

# Υπολογιστική Ρεολογία: Μια Νέα Επιστήμη

του Ευάγγελου Χ. Μητσούλη

Η έρευνα στον τομέα της μηχανικής μη Νευτωνικών ρευστών έχει κάνει μεγάλα άλματα πρόσφατα, χάρη όχι μόνο στην ανάπτυξη νέων πειραματικών και θεωρητικών μεθόδων αλλά και στη χρήση νέων ισχυρών υπολογιστών. Τα αποτελέσματα έχουν σημαντικές επιπτώσεις ιδίως σε διεργασίες μορφοποίησης υλικών.

## Εισαγωγή

Ως ρεολογία ορίζεται η μελέτη της παραμόρφωσης και ροής της ύλης. Ο όρος έχει αρχαίες ελληνικές ρίζες στον 5ο π.Χ. αιώνα όταν ο φιλόσοφος Ηράκλειτος αναγνώρισε την σχετική αλλαγή όλων των στοιχείων στο γνωστό του ρητό *τα πάντα ρεή*. Έτσι ο όρος ρεολογία θα μπορούσε να αναφερθεί σε όλα τα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των κλασικών οριακών περιπτώσεων των Νευτωνικών ρευστών, όπως το νερό, και των ελαστικών στερεών, όπως το καουτσούκ. Παρ' όλα αυτά, οι ακραίες αυτές περιπτώσεις θεωρούνται συχνά έξω από την περιοχή της καθ' αυτού ρεολογίας, η οποία ασχολείται ως επί το πλείστον με υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται ως *ισξοδοελαστικά*. Εάν τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται σαν στερεά, τότε ονομάζονται *ισξοδοελαστικά στερεά*, ενώ εάν συμπε-

ριφέρονται σαν ρευστά ονομάζονται συνήθως *ελαστικά ρευστά*.

Μια σπουδαία κατηγορία βιομηχανικών ρευστών δεν παρουσιάζουν ισχυρό *ισξοδοελαστικό* χαρακτήρα αλλά έχουν ιδιότητες που δεν μπορούν να τα κατατάξουν στα κλασικά Νευτωνικά υλικά. Αυτά τα επωνομαζόμενα *ανελαστικά μη Νευτωνικά ρευστά* θεωρούνται επίσης μέρος της ρεολογίας, και μαζί με τα ελαστικά ρευστά αποτελούν τη βάση ενός σπουδαίου και συγχρονου πεδίου έρευνας που λέγεται *μη Νευτωνική Ρευστομηχανική*.

Τα περισσότερα ρευστά βιομηχανικού ενδιαφέροντος είναι μη Νευτωνικά. Λιπαντικά, απορρυπαντικά, χρώματα, μελάνη εκτύπωσης, κρέμες, επικολλητικές ουσίες και κυρίως όλα τα πλαστικά σε μορφή τήγματος αποτελούν καθαρά παραδείγματα μη Νευτωνικών υλικών, αλλά η παράθεση όλων των υλικών αυτών είναι πράγματι ατέλειωτη. Η πρακτική σπουδαιότητα της ρεολογίας σαν επιστημονικό θέμα θεωρείται επομένως αυταπόδεικτη. Και όμως ο όρος *ρεολογία* δεν έχει γίνει ακόμα αποδεκτός ευρέως στο πλατύ κοινό ή ακόμα και στα λεξικά, ελληνικά ή ξένα, και το γεγονός αυτό δεν είναι άσχετο με κάποια φαινόμενα. Ιδίως η γραφή με λατινικούς χαρακτήρες *rheology* τυχάνει να επειδή είναι το *r* και το *t* δίπλα στο πληκτρολόγιο, έχει ως αποτέλεσμα πολλοί εκδότες να νομίζουν ότι έχει γίνει λάθος και να αντικαθιστούν το *rheology* με το *theology*. Η συχνότητα τέτοιων τυπογραφικών λάθων έχει αποδειχθεί ότι

βρίσκεται έξω από τα όρια του τυχαίου.

Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει πολλούς συγγραφείς να χρησιμοποιούν στη ρεολογική βιβλιογραφία τον όρο του αριθμού *Deborah (De)*, όνομα του οποίου η αναφορά βρίσκεται στην Παλαιά Διαθήκη στο βιβλίο των Κριτών (Κεφ. 5, στ. 5). Ο αριθμός *Deborah* ορίζεται ως:

$$De = \frac{\lambda}{\theta} \quad (1)$$

όπου  $\lambda$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης του υλικού και  $\theta$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος της υπό μελέτη διεργασίας. Θα πρέπει εδώ να υπενθυμίσουμε ότι σύμφωνα με τη θεωρία της *ισξοδοελαστικότητας*, χρόνος χαλάρωσης είναι ένα μέγεθος που εκφράζει τον χρόνο που απαιτείται προκειμένου ένα υλικό το οποίο υφίσταται μια δεδομένη «διαταραχή» (όπως π.χ. μια εξαναγκασμένη ροή ενός τήγματος πολυμερούς μέσω στενού αγωγού) επανέλθει σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Μαθηματικά ο χρόνος χαλάρωσης  $\lambda$  ορίζεται από μια σχέση της μορφής

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\lambda)$$

όπου  $\sigma$  η τιμή ενός μεγέθους που χαρακτηρίζει το υλικό στη χρονική  $t$  από την στιγμή επιβολής της «διαταραχής», και  $\sigma_0$  η τιμή του αντίστοιχου μεγέθους την χρονική στιγμή της επιβολής της «διαταραχής». Γενικά, ο χρόνος χαλάρωσης συνδέεται με μια σειρά χαρακτη-

**Ο Δρ. Ευάγγελος Μητσούλης είναι καθηγητής στο τμήμα χημικών μηχανικών του Πανεπιστημίου Οττάβας, Καναδά, και επισκέπτης καθηγητής στο ομώνυμο τμήμα του ΕΜΠ.**

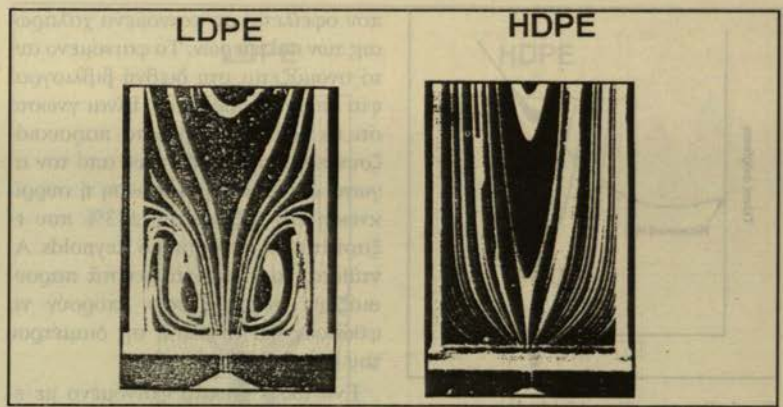
ριστικών της μοριακής δομής του υλικού (MB, πυκνότητα κόμβων, διακλαδώσεις μοριακής αλυσίδας, κατανομή MB, κλπ.) κατά τρόπους που δεν έχουν διευκρινιστεί πλήρως.

Από τον τρόπο ορισμού του  $\lambda$ , είναι προφανές ότι για Νευτωνικά υλικά, το  $\lambda$  είναι μηδέν, ενώ για ελαστικά στερεά, το  $\lambda$  είναι άπειρο. Για βιομηχανικά υλικά το  $\lambda$  κυμαίνεται από 10-6 s για λιπαντικά, μέχρι αρκετά δευτερόλεπτα για τήγματα πλαστικών.

Πολλές φορές ο αριθμός De αντικαθίσταται από τον αδιάστατο λόγο τάσεων  $S_R$ . Οι δύο αριθμοί είναι ισοδύναμοι και έχουν χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά στην υπολογιστική ρεολογία.

