоупругости полимеров является термодинамика неравно-

всных процессов, позволяющая записать уравнение движения системы в предположении существования некоторых термодинамических внутренних переменных, число и тензорная размерность которых определяется спецификой системы и, как правило, остается неизвестным [13].

Очевидно, что в общем случае, когда набор внутренних параметров полимерной жидкости достаточно велик, такой подход оказывается неконструктивным. Однако для рассмотренного случая жидкостей движущихся с медленно меняющейся скоростью такой подход оказалось возможным реализовать [14, 15].

В качестве внутренних переменных первоначально [14] был избран тензор обратимых деформаций системы  $\lambda_{ij}\lambda_{kj}$ , определенных через градиент перемещений  $\lambda_{ij} = \partial x_i / \partial x_j^0$ , где  $x_i$  — координата точки деформированной системы;  $x_i^0$  — координата той же точки после того, как система пришла в равновесие.

Тогда тензор напряжений системы может быть записан в виде, позаимствованном из теории высокоэластичности полимерных сеток. В простейшей форме

$$\sigma_{ij} + p\delta_{ij} = G(\lambda_{il}\lambda_{jl} - \delta_{ij}) \quad (4.1)$$

где  $G$  — зависящий от инвариантов тензора деформаций модуль сдвига.

При сопоставлении выражений (4.1) и (3.1), считая среду несжимаемой, находим выражение для модуля  $G$  и соотношение между тензором обратимых деформаций и средними размерами макромолекулярного клубка

$$G = 3 \frac{\eta_0}{\tau_0} |\xi_{iq}|^{1/2}; \quad \lambda_{ij}\lambda_{kj} = \xi_{ik} |\xi_{iq}|^{-1/2} \quad (4.2)$$

В формулы входит определитель матрицы  $|\xi_{iq}|$ .

Таким образом, демонстрируется принципиальная эквивалентность системы уравнений (3.1) — (3.4) системе уравнений, сформулированной при введении одного внутреннего параметра — тензора обратимых деформаций [14]. Последняя система, так же как и система (3.1) — (3.4), не может описать всех особенностей течения полимерных жидкостей и поэтому с целью согласования теории с опытом авторы [14, 15] были вынуждены допустить наличие других переменных, не имеющих столь ясного смысла, как тензор обратимых деформаций. Для удовлетворительного описания особенностей течения полимерной жидкости достаточно ввести еще одну тензорную переменную — упругую деформацию с другой мерой [15]. Это находится в удивительном соответствии с изложенными результатами: система уравнений с двумя тензорными переменными описывает немонотонное установление напряжений при простом сдвиге и другие наблюдаемые эффекты.

Следовательно, можно отметить эквивалентность результатов при двух возможностях выбора внутреннего параметра: тензор обратимых деформаций или тензор средних размеров макромолекулярного клубка. Разумеется, эта эквивалентность носит принципиальный характер: один из случаев реализуется технически значительно проще.

Заметим что при исключении внутренних термодинамических параметров из системы определяющих уравнений получаем определяющие уравнения в форме дифференциальных уравнений или соотношений интегрального типа. Например, из соотношений (3.1) — (3.4) находим

$$\frac{d}{dt}(\sigma_{ik} + p\delta_{ik}) - \nu_{ij}(\sigma_{jk} + p\delta_{jk}) - \nu_{kj}(\sigma_{ji} + p\delta_{ji}) = -\frac{1}{\tau}(\sigma_{ik} + p\delta_{ik} - 2\eta\gamma_{ik}) \quad (4.3)$$

Если бы величины  $\tau$  и  $\eta$  в уравнении (4.3) были постоянны, то оно относилось бы к типу уравнений, которые исследовал Олдройд [16]. Однако указанные величины, как показано формулой (3.3), являются функциями первого инварианта тензора дополнительных напряжений. Обратим в этой связи внимание на то, что нестационарное поведение модели (4.3) оказывается различным в случаях выбора в качестве аргумента функции (3.3) напряжений или градиентов скорости.

