

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ В ТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ

Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин

(Москва)

Описываются наиболее существенные особенности реологических свойств полимеров в текучем состоянии и показывается, что функции, характеризующие эти свойства, могут быть представлены в форме температурно-инвариантных зависимостей, которые кроме того, по крайней мере, для линейных полимеров, оказываются универсальными, т. е. не зависящими от природы полимеров. Описание комплекса реологических свойств дается на примере экспериментального исследования промышленных полимеров отечественного производства: полизобутилена П-20 с молекулярным весом 100 тыс. и полипропилена ОП-30 с молекулярным весом 700 тыс. Кроме того, для проверки полученных выводов привлекались результаты исследования полиэтиленов («алкатин-2» и др.), полистирола блочного и т. д.

Для получения возможно более полной характеристики в текучем состоянии использовались результаты опытов, проведенных на ротационном эластовискозиметре РЭВ-1 [1] и капиллярном вискозиметре постоянных давлений [2]. На приборе РЭВ-1 была получена большая часть рассматриваемых ниже данных. В этом приборе реализуется поле напряжений с высокой степенью однородности напряженного состояния ($\sim 98\%$); динамометрическое устройство прибора обладает чрезвычайно высокой жесткостью ($\sim 1 \cdot 10^{10}$ дин см / рад), благодаря чему можно пренебречь влиянием деформации самого динамометра на результаты реологических исследований (см. [3]); постоянная скорость сдвига в исследуемом полимере и прекращение деформирования осуществляются за 0.1 сек; напряжения при заданных кинематических условиях течения фиксируются непрерывно; ошибка терmostатирования не превышает $\pm 1^\circ$ С. Капиллярный вискозиметр использовался для получения данных по вязкости полимеров в установившихся режимах течения при более высоких скоростях сдвига, чем достигалось на ротационном приборе.

Типичные деформационные характеристики полимеров, получаемые на РЭВ-1, представлены на фиг. 1. Здесь в левой части фигуры показана зависимость напряжений сдвига τ от величины относительной деформации γ при различных постоянных скоростях деформации $\dot{\gamma} = \text{const}$ и различных температурах, а в правой части — зависимости напряжений τ от времени t для режима релаксации напряжений (при $\dot{\gamma} = \text{const}$) после прекращения установившегося течения. При малых значениях γ кривые $\tau(\gamma)$ монотонны, увеличение γ сопровождается образованием на этих кривых явно выраженных максимумов τ_m . Во всех случаях при достаточно больших γ достигаются постоянные значения напряжений τ_s .

Характер зависимости $\tau(\gamma)$ обусловливается соотношением между скоростями процессов роста напряжений сдвига с увеличением деформации в системе и их релаксации, соответствующей изменению межмолекулярного взаимодействия и переходу принудительно деформированных макромолекул и наиболее вероятные конформации.

При повторном деформировании наблюдаются следующие характерные эффекты: если течение останавливалось до τ_m , то вид зависимости $\tau(\gamma)$ практически не менялся; при переходе через τ_m при повторном опыте наблюдалось постепенное снижение τ_m , это снижение тем больше, чем большим γ соответствовал момент остановки течения. Если же полимер после прекращения деформации «отдыхает» более или менее длительное время, то наблюдается постепенное восстановление первоначальной формы кривой $\tau(\gamma)$, которое в описываемых опытах всегда было полным.