Η έννοια του αριθμού De είναι χρήσιμη επειδή δείχνει ότι δεν είναι μόνο ο χρόνος χαλάρωσης του υλικού που καθορίζει τη συμπεριφορά του αλλά και ο χρόνος της διεργασίας παραμόρφωσης. Π.χ. είναι δυνατόν ένα υλικό με μέτριο χρόνο χαλάρωσης να υπόκειται σε διεργασία πολύ ταχείας παραμόρφωσης, με αποτέλεσμα ο αριθμός De να είναι πολύ υψηλός και το υλικό να συμπεριφέρεται σαν ελαστικό στερεό.

Οι παραπάνω έννοιες μας φέρνουν έτσι στο κυρίως πρόβλημα που αντιμετωπίζει η επιστήμη της ρεολογίας σήμερα, δηλαδή την πρόβλεψη της συμπεριφοράς ελαστικών ρευστών σε πολύπλοκες ροές όπου η τάξη μεγέθους



Σχ. 1. Διαφορά στη συμπεριφορά ροής τμημάτων πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE, ανάπτυξη στροβίλων) και υψηλής πυκνότητας (HDPE, έλλειψη στροβίλων) σε κυλινδρική στένωση με λόγο 4:1 για την ίδια παροχή [2].

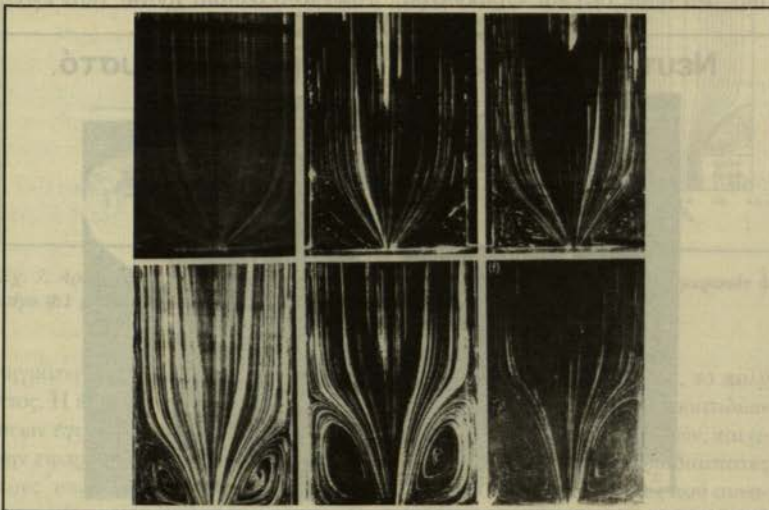
του χρόνου της διεργασίας είναι πολύ μικρότερη από το χρόνο χαλάρωσης του υλικού και επομένως ο αριθμός De είναι μεγάλος. Τέτοιες καταστάσεις συμβαίνουν πολύ συχνά στη βιομηχανία παραγωγής και επεξεργασίας υλικών. Παρ' όλα αυτά, μόνο πρόσφατα χάρη στις δυνατότητες που παρέχουν οι σύγχρονοι ισχυροί υπολογιστές έχει επιτευχθεί κάποια πρόοδος στο θέμα της επιστημονικής ρεολογικής τεχνολογίας, ώστε να προσεγγίσουμε ικανοποιητικά την πρόκληση που μας παρουσιάζεται.

Προκειμένου να δώσουμε κάποια γεύση των προβλημάτων που αντιμετωπίζονται τη στιγμή της συγγραφής

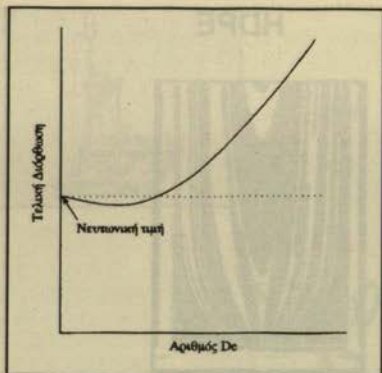
του παρόντος, είναι ενδιαφέρον να δώσουμε ένα απλό παράδειγμα που έχει χαρακτηριστεί σαν πρότυπο πρόβλημα (benchmark) στη διάρκεια των διεθνών Workshops της υπολογιστικής ρεολογίας [1].

