

УДК 541.64:532.135

ВЯЗКОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ
УЗКОГО ММР И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ*Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Иванова Л. И.*

Изучены вязкоупругие динамические характеристики смесей на основе 1,4-полибутадиенов узкого ММР с различными молекулярными массами матрицы и добавок (от 10^4 до 10^6) в области малых концентраций высокомолекулярного компонента. Определены концентрационные зависимости начальной вязкости, начального коэффициента высокоэластичности, равновесной податливости. Показано, что относительное изменение компонент динамического модуля исходной матрицы возрастает с увеличением ММ добавки и уменьшается с ростом ММ матрицы. Установлено, что в случае предельно низких концентраций высокомолекулярного компонента в низкомолекулярной матрице, особенности поведения последней определяются свойствами вязкоупругой среды. Вычислены характеристические значения модулей упругости и коэффициента высокоэластичности смесей (т. е. для предельно разбавленных систем) в случае, когда среда обладает не только вязкостью, но и упругостью.

Одной из важнейших задач, стоящих в настоящее время перед реологией, является описание вязкоупругого поведения высокомолекулярных полимеров в широком диапазоне изменения скоростей воздействия и температур. Известно [1—4], что особенности вязкоупругого поведения определяются прежде всего такими молекулярными параметрами, как ММ и ММР.

Одним из наиболее удобных и информативных экспериментальных методов исследования релаксационных свойств полимеров является динамический, когда поведение системы изучается в условиях периодического малоамплитудного деформирования. В этом случае, используя достаточно широкий диапазон изменения частоты воздействия и температуры, удастся проследить за особенностями поведения системы в очень широком диапазоне проявления свойств. Динамические характеристики являются тем необходимым материалом, на котором удобно проверять предсказания различных теорий. Существенно, что в динамических экспериментах оценивается поведение материала с неизменной структурой.

Недостаточно точное описание распределения больших времен релаксации системы известными теориями [5] выдвигает необходимость дальнейшего развития теоретических представлений и накопления новых экспериментальных данных. В работах [6, 7] дано обоснование одномолекулярного приближения и на этой основе сформулирована концепция микровязкоупругости, согласно которой движение макромолекул среди себе подобных и растворителя, если он имеется, считается эквивалентным движению не в вязкой, а в вязкоупругой среде. Характеристики этой эффективной вязкоупругой среды (микровязкоупругость) не совпадают с характеристиками вязкоупругости всей системы в целом (макрвязкоупругостью). Одним из экспериментальных подтверждений справедливости этой концепции является успешное применение ее к описанию вязкоупругих свойств смесей полимеров.

Действительно, принимая одномолекулярное приближение, в этом случае естественно считать, что один из компонентов смеси по отношению к макромолекулам другого компонента является некой средой, которую следует рассматривать как вязкоупругую. Простейшим примером такой системы является смесь двух различных линейных полимеров или смесь двух фракций одного и того же линейного полимера различных ММ. Реологические исследования подобных систем представляют собой одну

из форм изучения характера взаимодействия макромолекул с полимерным окружением.

Цель данной работы — изучение вязкоупругих свойств смесей гибкоцепных линейных полимеров различных ММ с узким ММР в области малых концентраций добавок.

Объектами исследования были выбраны полибутадиены (ПБ), полученные методом анионной полимеризации и обладающие относительно узким ММР ($M_w/M_n \leq 1,2$). Образцы содержали примерно одинаковое количество *цис*- и *транс*-изомеров (~45%), содержание 1,2-структур составляло 8–10%. Исходные образцы имели $M = 1 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$ и $1 \cdot 10^6$. Бинарные смеси указанных выше образцов получали совместным растворением в бензоле и добавлением высокомолекулярного компонента к низкомолекулярному. Составы изучаемых смесей приведены в таблице.