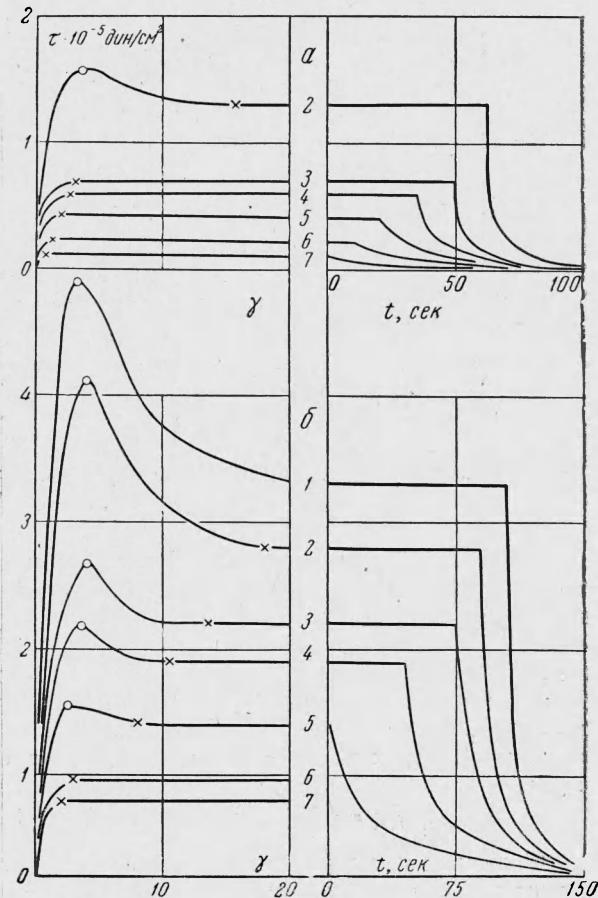
Таким образом, деформирование полимеров в текучем состоянии сопровождается изменением их структуры, проявляющимся в изменении механических свойств. Поэтому τ_m можно рассматривать как предел сдвиговой прочности структуры полимера, переход через который сопровождается интенсивными обратимыми разрушениями этой структуры (при очень высоких значениях γ эти изменения могут быть и необратимыми), а спад напряжений после τ_m можно рассматривать как структурную релаксацию напряжений [4].

Экспериментальные данные, показанные на фиг. 1, позволяют количественно определить параметры, характеризующие прочностные свойства расплавов полимеров. Сюда относятся все величины, связанные с переходом через предел сдвиговой прочности и выходом на режим установившегося течения. В этом отношении показательно отношение τ_m / τ_s . Именно эту величину следует рассматривать как меру прочности структуры.

Для некоторых полимеров (пластифицированный поливинилхлорид) эта величина при повышении γ до нескольких сотен сек^{-1} может достигать значений 2–3, хотя обычно τ_m / τ_s ниже. Так, для полипропилена τ_m / τ_s достигает постоянного значения, равного (при 190°) 1.35 уже при $\gamma = 3 \text{ сек}^{-1}$, и не возрастает при дальнейшем увеличении γ .

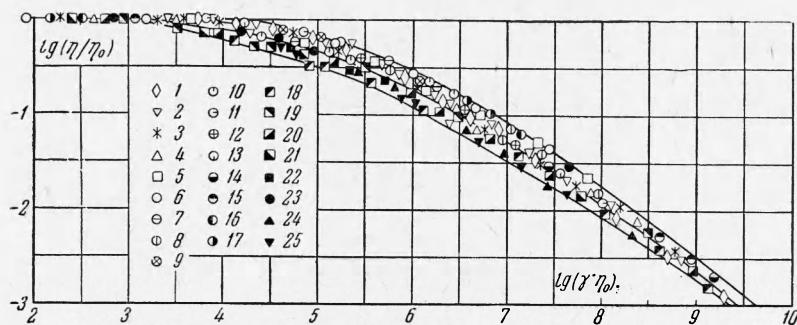
Важное значение имеют величины относительных деформаций, соответствующих переходу через предел сдвиговой прочности и выходу на режим установившегося течения (соответственно γ_m и γ_s). Как показывают данные фиг. 1, γ_s быстро возрастает с увеличением γ , достигая тысяч процентов. Эти огромные значения γ_s соответствуют значительным отрезкам времени, требующимся для достижения стационарных условий течения полимера в различных каналах.

Для дальнейшей систематизации и обобщения экспериментальных данных важен метод построения температурно-инвариантных характеристик, описанный на примере вязкостных свойств в работах [5, 6]. Было показано, что удается достичь инвариантного относительно температуры и универсального по отношению к большой группе полимеров [7] представления вязкостных свойств, если рассматривать зависимость η / η_0 от $\gamma \eta_0$, где η —



Фиг. Типичные экспериментальные результаты:
а) полипропилен, 230°; б) полизобутилен 10°; скорости сдвига, сек^{-1} : 1 — 0.80, 2 — 0.40, 3 — 0.12,
4 — 0.08, 5 — 0.04, 6 — 0.016, 7 — 0.008

эффективная вязкость данного полимера при некотором значении γ , а η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость этого же полимера. По определению, $\eta = \tau_s / \gamma$, а $\eta_0 = \lim \eta$ при $\gamma \rightarrow 0$. Этот метод построения температурно-инвариантных характеристик легко обобщается и на зависимости γ_m и γ_s от γ . Использование в качестве аргумента $\gamma \cdot \eta_0$ позволяет получить температурно-инвариантное представление и этих свойств полимера.