Ας θεωρήσουμε μία απότομη κυλινδρική συστολή με λόγο 4:1, στην οποία το ρευστό ρέει κάτω από την επίδραση πίεσης από τον μεγάλο στον μικρό διαμέτρου αγωγό. Μας ενδιαφέρουν ιδιαίτερα τα γενικά χαρακτηριστικά της ροής στην περίπτωση ρεολογικά πολύπλοκων υλικών. Στο σχ. 1 εμφανίζονται φωτογραφίες της ροής πολυμερικών τμημάτων πολυαιθυλενίου χαμηλής (LDPE) και υψηλής (HDPE) πυκνότητας στην ίδια περίπου παροχή [2]. Η εμφάνιση μεγάλων στροβίλων για το LDPE και η εξαφάνισή τους για το HDPE είναι ένα κλασικό παράδειγμα μη Νευτωνικής συμπεριφοράς, το οποίο οφείλεται στην ιξωδοελαστικότητα. Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει η ροή πολυμερικών διαλυμάτων του σχ. 2, όπου εμφανίζεται η σημαντική αύξηση των στροβίλων με αύξηση της παροχής [3,4].

Ενα άλλο χαρακτηριστικό της ροής αφορά την πτώση πίεσης για τη ροή πολύ μεγαλύτερης της αναγκαίας για Νευτωνικά ρευστά. Σε αδιάστατη μορφή, η παραπάνω πτώση πίεσης που απαιτείται ονομάζεται τελική διόρθωση ή διόρθωση Couette ή Bagley (από τα ονόματα των αντιστοίχων επιστημόνων που έκαναν πειραματικές μετρήσεις σε Νευτωνικά και μη Νευτωνικά ρευστά αντίστοιχα). Το σχ. 3 δείχνει τυπικά



Σχ. 2. Ανάπτυξη στροβίλων σε κυλινδρική στένωση με λόγο 4:1 για πολυμερικό διάλυμα πολυακυλαμίδιου. Η παροχή αυξάνεται από αριστερά στα δεξιά [3,4].



Σχ. 3. Σχηματική αναπαράσταση της τελικής διόρθωσης σαν συνάρτηση του αριθμού De σε ροή μέσα από κυλινδρική στένωση.

παραδείγματα της τελικής διόρθωσης σαν συνάρτηση του αριθμού De. Η μικρή μείωση της διόρθωσης για μικρές τιμές του De είναι πολύ δύσκολο να μετρηθεί πειραματικά αλλά προβλέπεται από όλες τις αριθμητικές επιλύσεις. Αντίθετα, η μεγάλη αύξηση της διόρθωσης σε μεγαλύτερες τιμές του De είναι εύκολο να μετρηθεί πειραματικά αλλά παρουσιάζει εξαιρετικές δυσκολίες και αποτελεί μεγάλη πρόκληση στις προσομοιώσεις ιξωδοελαστικότητας για υλικά μεγάλης ιξωδοελαστικότητας.

Τα δύο ανωτέρω αναφερόμενα χαρακτηριστικά ροής αποτελούν δύο απλά αλλά σημαντικά παραδείγματα τα οποία είναι εύκολο να προσομοιωθούν σε χαμηλές τιμές του De δύσκολα μετρώνται πειραματικά, ενώ δραματικά φαινόμενα που εύκολα παρατηρούνται στο εργαστήριο εμφανίζουν σημαντικές προκλήσεις ακόμα και για τους πιο προχωρημένους αριθμητικούς προσομοιωτές.