Характеристика ПБ и составы бинарных смесей на их основе

Концентрация добавки, %	Смесь				
	$M_v^D = 1 \cdot 10^5$	$M_v^D = 5 \cdot 10^5$		$M_v^D = 1 \cdot 10^6$	
0	$M_v^M = 1 \cdot 10^4$	$M_v^M = 1 \cdot 10^4$	$M_v^M = 1 \cdot 10^5$	$M_v^M = 1 \cdot 10^4$	$M_v^M = 1 \cdot 10^5$
0,125	A ₁	—	—	B ₁	D ₁
0,25	A ₂	—	—	B ₂	D ₂
0,5	A ₃	B ₁	E ₁	B ₃	D ₃
1,0	A ₄	B ₂	E ₂	B ₄	D ₄
3,0	—	—	—	B ₅	D ₅
5,0	A ₅	B ₃	E ₃	B ₆	D ₆
7,0	—	B ₄	—	—	—
10,0	A ₆	B ₅	—	B ₇	—
20,0	A ₇	B ₆	—	—	—

Примечание. M_v^D — ММ добавки; M_v^M — ММ матрицы. При $M_v^M = 1 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^5$ $\eta_0 = 2,52 \cdot 10$ и $3 \cdot 10^5$ Па·с соответственно.

Эксперименты проводили на приборе для динамических исследований полимеров («механический спектрометр» [8]), работающем в режиме вынужденных нерезонансных колебаний в диапазоне круговых частот ω от 10^{-3} до $3 \cdot 10^3$ с⁻¹. Определялись значения компонент комплексного динамического модуля сдвига — модуль упругости G' и потерь G'' .

На рис. 1 приведены частотные зависимости модулей упругости G' и потерь G'' для смесей на основе ПБ с $M = 1 \cdot 10^4$ (матрица) и с добавками высокомолекулярного ПБ с $M = 1 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$, $1 \cdot 10^6$. Отношения ММ исходного образца и добавок равны 10, 50 и 100 соответственно. Начальные вязкости исходного образца и добавок различались в $1,2 \cdot 10^4$, $7 \cdot 10^5$ и $1,25 \cdot 10^7$ раз.

На представленных рисунках обращает на себя внимание прежде всего зависимость $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для исходного образца ПБ с $M = 1 \cdot 10^4$. Во всем диапазоне исследованных частот кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ практически монотонно возрастают (лишь на кривых $G'(\omega)$ виден слабый перегиб). Наблюдаемый характер изменения динамических характеристик типичен для полимеров с достаточно низкой ММ, у которых очень слабо выражены высокоэластические свойства. Хорошо известно, что это типично для полимеров с $M < 5 M_c$, где M_c — критическое значение ММ. Для ПБ значения $M_c \sim 6000$, т. е. для образца с $M = 1 \cdot 10^4$ отношение $M/M_c < 2$. Из рис. 1 видно, что в зависимости от ММ добавки и ее концентрации наблюдаются как качественные, так и количественные изменения представленных зависимостей. Во-первых, для всех зависимостей при низких частотах достигнута конечная зона (область течения). Здесь величина $G'' \sim \omega$, а $G' \sim \omega^2$. В этой области могут быть легко рассчитаны значения начальной вязкости смесей

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \text{ и начального коэффициента высокоэластичности } A_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2}.$$

Хорошо видно, что чем больше отношение начальных вязкостей исходных компонентов, тем сильнее с концентрацией изменяются значения G' и G''