Фиг. 2 Универсальная температурно-инвариантная характеристика вязкости; полипропилен: 1 — 190°, 2 — 210°, 3 — 230°, 4 — 250°, 5 — 270°, 6 — 290°; полизобутилен: 7 — 20°, 8 — 10°, 9 — 0°, 10 — 10°, 11 — 40°, 12 — 60°, 13 — 80°; полистирол (по данным Н. В. Прозоровской): 14 — 150°, 15 — 170°, 16 — 210°, 17 — 230°; полиэтилен: 18 — 150°, 19 — 170°, 20 — 190°, 21 — 210°, 22 — 230°; поливинилбутирил (см. в [6]); 23 — 119°, 24 — 125°, 25 — 155°

Важнейшей характеристикой полимерных систем является их эффективная вязкость. На фиг. 2 показано, что вязкостные свойства исследованных полимеров могут быть представлены в температурно-инвариантной форме, которая, как видно из этой фигуры, является универсальной. Вполне экспериментальных точек на фиг. 2 можно провести усредненную кривую (показана пунктиром), которую и будем называть универсальной температурно-инвариантной характеристикой вязкости полимеров в текущем состоянии. Эта кривая достаточно хорошо описывается эмпирической формулой

$$\eta_0 / \eta = 1 + 6.12 \cdot 10^{-3} \gamma \cdot \eta_0^{0.355} + 2.35 \cdot 10^{-4} (\gamma \cdot \eta_0)^{0.71} \quad (1)$$

Величина η_0 характеризует индивидуальные особенности данного полимера; по η_0 определяется зависимость вязкости полимера от молекулярного веса и температуры.

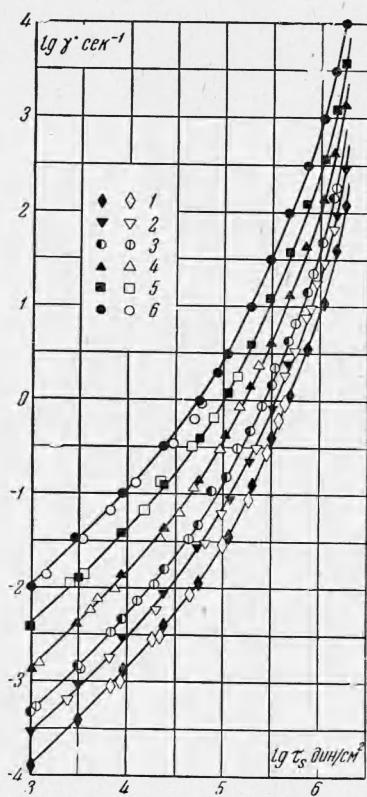
Во многих случаях экспериментально удается непосредственно достичь области прямой пропорциональности между τ_s и γ (т. е. отклонения от условия $\tau_s / \gamma = \text{const}$ не выходят за пределы экспериментальных ошибок). В других случаях для определения η_0 необходимо прибегать к тем или иным методам экстраполяции (см., например, [6]). Однако исходя из данных фиг. 2, можно утверждать, что существование области ньютоновского течения у рассматриваемых полимеров является экспериментальным фактом, т. е. полимеры ведут себя не как пластичные, а как истинно вязкие среды. При этом аномалия вязкости проявляется с увеличением γ (или τ_s) постепенно, т. е. в области аномальной вязкости возрастанию γ отвечает постепенное обратимое (тиксотропное) и все более глубокое разрушение первоначальной структуры полимера.