Προβλήματα με ελεύθερες επιφάνειες παρουσιάζουν επίσης μεγάλο ενδιαφέρον για ρεολογικούς υπολογισμούς. Το πιο απλό αλλά και δραματικό παράδειγμα προσφέρεται κατά την έξοδο ρεολογικά πολύπλοκων υλικών από αγωγούς μικρής διαμέτρου, όπως οι μήτρες εκβολής που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πλαστικών [5]. Τα υλικά παρουσιάζουν μία υπέρμετρη διόγκωση κατά την έξοδό τους,

που οφείλεται σε φαινόμενα χαλάρωσης των πολυμερών. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται στη διεθνή βιβλιογραφία *extrudate (die) swell*. Είναι γνωστό ότι τα Νευτωνικά ρευστά παρουσιάζουν κατά την έξοδό τους από τον αγωγό μια ελαφρή διόγκωση ή συρρίκνωση της τάξεως του  $\pm 13\%$  που εξαρτάται από τον αριθμό Reynolds. Αντίθετα, τα ελαστικά ρευστά παρουσιάζουν αυξήσεις που μπορούν να φθάσουν και το 400% της διαμέτρου του αγωγού (βλ. σχ. 4).

Ένα άλλο γνωστό φαινόμενο με ελεύθερη επιφάνεια που απαντάται στη ρεολογία είναι το φαινόμενο Weissenberg (βλ. σχ. 5, [5]). Στη περίπτωση Νευτωνικών ρευστών όπως το νερό, η περιστροφή του στελέχους έχει σαν αποτέλεσμα την προς τα κάτω τοποθέτηση της ελεύθερης επιφάνειας ώστε να εξισορροπεί τις φυγόκεντρες δυνάμεις. Στην περίπτωση των ελαστικών ρευστών παρουσιάζονται ιξωδοελαστικά φαινόμενα λόγω κάθεται των τάσεων, τα οποία προκαλούν αναρρίχηση του υλικού στο περιστρεφόμενο στέλεχος.

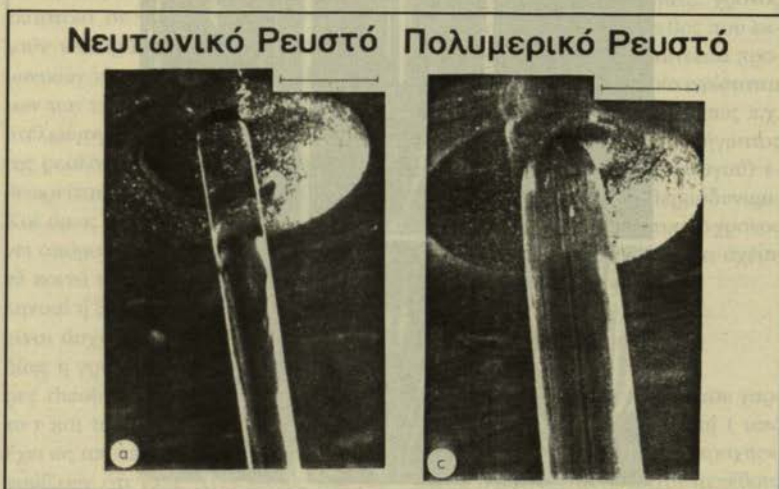
Τα σχήματα 1-5 παρουσιάζουν απλώς ορισμένες από τις πιο απλές αλλά και βασικές πτυχές του θεωρητικού ενδιαφέροντος των μη Νευτωνικών ελαστικών ρευστών. Αποτελούν μάλλον παραδείγματα τύπων προβλημάτων που απασχολούν τώρα το ερευνητικό πεδίο της υπολογιστικής ρεολογίας. Παρ' όλα αυτά, όλο και περισσότερο

παρουσιάζεται η ανάγκη να μελετηθούν πρακτικά προβλήματα της βιομηχανίας, ιδίως στις περιοχές της διεργασίας πολυμερών και παραγωγής πλαστικών υλών.