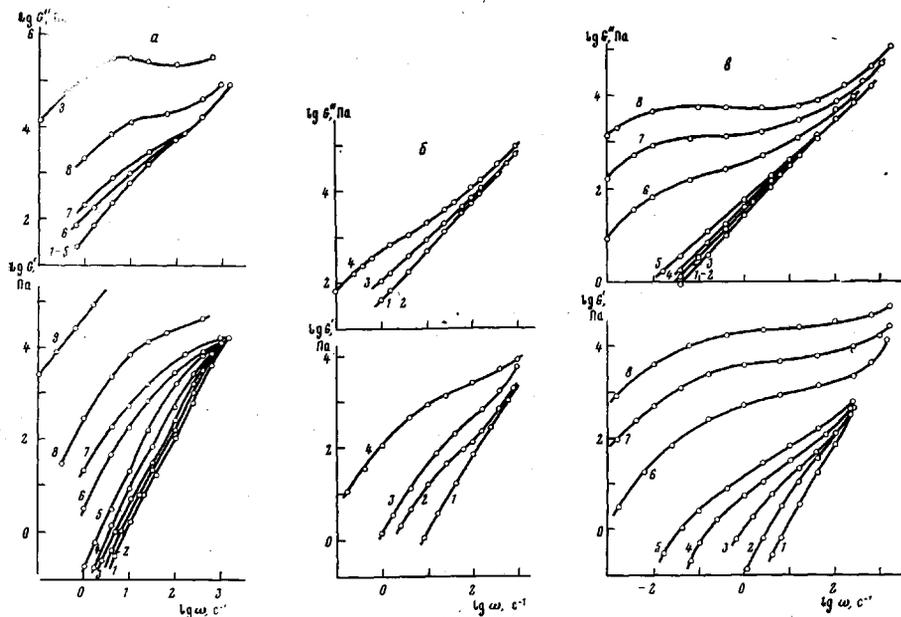


Рис. 1. Частотные зависимости модулей G' и G'' для смесей от концентрации высокомолекулярного компонента: а (серия А): 1—0; 2—0,125; 3—0,25; 4—0,5; 5—1,0; 6—5,0; 7—10,0; 8—20,0; 9—100%; б (серия Б): 1—0; 2—0,5; 3—1,0; 4—5,0%; в (серия В): 1—0; 2—0,125; 3—0,25; 4—0,5; 5—1,0; 6—5,0; 7—10,0; 8—20,0%

в конечной зоне, причем наиболее чувствительной характеристикой здесь является модуль упругости. Необходимо отметить, что особенно резкий скачок свойств наблюдается в области достаточно малых концентраций (~1%) добавки высокомолекулярного компонента. Значения G' для смесей А, Б, В при изменении концентраций от 0 до 1% высокомолекулярной добавки изменяются соответственно в 1,2; 40 и 25 000 раз, а значения G'' — соответственно в 1,2, 2,5 и 4 раза, т. е. значительно слабее.

С увеличением концентрации высокомолекулярной добавки и ее ММ начинает меняться наклон кривых $G'(\omega)$, на них появляются перегибы, а затем, при более высоком содержании добавки, — плато, характеризующее переход в высокоэластическое состояние.

При максимально реализуемых в данной работе частотах кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ резко возрастают, что связано с переходом системы в «кожеподобное» состояние.

Рассмотрим теперь серию кривых Д и Е для смесей, в которых исходный образец-матрица имеет $M=1 \cdot 10^5$, а добавки — $M=5 \cdot 10^5$ и $1 \cdot 10^6$ соответственно. Отношения начальных вязкостей матрицы и добавки в этом случае равны $5,8 \cdot 10$ и $1,05 \cdot 10^4$ (рис. 2, а, таблица).

В отличие от ПБ с $M=1 \cdot 10^4$ для исходного образца смесей этой серии отношение $M/M_c=16$, и он обнаруживает все признаки высокомолекулярного полимера, т. е. прежде всего четко выраженное плато на кривой $G'(\omega)$ и максимум и минимум на $G''(\omega)$, что отвечает достижению высокоэластического состояния. Введение в исходный образец высокомолекулярных добавок различной концентрации приводит к изменению наклона кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в конечной зоне и появлению перегибов в области перехода в высокоэластическое состояние. Как и в случае серии образцов А, Б, В эффект добавки высокомолекулярного компонента сказывается сильнее на зависимости $G'(\omega)$ в конечной зоне, однако масштаб изменения величины G' значительно меньше, чем в предыдущей серии образцов. Для смеси Е, например, G' и G'' изменяются в 20 и 2,5 раза соответственно.

Из представленных на рис. 1, 2, а результатов отчетливо видно, что изменение вязкоупругих характеристик смесей полимеров в зависимости от