Сказанное оправдывает представление об аномалии вязкости как об области «структурной» вязкости. Однако, как это имеет место в органических полимерных системах, в отличие, например, от бентонитовых глин, эта область растягивается на

многие десятичные порядки по напряжениям (скоростям) сдвига, а области полностью разрушенной структуры (наименьшей ньютоновской вязкости) в расплавленных полимерах экспериментально достичь вообще не удается, что, вероятно, связано с тем, что при дальнейшем повышении γ начинает происходить не только обратимое (тиксотропное) разрушение структур в полимере, но и развиваются необратимые изменения самих макромолекул (механодеструкция). Кроме того, при повышении скорости развиваются большие диссипативные потери и становится возможным возникновение неустойчивого режима течения (эластическая турбулентность [8]). Относительное влияние этих факторов для различных полимеров может быть различным, однако в настоящее время не удавалось повысить скорости сдвига выше предела, соответствующего максимальным значениям величины γ на фиг. 2.

Использование температурно-инвариантной характеристики вязкости позволяет существенно расширить диапазон изменения γ при построении кривых течения, под которыми понимают зависимость $\gamma(\tau_s)$. На фиг. 3 показаны кривые течения полипропилена при различных температурах. Часть точек (показанная на этой фигуре светлыми значками) получена непосредственно экспериментально, другие (зачерненные значки) получены экстраполяцией с использованием температурно-инвариантной характеристики вязкости полипропилена. Как видно из фиг. 3, кривые течения перекрывают диапазон изменения скоростей сдвига в 10^8 раз и напряжений сдвига — больше чем в 10^3 раз, при этом эффективная вязкость полимера уменьшается более чем в 10^3 раз. Существенно также, что экспериментально удается наблюдать довольно значительный участок ньютоновского течения (нижние ветви кривых течения). Для правой части фиг. 1 зависимости $\lg(\tau/\tau_s)$ от t представлены на фиг. 4; эти релаксационные кривые оказываются зависящими от τ_s (т. е. релаксационные свойства полимеров нелинейны по напряжениям) и не подчиняющимися экспоненциальному закону максвелловской релаксации. Лишь при достаточно малых γ , соответствующих области ньютоновского течения, релаксационные свойства рассматриваемых систем оказываются линейными, т. е. релаксационные кривые становятся не зависящими от напряжений и могут непосредственно рассматриваться как действительные характеристики релаксационных свойств полимера. Другим экспериментальным доказательством линейности вязко-упругих свойств при достаточно малых γ может служить сопоставление релаксационных кривых с кривыми развития напряжений при выходе на режим установившегося течения: в случае линейной вязко-упругости одна кривая должна быть зеркальным изображением другой.

Релаксационные свойства полимеров и в линейной области (при малых γ) не описываются одним значением времени релаксации. Однако характерно, что кривизна зависимости $\lg(\tau/\tau_s)$ от t существенно сказывается только при малых t , затем эти зависимости становятся практически прямыми линейными, т. е. в течение некоторого времени поведение полимера при

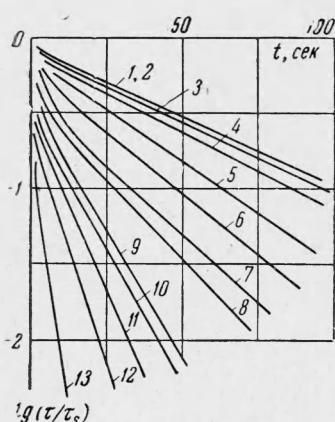


Фиг. 3. Кривые течения полипропилена: 1 — 190°, 2 — 210°, 3 — 230°, 4 — 250°, 5 — 270°, 6 — 290°

релаксации можно моделировать одним максвелловским элементом с характерным временем θ_0 , определяемым по тангенсу угла наклона прямолинейного участка графика зависимости $\lg(\tau/\tau_s)$ от t . Скорее всего, при достаточно больших t прямолинейный участок вновь переходит в криволинейный, соответствующий большим временам релаксации. Однако экспериментально такой участок обнаружить не удается, что, вероятнее всего, связано не с принципиальным его отсутствием, а с трудностями измерения очень малых напряжений при помощи динамометра высокой жесткости, а снижение жесткости динамометра ведет к возникновению больших и неопределенных ошибок, вызванных его деформациями [3].