## Υπολογιστική ρεολογία: ορισμός του προβλήματος

Το βασικό πρόβλημα στην υπολογιστική ρεολογία τοποθετείται ως εξής: Έχοντας επακριβή δεδομένα του ιξώδους των ρευστών και ορισμένα σωστά αλλά ίσως περιορισμένα δεδομένα ιξωδοελαστικότητας, είναι δυνατόν να προσομοιωθούν επακριβώς ροές του τύπου που εμφανίζονται στα σχήματα 1-5; Για το σκοπό αυτό χρειάζονται πέρα από τις γνωστές εξισώσεις διατήρησης ορμής, μάζας και ενέργειας, ρεολογικές καταστατικές εξισώσεις (constitutive equations) που μπορούν να περιγράψουν τη συμπεριφορά των υλικών αυτών. Μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούντο στις προσομοιώσεις μάλλον απλά ρεολογικά μοντέλα διαφροικού τύπου, όπως το μοντέλο *Maxwell* και *Oldroyd-B* [6]. Τα αποτελέσματα όμως υπήρξαν μάλλον απογοητευτικά καθώς οι εξισώσεις αυτές που χρησιμοποιούν σταθερές τιμές για τις ιδιότητες των υλικών περιέγραφαν φαινόμενα κυρίως Νευτωνικά και γενικά μακράν των παρατηρούμενων στις πειραματικές μετρήσεις.

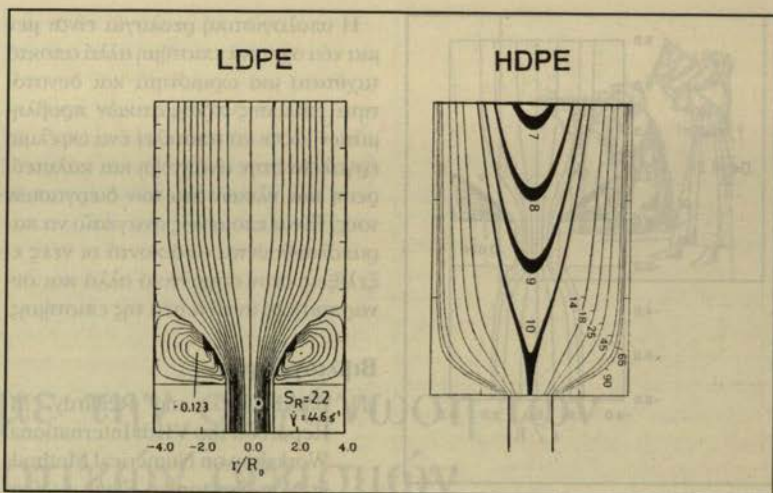
Η κατάσταση έχει βελτιωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, όταν έγινε



Σχ. 4. Διόγκωση Νευτωνικού (αριστερά) και μη Νευτωνικού ρευστού κατά την έξοδό τους από κυλινδρικό αγωγό εκβολής.



Σχ. 5. Το φαινόμενο Weissenberg αναρόφησης μη Νευτωνικού πολυμερικού διαλύματος σε περιστρεφόμενο στέλεχος [5].



Σχ. 6. Αριθμητικές προσομοιώσεις για την πρόβλεψη στροβίλων στη ροή διαφορετικών τηγμάτων πολυαιθυλενίου μέσα από κυλινδρική στένωση με λόγο 4:1 [9].