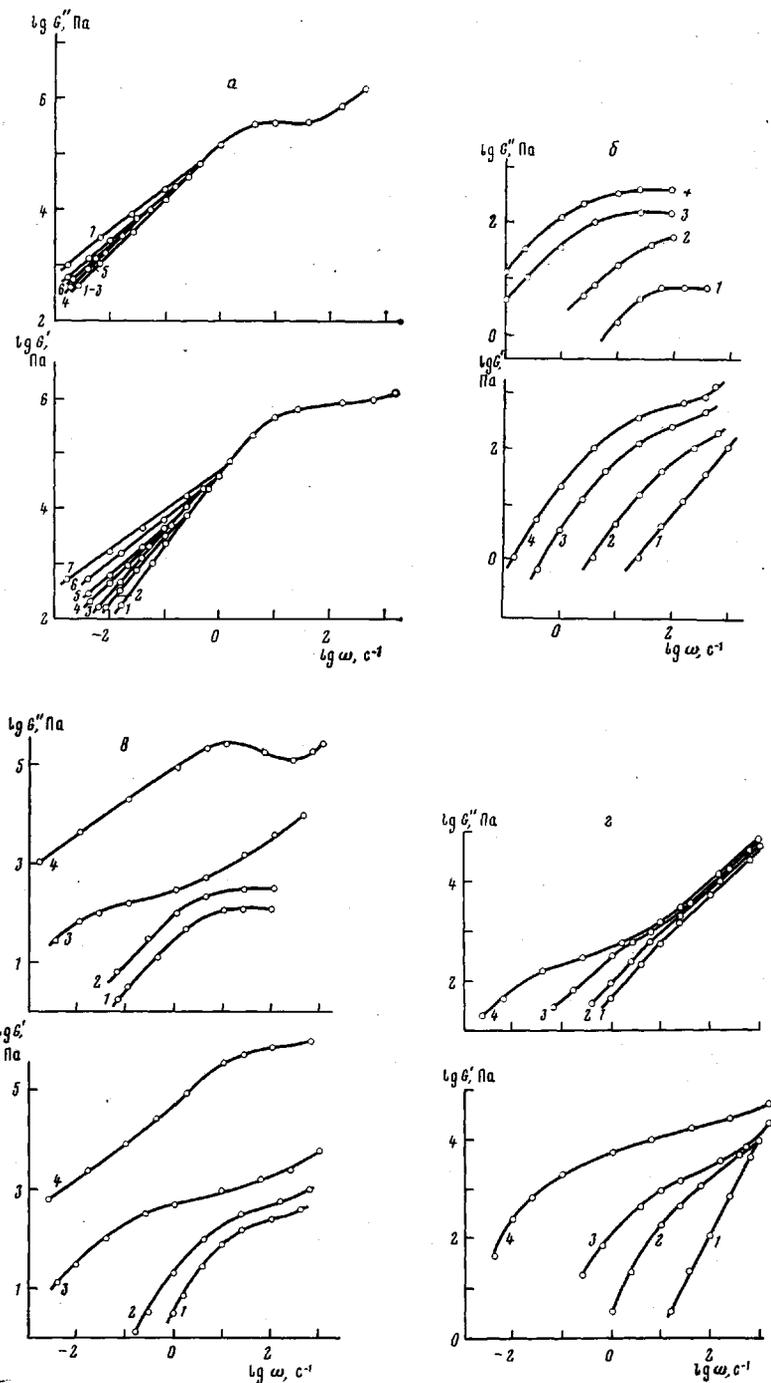


Рис. 2. Частотные зависимости модулей G' и G'' для смесей серии Д при различной концентрации высокомолекулярного компонента (а), для разных растворов ПБ с $M = 1 \cdot 10^6$ (б), для систем с разными ММ матриц (в), для смесей на основе ПБ с $M = 1 \cdot 10^4$ при различной ММ высокомолекулярной добавки (г). а: 1 - 0; 2 - 0,125; 3 - 0,25; 4 - 0,5; 5 - 1,0; 6 - 3,0; 7 - 5,0%; б: 1 - 2%-ный раствор в петане, 2 - 2%-ный раствор в α -МН, 3 - 5%-ный раствор в петане, 4 - 5%-ный раствор в α -МН; в: 1 - петан, 2 - α -МН, 3 - ПБ с $M = 1 \cdot 10^4$, 4 - ПБ с $M = 1 \cdot 10^5$; г: 1 - $M = 1 \cdot 10^4$, 2 - $M = 1 \cdot 10^5$, 3 - $M = 5 \cdot 10^5$, 4 - $M = 1 \cdot 10^6$

ММ матрицы и добавки, а также от концентрации носил достаточно сложный характер. Для выяснения влияния ММ матрицы и ММ добавки на вязкоупругие свойства бинарных смесей и отличия указанных систем от поведения растворов полимеров были проведены измерения вязкоупругих характеристик растворов ПБ с $M = 1 \cdot 10^6$ в хорошем и плохом растворителе-

лях, т. е. α -метилнафталине (α -МН) ($\eta=2,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с) и цетане ($\eta=3,95 \cdot 10^{-3}$ Па·с) соответственно. Результаты этих измерений приведены на рис. 2, б. Хорошо видно, что данные, полученные для растворов в разных растворителях, качественно подобны (ср. кривые 1, 2 и 3, 4). Количественно в плохом растворителе начальные вязкости ниже в 3 раза для 5%-ного раствора и в 10 раз для 2%-ного. Такое отличие хорошо согласуется с лит. данными [9], из которых следует, что для концентрированных растворов гибкоцепных полимеров влияние природы растворителя на вязкостные характеристики практически несущественно.