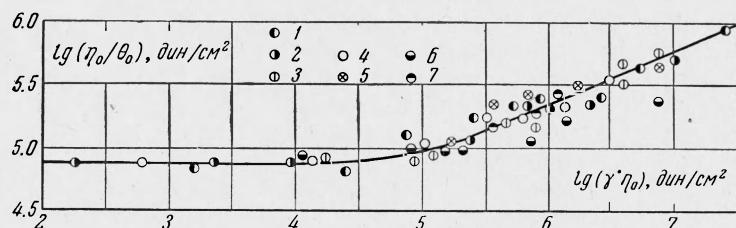
На фиг. 5 представлена зависимость η_0/θ_0 от $\gamma\eta_0$ (в логарифмических координатах). И в этом случае удается построить температурно-инвариантную характеристику, которая, как показывают данные фиг. 5, оказывается универсальной по отношению к рассматриваемым полимерам.

Очевидно, что данные фиг. 5 характеризуют собой закономерность изменения релаксационного спектра при возрастании γ . Отметим два экспериментальных факта. Во-первых, эти изменения происходят одинаково для различных исследованных полимеров, вне зависимости от температуры. Во-вторых, эти изменения происходят так, что характеристические времена процесса релаксации убывают по мере возрастания γ . Таким образом, при увеличении скорости сдвига происходит следующее: и эффективная вязкость, и характеристические времена релаксации уменьшаются, причем оба процесса обладают одними и теми же закономерностями. Естественно тогда предположить, что изменение релаксационных (вязко-упругих) свойств полимеров в текущем состоянии, протекающее при повышении скорости деформации в сто-



Фиг. 4. Типичные релаксационные кривые; полипропилен. 230°; скорость сдвига (сек⁻¹): 1 — 0.004, 2 — 0.008, 3 — 0.012, 4 — 0.016, 5 — 0.04, 6 — 0.03, 7 — 0.12, 8 — 0.16, 9 — 0.32, 10 — 0.40, 11 — 0.80, 12 — 1.60, 13 — 4.0

ные времена релаксации уменьшаются, причем оба процесса обладают одними и теми же закономерностями. Естественно тогда предположить, что изменение релаксационных (вязко-упругих) свойств полимеров в теку-



Фиг. 5. Зависимость релаксационных свойств (по θ_0) от условий, определяющих режим деформации; полипропилен: 1 — 190°, 2 — 250°, 3 — 290°; полиэтилен: 4 — 150°; полизобутилен: 5 — 10°, 6 — 0°, 7 — 10°

руону убывания характеристических времен релаксации, является причиной аномалии вязкости. Универсальность же температурно-инвариантной характеристики вязкости определяется универсальным характером изменения релаксационных свойств при повышении скорости сдвига.

Как бы ни строилась теория нелинейного поведения полимеров, в любом случае при достаточно малых значениях параметров должны выполняться соотношения линейной теории вязко-упругости; поэтому для всех

случаев релаксационный спектр, характеризующий линейную область механического поведения, остается свойством системы. Обычно спектральные функции находят по данным динамических (частотных) или иных испытаний, проводимых в более или менее узком диапазоне изменения частоты (или времени), используя при этом те или иные приближенные методы обращения известных интегральных преобразований [9]. Так, в частности, зная динамическую вязкость η_d как функцию частоты ω , можно рассчитать частотный спектр по формуле

$$N(\omega) = \frac{2}{\pi} \operatorname{Re}[i\eta_d(i\omega)] \quad (2)$$

где под $N(\omega)$ понимают [9] функцию, определяемую как оригинал изображения по Лапласу, причем изображение этого оригинала представляет собой функцию релаксации напряжений после мгновенного задания постоянной деформации. Здесь было бы интересно, не обращаясь к специальным динамическим испытаниям, найти функцию $N(\omega)$, применив сделанное выше обобщение данных по вязкостным свойствам рассматриваемых систем. При этом можно использовать следующий известный и неоднократно проверявшийся экспериментальный факт (см., например, [10]): зависимости $\eta_d(\omega)$ и $\eta(\gamma)$ — эквивалентны. Это позволяет сразу же представить зависимость $\eta_d(\omega)$ в очень широком диапазоне изменения частоты формулой

$$\eta_0 / \eta_d = 1 + 6.12 \cdot 10^{-3} (\omega\eta_0)^{0.355} + 2.35 \cdot 10^{-4} (\omega\eta_0)^{0.71} \quad (3)$$