Уравнение (4.3) в линейном по градиенту скорости приближении сводится к уравнению Максвелла, а при  $\tau=0$  — к определяющему уравнению нелинейной вязкой жидкости, свойства которой первоначально ошибочно приписывали полимерным жидкостям.

Таким образом, основы динамики полимерных жидкостей, сформулированной на основе динамики отдельной макромолекулы, можно считать достаточно надежными. Отметим, что рассматриваемая точка зрения является несколько более общей, чем распространенное [3, 4] представление о релаксирующей в образованной другими цепями «трубке» макромолекуле, и эта общность необходима для правильного описания экспериментальных фактов. Представление о релаксирующей макромолекуле приводит к неверным следствиям, например, при рассмотрении разбавленной смеси двух представителей гомологического ряда полимера [8]. Другой при-

мер: невозможность правильно описать нестационарную оптическую анизотропию полимерных жидкостей на основе представления о рептирующей макромолекуле.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Curtiss C. F., Bird R. B.* A kinetic theory for polymer melts // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. № 3. P. 2016–2033.
2. *Lodge A. S., Schieber J. D., Bird R. B.* The Weissenberg effect at finite rod-rotation speeds // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. № 6. P. 4001–4007.
3. *Gennes P. G., de.* Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 55. № 3. P. 572–579.
4. *Doi M., Edwards S. F.* Dynamics of concentrated polymer systems // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1978. V. 74. № 10. P. 1789–1801.
5. *Volkov V. S., Vinogradov G. V.* Relaxational interactions and viscoelasticity of polymer melts. Pt I. Model development // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1985. V. 18. № 2. P. 163–172.
6. *Volkov V. S., Vinogradov G. V.* Relaxational interactions and viscoelasticity of polymer melts. Pt II. Rheological properties in shear and elongational flows // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1987. V. 25. № 3. P. 261–275.
7. *Гребнев В. Л., Покровский В. Н.* Вязкоупругость линейных полимеров: эффекты второго порядка // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 1987. Т. 29. № 9. С. 704–710.
8. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.* Теория вязкоупругости разбавленных смесей линейных полимеров // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 1984. Т. 26. № 8. С. 573–577.
9. *Покровский В. Н., Пышнограй Г. В.* Нелинейные эффекты в динамике концентрированных растворов и расплавов полимеров // *Изв. АН СССР. МЖГ.* 1990. № 4. С. 88–96.
10. *Graessley W. W.* The entanglement concept in polymer rheology // *Adv. Polym. Sci.* V. 16. Berlin a. o.: Springer, 1974. P. 1–179.
11. *Покровский В. Н., Кручинин Н. П.* О нелинейных эффектах при течении линейных полимеров // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 1980. Т. 22. № 5. С. 335–338.
12. *Алгузов Ю. А., Кекалов А. Н., Покровский В. Н. и др.* Об описании пульсирующего течения растворов полимеров, проявляющих вязкоупругие свойства // Структура гидродинамических потоков (вынужденное течение, тепловая конвекция): Сб. науч. тр./Под ред. Хабахпашевой Е. М., Бердникова В. С. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1986. С. 5–14.
13. *Гроот С. Р., де Жазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
14. *Леонов А. И.* Об описании реологического поведения упруговязких сред при больших упругих деформациях: Препринт № 34. М.: ИПМ АН СССР, 1973. 63 с.
15. *Prokunin A. N.* On the description of viscoelastic flows of polymer fluids // *Rheol. Acta.* 1989. V. 28. № 1. P. 38–47.
16. *Oldroyd J. G.* On the formulation of rheological equations of state // *Proc. Roy. Soc. (London).* 1950. V. A200. № 1063. P. 523–541.

Москва,  
Красноярск

Поступила в редакцию  
10.I.1990