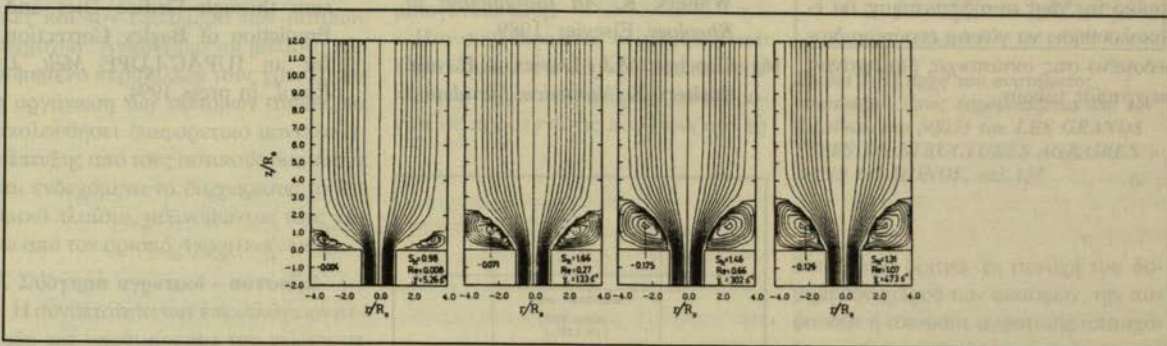
προφανές ότι εχρηιάζοντο μοντέλα πολύ πιο πολύπλοκα, που να ενσωματώνουν με ολοκληρωτικές εξισώσεις τη φθίνουσα μνήμη πολλών ιξωδοελαστικών υλικών. Ιδιαίτερα ένας τύπος μοντέλου επωνομαζόμενου K-BKZ που προτάθηκε από τον αείμνηστο Καθ. Τάσο Παπαναστασίου του ΑΠΘ [7] έχει αποδειχθεί ικανό να προβλέψει σημαντικά φαινόμενα στις περισσότερες περιπτώσεις ροής ιδίως πολυμερικών

φορές στην δημιουργία στροβίλων σε ροή τηγμάτων πολυαιθυλενίου μέσα από στενώσεις (σχ. 6, [9]), η αύξηση των στροβίλων για ορισμένα πολυμερικά διαλύματα (σχ. 7, [10]) και η διόγκωση των πολυμερών στην έξοδο μητρών εκβολής (σχ. 8, [11]).

Παρ' όλες αυτές τις επιτυχίες, σημαντικά και θα έλεγε κανείς μάλλον απλά προβλήματα, όπως η συμπεριφορά διαφόρων πολυμερικών διαλυμάτων

### Συμπεράσματα

Οι ανωτέρω αναφορές δίδουν σαφή παραδείγματα της μεγάλης προόδου που έχει επιτευχθεί τα τελευταία χρόνια στην υπολογιστική ρεολογία. Με την εφαρμογή προχωρημένων μαθηματικών και υπολογιστικών μεθόδων, αρχικά ενδιαφέροντα και θα μπορούσε να πει κανείς άκρως θεωρητικά ενδιαφέροντα φαινόμενα ροής μη Νευτωνικών ρευστών έχουν επιλυθεί, και πε-

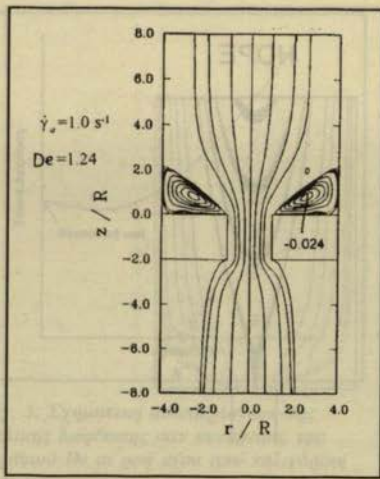


Σχ. 7. Αριθμητικές προσομοιώσεις για την πρόβλεψη στροβίλων στη ροή πολυμερικών διαλύματος μέσα από κυλινδρική στένωση με λόγο 4:1 με αύξηση της παροχής [10].

τηγμάτων βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Η επίλυση τέτοιου είδους εξισώσεων έγινε δυνατή μόλις πρόσφατα με την εφαρμογή σε ισχυρούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές νέων αριθμητικών τεχνικών και τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων [8]. Συγκεκριμένα, ήταν δυνατό να προβλεφθούν οι δια-

σε ροή μέσα από στενώσεις, το πολύ απλό πρόβλημα της ροής σωματιδίων εντός ιξωδοελαστικών ρευστών, και ακόμα περισσότερο ροές τρισδιάστατες και μη μόνιμες, όπως αυτές που συναντώνται στις διεργασίες εκβολής σε τρισδιάστατες μήτρες, παραμένουν άλυτα.