Отсюда следует также, что из доказанной выше возможности построения температурно-инвариантных характеристик вязкости и их универсальности вытекает возможность представления всех релаксационных и динамических характеристик полимеров в текучем состоянии, включая сюда и сам релаксационный спектр, в температурно-инвариантном виде. Первая часть этого утверждения, прямо следующая как частный случай из выше полученных результатов, была неоднократно подтверждена экспериментально в работах Ферри [11] на примере различных аморфных полимеров. Здесь утверждается и ниже на некоторых примерах будет проиллюстрирована не только возможность построения температурно-инвариантных характеристик вязко-упругого поведения полимеров в текучем состоянии, но и их универсальность по крайней мере по отношению к линейным полимерам.

Подставив теперь (3) в (2) и выполнив все операции, получим зависимость N / η_0 от $\omega\eta_0$, т. е. температурно-инвариантное представление релаксационного (частотного) спектра. Найденное по (2) выражение для $N(\omega)$ имеет вид

$$N(\omega) = \eta_0 \left[\sum_{k=1}^2 L_k (\omega\eta_0)^{0.355k} \right] : \left[\sum_{k=0}^4 M_k (\omega\eta_0)^{0.355k} \right] \quad (4)$$

Значения констант L_k и M_k выражаются через коэффициенты и показатели формулы (3). Максимум, функции (4) лежит при значении $\omega\eta_0$, промежуточном между $8 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^5$ дин/см². Интересно отметить, что это значение $\omega\eta_0$ хорошо коррелируется с данными фиг. 5. А именно, если рассматривать предельное значение θ_0 , которое получается при $\gamma \rightarrow 0$, то можно видеть, что при достаточно малых γ (в линейной области) $(\eta_0 / \theta_0) = (\omega\eta_0) = 8 \cdot 10^4$ дин/см² (при этом следует иметь в виду, что время релаксации θ есть просто величина, обратная релаксационной частоте ω). Таким образом, действительно, значительная часть релаксации протекает именно с таким временем, которое соответствует максимуму релаксационного спектра. Тем самым подтверждаются справедливость тем-

пературно-инвариантного представления спектра, положение максимума по оси $\omega\eta_0$ и стабильность этого положения, по крайней мере, для тех полимеров, экспериментальные данные по которым представлены на фиг. 5.

Аналитическое выражение $N(\omega)$, определяемое по (4), оказывается довольно сложным для дальнейшего использования. Однако, как показывает рассмотрение конкретных рассчитанных значений функции $N/\eta_0(\omega\eta_0)$, ее можно представить — в очень широком диапазоне изменения аргумента — в виде более удобного, а качественно и количественно достаточно точного выражения

$$N/\eta_0 = \begin{cases} 2.24 \cdot 10^{-3} (\omega\eta_0)^{0.40} & (0 < \omega\eta_0 \leq 4.68 \cdot 10^4) \\ 0.166 & (4.68 \cdot 10^4 < \omega\eta_0 \leq 3.80 \cdot 10^5) \\ 7.1 \cdot 10^2 (\omega\eta_0)^{-0.65} & (3.80 \cdot 10^5 < \omega\eta_0 < \infty) \end{cases} \quad (5)$$

Эта функция удовлетворяет известному соотношению теории линейной вязкоупругости

$$\int_0^\infty \frac{N(\omega)}{\omega} d\omega = \eta_0$$

Формула (5) определяет универсальный релаксационный спектр полимеров, находящихся в текучем состоянии, для линейной области их механического поведения. В независимой экспериментальной проверке частных случаев деформации заключена возможность опровергивания справедливости полученных выше выводов. Конечно, уже сам факт эквивалентности функций $\eta_d(\omega)$ и $\eta(\gamma)$ предопределяет справедливость дальнейших выводов об универсальности релаксационных свойств полимеров в текучем состоянии и следующих из установленного вида зависимости $N(\omega)$ формах различных вязко-упругих функций (релаксационных, динамических и запаздывания). Тем не менее, представляет особый интерес обратиться к принципиально независимому эксперименту. Таким экспериментом, в соответствии с выше приведенным материалом, может быть релаксация напряжений после остановки установившегося течения при сохранении постоянной деформации.