На рис. 2, в представлены зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для систем с разными матрицами, но одинаковым (5%) содержанием высокомолекулярной добавки ПБ с $M=1 \cdot 10^6$. Отчетливо видно, что ММ матрицы оказывает определяющее влияние на характер представленных зависимостей, причем наибольшие изменения абсолютных значений динамических характеристик наблюдаются для модуля упругости. Важным является и то, что изменяется характер кривых, что связано, по-видимому, с характером межмолекулярного взаимодействия в этих системах или соотношением между микро- и макровязкоупругостью, которым и определяется межмолекулярное взаимодействие. В случае чисто вязкой матрицы кривые напоминают зависимости Рауза. В случае вязкоупругой матрицы достаточно низкой ММ система ведет себя как высокополимер: наблюдается область текучего состояния, плато и переход в кожеподобное состояние. При увеличении ММ матрицы зависимости имеют характер, наблюдаемый для смесей полимеров — излом на кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в области низких частот и максимум и минимум, совпадающие с экстремумами для ПБ с $M=1 \cdot 10^5$, в области высоких частот.

Из рис. 2, г видно, что наибольшее различие в характере кривых наблюдается для зависимости $G'(\omega)$, причем это различие тем сильнее, чем выше ММ добавки. В случае добавки ПБ с $M=1 \cdot 10^6$ на зависимостях наблюдается отчетливо выраженная область высокоэластического состояния. Характер зависимостей $G''(\omega)$ в этом случае изменяется также особенно резко.

Резюмируя особенности поведения приведенных выше смесей линейных полимеров в области малых концентраций добавок одного из компонентов, можно сделать вывод об огромных качественных и количественных различиях вязкоупругих характеристик, особенно в конечной зоне. Эти отличия в первую очередь определяются характеристикой матрицы смеси, а во вторую — ММ и концентрацией вводимых добавок.

Обращает на себя внимание, что изменение указанных выше параметров прежде всего сказывается на зависимости модуля упругости от частоты. Из литературы хорошо известно [4], что в конечной зоне (т. е. в области низких частот или в области больших времен релаксации) с изменением ММ упругая характеристика материала, в частности начальный коэффициент высокоэластичности A_G^0 , изменяется очень резко в функции ММ (пропорционально седьмой — восьмой степени), т. е. значительно резче, чем начальная вязкость. Приведенные экспериментальные данные показывают, что упругая характеристика материала в конечной зоне также намного чувствительнее, чем вязкость, и к молекулярной неоднородности системы. Это особенно хорошо видно из сопоставления зависимостей $\eta_0(c)$ и $A_G^0(c)$.

На рис. 3, а представлена зависимость $\eta_0(c)$ для растворов ПБ с $M=10^6$ в цетане и α -МН и смесей полимеров. В случае растворов начальная вязкость изменяется пропорционально второй степени концентрации. С этим хорошо согласуются данные, полученные ранее в работе [9] для растворов ПБ той же ММ в α -МН (на кривой 2 этому отвечают верхние две точки, т. е. для концентраций 10 и 15%).

Для смесей полимеров можно выделить две группы зависимостей $\eta_0(c)$. Первая группа зависимостей относится к смесям, у которых матрица имеет $M=10^4$ (серии А, Б, В), и показывает, что до значений концентраций $c \approx 0,5\%$ начальная вязкость практически не изменяется, а при $c > 0,5\%$ наклон этих зависимостей увеличивается с увеличением началь-

ной вязкости добавки (тангенс угла наклона меняется от 0,7 до 3,0). Следует отметить, что для концентрированных растворов полимеров начальная вязкость изменяется в зависимости от пятой степени концентрации [10]. Вторая группа дана для смесей серии Д (кривая б). Начальная вязкость слабо изменяется с увеличением концентрации добавки до $c=1\%$, а затем увеличивается пропорционально $c^{0,3}$.

На рис. 3, б представлены зависимости начального коэффициента высокоэластичности A_c^0 от концентрации высокомолекулярной добавки для смесей типа А, В и Д.