ραιτέρω γίνονται τώρα προσπάθειες να αντιμετωπισθούν πρακτικά προβλήματα βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Σοβαρές προσπάθειες καταβάλλονται επίσης για την εφαρμογή των νέων τεχνικών και μεθόδων σε κώδικες λογισμικού που υπό τη μορφή πακέτων μπορούν να βοηθήσουν τους μηχανι-



Σχ. 8. Προσομοίωση διάγκωσης τήγματος πολυαιθυλενίου (LDPE) κατά την έξοδο του από κυλινδρικό αγωγό. Η επιταχυνή προσομοίωση έγινε με ρεολογική καταστατική εξίσωση ολοκληρωτικού τύπου K-BKZ [11].

κούς διεργασιών των υλικών να αποκτήσουν καλύτερη γνώση και δυνατότητα ανάλυσης και σχεδιασμού των διεργασιών.

Στο άμεσο μέλλον οι παραμένουσες θεωρητικές δυσκολίες θα εξακολουθούν να απασχολούν τους ερευνητές τόσο της θεωρητικής όσο και της υπολογιστικής ρεολογίας. Αναμένεται επίσης ότι το δυναμικό της νέας αυτής επιστήμης θα εξακολουθήσει να γίνεται ευρύτερα διαθέσιμο στις αντίστοιχες βιομηχανίες διεργασίας υλικών.

Η υπολογιστική ρεολογία είναι μια νέα σχετικά επιστήμη αλλά αποκτά ταχύτητα μια ωριμότητα και δυνατότητα επίλυσης πραγματικών προβλημάτων, ώστε να αποτελεί ένα ωφέλιμο εργαλείο στην ανάπτυξη και καλυτέρευση των υλικών και των διεργασιών τους. Είναι επομένως αναγκαίο να παρακολουθούνται από κοντά οι νέες εξελίξεις στον σημαντικό αλλά και συναρπαστικό αυτό τομέα της επιστήμης.

### Βιβλιογραφία

- [1] Baird, D.G. and Renardy, M. Report on the VIIIth International Workshop on Numerical Methods in Non-Newtonian Flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 43, 383-385, 1992.
- [2] Bagley, E.B. and A.M. Birks, Flow of Polyethylene into a Capillary. *J. Applied Phys.*, 31, 556-561, 1960.
- [3] Boger, D.V., Hur, D.U. and Binington, R.J. Further Observations of Elastic Effects in Tubular Entry Flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 20, 31-49, 1986.
- [4] Boger, D.V. and Walters, K. *Rheological Phenomena in Focus*, Elsevier, 1993.
- [5] Barnes, H. A., Hutton, J.F. and Walters, K. *An Introduction to Rheology*, Elsevier, 1989.
- [6] Crochet, M.J., Davies, A.R. and Walters, K. *Numerical Simulation*

of Non-Newtonian Flow, Elsevier, 1984.

- [7] Papanastasiou, A.C., Scriven, L.E. and Macosko, C.W. An Integral Constitutive Equation for Mixed Flows: Viscoelastic Characterization, *J. Rheol.*, 27, 387-410, 1983.
- [8] Luo, X.-L. and E. Mitsoulis, An Efficient Algorithm for Strain History Tracking in Finite Element Computations of Non-Newtonian Fluids with Integral Constitutive Equations, *Int. J. Num. Meth. Fluids*, 11, 1015-1031, 1990.
- [9] Luo, X.-L. and E. Mitsoulis, A Numerical Study of the Effect of Elongational Viscosity on Vortex Growth in Contraction Flows of Polyethylene Melts, *J. Rheol.*, 34, 309-342, 1990.
- [10] Park, H.J. and E. Mitsoulis, Numerical Simulation of Circular Entry Flows of Fluid M1 Using an Integral Constitutive Equation, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 42, 301-314, 1992.
- [11] Barakos, G. and E. Mitsoulis, Numerical Simulation of Extrusion through Orifice Dies and Prediction of Bagley Correction for an IUPAC-LDPE Melt, *J. Rheol.*, in press 1994.