Используя принцип Больцмана — Вольтерра, можно показать, что для рассматриваемого случая зависимость напряжений от времени $\tau(t)$ выражается через $N(\omega)$ интегральным преобразованием вида

$$\tau(t) = \gamma \int_0^\infty \frac{N(\omega)}{\omega} e^{-t\omega} d\omega \quad (6)$$

или в универсализированной температурно-инвариантной форме

$$\frac{\tau(t/\eta_0)}{\tau_s} = \int_0^\infty \frac{N(x)\eta_0}{x} e^{-(t/\eta_0)x} dx \quad (7)$$

$$x = \omega\eta_0$$

Отметим, что, как следует из сравнения определения функции $N(\omega)$ с выражением (6), случай релаксации напряжений после мгновенного задания постоянной деформации, поддерживаемой во время опыта постоянной, не эквивалентен случаю релаксации напряжений после мгновенной остановки установившегося течения также при сохранении постоянной деформации.

Результаты расчета зависимости (τ/τ_s) от t/η_0 по формуле (7) представлены на фиг. 6 в виде сплошной линии. Экспериментальные данные для некоторых типичных случаев, полученных в линейной области по скоростям деформации, представлены на этой же фигуре в виде отдельных

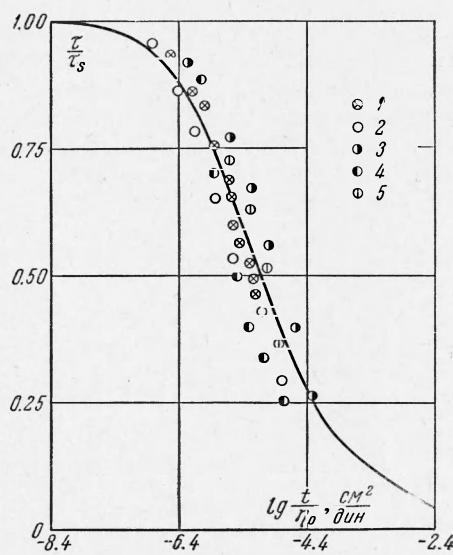
точек. Как видно, расчетная кривая удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, полученными для различных по своей химической природе полимеров, для которых, однако, выполняется принцип универсальности температурно-инвариантной характеристики вязкости. Тем самым данные фиг. 6 подтверждают высказанный выше принцип универсальности температурно-инвариантного релаксационного спектра для полимеров, находящихся в текущем состоянии, и найденное его аналитическое представление.

Выше был получен универсальный релаксационный спектр полимеров для линейной области и показано, что при повышении γ и переходе в нелинейную область спектр изменяется так, что происходит убывание характерных времен релаксации. Эксперимент не отвечает количественно на вопрос, как именно происходят изменения $N(\omega)$, указывая лишь на направление этого процесса. Однако была предложена феноменологическая теория [12], в основу которой в качестве предположения был положен доказанный выше факт убывания характерных времен релаксации с ростом γ . Согласно этой теории, уменьшение η при увеличении γ вызывается «усечением» релаксационного (частотного) спектра со стороны малых ω . Тогда можно записать, что

$$\eta(\gamma) = \int_{\omega_0(\gamma)}^{\infty} \frac{N(\omega)}{\omega} d\omega \quad (8)$$

где функция $\omega_0(\gamma)$, играющая центральную роль в теории [12], показывает, до какой частоты ω_0 обрезается спектр при заданной скорости деформации, т. е. представляет собой функцию изменения релаксационного спектра. Определим $\omega_0(\gamma)$, исходя из уравнения (8) и вышеполученных выражений $\eta(\gamma)$ (см. (1)) и $N(\omega)$ (см. (5)). При этом, очевидно, получим универсальную температурно-инвариантную функцию $\omega_0(\gamma)\eta_0$, поскольку в (1) и (5) именно в таком виде представлены аргументы η и N . Численное решение уравнения (8) относительно $\omega_0(\gamma)$ показало, что $\omega_0 = \gamma\eta_0$, т. е. во всех случаях $\omega_0 = \gamma$, и функция изменения спектра $\omega_0(\gamma)$ оказывается вообще универсальной функцией, не зависящей ни от каких индивидуальных параметров полимера. Такой вид функции $\omega_0(\gamma)$ означает, что при переходе к установившемуся режиму течения вязкоупругих полимеров, происходящему со скоростью сдвига γ , осуществляется разрушение тех структурных элементов полимера, которые ответственны за релаксационные процессы, происходящие с частотами, меньшими чем эта скорость сдвига.