Хорошо видно, что зависимости $A_c^0(c)$ имеют различный характер. Для смеси А — это степенная зависимость $A_c^0 \sim c^{1,5}$; для смесей В и Д зависимость имеет излом при концентрации $c \approx 0,5\%$ и 1% . При $c > 0,5\%$

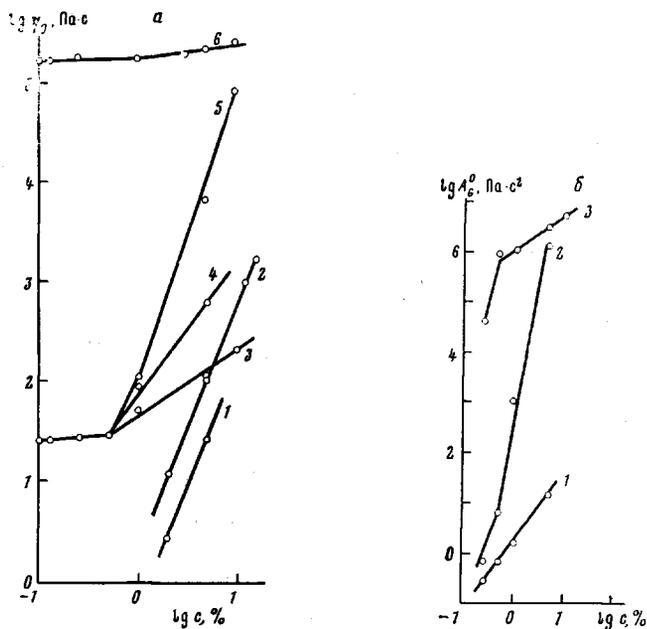


Рис. 3. Зависимость от концентрации высокомолекулярного компонента наибольшей ньютоновской вязкости η_0 (а) и начального коэффициента высокоэластичности A_c^0 (б). а: 1 — ПБ с $M=1 \cdot 10^6$ в цетане; 2 — то же в α -МН; 3—б — серии А, В, В, Д соответственно; б: 1—3 — серии А, В, Д соответственно

в исследуемом диапазоне концентраций $A_c^0 \sim c^{2\beta}$, где β — показатель степени в зависимости $\eta_0 = f(c)$. Важно, что для всех смесей коэффициент A_c^0 изменяется от c в степени, в 2 раза большей, чем $\eta_0(c)$. Следует отметить, что согласно работе [10], в случае концентрированных растворов полимеров величины $A_c^0 \sim c^{10}$.

Сопоставление кривых $A_c^0(c)$ и $\eta_0(c)$ показывает, что при $c < 0,5\%$ η_0 практически нечувствительна к изменению концентрации, в то время как коэффициент A_c^0 резко изменяется в этой области.

Наблюдаемые особенности изменения $A_c^0(c)$ и $\eta_0(c)$, по-видимому, можно объяснить более сильным, по сравнению с обычными растворителями, влиянием матрицы, т. е. иными словами, спецификой взаимодействия матрицы и высокомолекулярной добавки.

Из приведенных выше данных были вычислены характеристические значения вязкости $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$ смесей с добавками полимеров различ-

ной ММ. Оказалось, что $[\eta] \sim M^{0,5}$, т. е. конформация макромолекул добавки такая же как в θ -растворителе.

Этот вывод согласуется с представлениями, развиваемыми в работе [11] о том, что в смесях аморфных полимеров одинаковой природы низкомолекулярные компоненты должны быть подобны θ -растворителю.

В этой работе приведены результаты по измерению вязкости смесей ПЭ различных ММ, начиная с их олигомеров.

Более того, используя полученные выше результаты, были рассчитаны характеристические значения начального коэффициента высокоэластичности смеси $[A_c^0]$. Оказалось, что $[A_c^0] \sim M^3$. Это важное экспериментальное соотношение для смесей полимеров с малыми концентрациями добавки с высокомолекулярной массой впервые получено в данной работе.

После рассмотрения изменения таких параметров системы, как начальная вязкость и начальный коэффициент высокоэластичности, интересным является вопрос о соотношении этих величин в смесях, о чем можно судить по изменению равновесной податливости системы $I_e^0 = A_c^0 / \eta_0^2$. Еще со времен работ Филиппова [12] и Трапезникова [13] известно, что разбавленные растворы высокомолекулярных полимеров (ПИБ) способны обна-