В работе [12] связь между $N(\omega)$, $\eta(\gamma)$ и $\omega_0(\gamma)$ рассматривалась в самом общем виде. При конкретизации полученных соотношений предполагалось, что разрушение спектра описывается формулой $\omega_0(\gamma) = \gamma / R_{e*}$, где $R_{e*} = 5-6$ — критическое значение критерия эластической турбулентности [8], поскольку полагалось, что именно разрушение вязкоупругих элементов структуры полимера инициирует развитие эластической турбулент-



Фиг. 6. Релаксация напряжений после мгновенной остановки, установившегося течения; полизобутилен: 1 — 22°; полипропилен: 2 — 190°, 3 — 230°, 4 — 250°, 5 — 270°

ности. Полученный выше результат основан на непосредственной обработке экспериментальных данных и не связан ни с какими дополнительными предположениями. Этот результат с точностью до постоянного множителя совпадает с предположением, принятым в [12]. Несовпадение множителей в выражении для $\omega_0(\gamma)$ обусловлено, судя по полученным результатам, вероятнее всего, тем, что локальные изменения структуры при $R_e = 1$ возникают раньше, чем наблюдается развитое хорошо заметное макроскопически неустойчивое течение полимеров (при $R_e = R_{e*} = 5-6$).

Аргумент, полученных выше температурно-инвариантных характеристик γ/η_0 равен $\tau_s(\eta_0 / \eta)$, а из существования температурно-инвариантной универсальной характеристики вязкости следует, что η / η_0 — неявная функция τ_s , т. е. аргумент рассмотренных характеристик будет однозначной функцией сдвиговых напряжений.

Таким образом, изменение вязко-упругих характеристик полимеров в текущем состоянии определяется только действующими напряжениями.

Поступила 17.VI.1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Белкин И. М., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Рогов Б. А., Малкин А. Я., Конюх И. В. Ротационные эластостикозиметры для исследования полимерных систем. Заводск. лаборатория, 1964, т. 30, № 3, стр. 364.
2. Виноградов Г. В., Прозоровская Н. В. Исследование расплавов полимеров на капиллярном вискозиметре постоянных давлений. Пластические массы, 1964, № 5, стр. 50.
3. Леонов А. И., Малкин А. Я., Виноградов Г. В. О влиянии жесткости динамометрических устройств на результаты реологических измерений. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, № 3, стр. 335.
4. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Каргин В. А. О тиксотропии полимеров в вязко-текущем состоянии. Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 6, стр. 1421.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А. Реология полимеров. Температурно-инвариантная характеристика аномально-вязких систем. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 3, стр. 574.
6. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya. Temperature-independent Viscosity Characteristics of Polymer Systems, J. Polymer Sci., 1964, A2, No. 5, p. 2357.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А. Реология полимеров. Об универсальности температурно-инвариантной характеристики вязкости полимерных систем. Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 4, стр. 890.
8. Малкин А. Я., Леонов А. И. О критериях неустойчивости режимов сдвиговых деформаций упруго-вязких полимерных систем. Докл. АН СССР, 1963, т. 151, № 2, стр. 380.
9. Gross B. Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity, Hermann, Paris, 1953.
10. Padden F. J., De Witt T. W. Some Rheological Properties of Concentrated Polyisobutylene Solutions. J. Appl. Phys., 1954, vol. 25, No. 9, p. 1086.
11. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. иностр. лит., М., 1963.
12. Леонов А. И. Теория тиксотропии упруговязких сред с непрерывным распределением времен релаксации. ПМТФ, 1964, № 4.