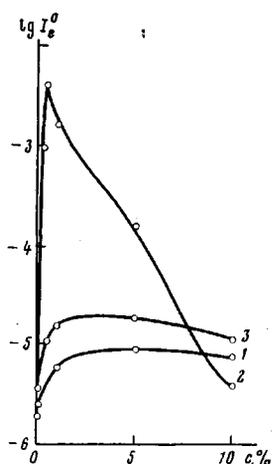


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость равновесной податливости смесей I_e^0 от концентрации высокомолекулярного компонента в смеси А (1), В (2) и Д (3)

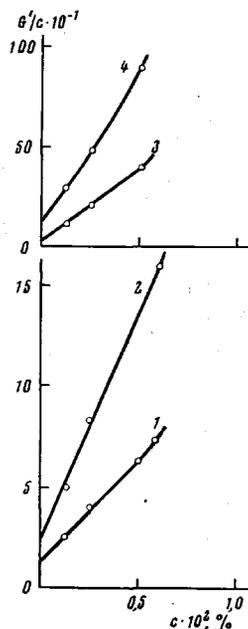


Рис. 5

Рис. 5. Определение характеристических значений модулей упругости для смесей серия А; при $\omega=1$ (1); 1,6 (2); 2,5 (3); 4,0 c^{-1} (4)

руживать очень большие обратимые деформации (до 20 000%). В последующей работе Гресли [14] показано, что растворы высокомолекулярных полимеров дают четко выраженные максимумы на зависимости равновесной податливости от концентрации в области низких значений последней.

Для развития этих представлений интересно сравнить поведение изученных нами систем, которые в свете цитированных работ следует рассматривать как растворы высокомолекулярного полимера в полимерных и олигомерных растворителях.

На рис. 4 представлена зависимость равновесной податливости от концентрации. Видно, что в случае смеси А наблюдается максимум на кривой $I_e^0(c)$ при $c \approx 0,5\%$. Для смесей А и Д максимум размыт, что связано с более близкими значениями ММ смешиваемых компонентов.

Существование разных закономерностей вязкоупругого поведения полимерных смесей в различных областях концентраций высокомолекулярного компонента указывает на наличие «критических» значений концентраций, превышение которых резко изменяет вязкоупругое поведение системы. Критические значения концентраций, отвечающие началу перекрывания сфер полимерных клубков, могут быть приближенно определены

по Дебаю: $c_{кр} = \frac{1,08}{[\eta]}$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость высокомолекулярного компонента. Расчет показывает, что значение $c_{кр}$ для смесей А, Б, В отвечает 0,5; 0,7 и 1% соответственно, т. е. примерно тем же значениям концентраций, при которых обнаруживается максимум на зависимости $I_e^0(c)$.

Принимая предложенную выше оценку критических концентраций, можно считать, что зависимости, представленные на рис. 1, а (кривые 1—5) до концентраций 0,5%, описывают поведение невзаимодействующих между собой макромолекул большой ММ. Особенности их вязкоупругого поведения обусловлены взаимодействием с окружающей полимерной матрицей, которую они воспринимают как вязкоупругую среду.

Из работы [15] следует, что поведение предельно разбавленных в растворителе линейных полимеров при малоамплитудном периодическом деформировании количественно согласуется с предсказаниями теории Рауза — Зимма для хороших растворителей с учетом гидродинамического взаимодействия среднего характера. При этом зависимость динамических характеристик от частоты имеет наклон, равный 1/2.

Для описанных выше систем были определены характеристические значения модулей упругости смесей, т. е. для предельно разбавленных систем, которые рассчитываются согласно выражению $[G'] = \lim_{c \rightarrow 0} (G'/c)$ [15]. Результаты расчета представлены на рис. 5 для смеси А. Видно, что при концентрациях $c < 0,5\%$ зависимость $G'/c(c)$ хорошо аппроксимируется прямой, а при $c \geq 0,5\%$ значения G'/c резко возрастают. Рассчитанные таким образом значения характеристического модуля показывают, что зависимость $[G'] = f(\omega)$ близка к зависимости $G'(\omega)$ для исходной матрицы.

Это еще раз свидетельствует о том, что в случае предельно низких концентраций высокомолекулярного компонента в низкомолекулярной матрице особенности поведения системы определяются свойствами вязкоупругой среды.

Таким образом, в данной работе впервые проведены обобщения хорошо известной экстраполяции для растворов полимеров к нулевым значениям концентраций и вычислены характеристические значения модуля упругости и коэффициента высокоэластичности для смесей, т. е. для случая, когда среда обладает не только вязкостью, но и упругостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Малкин А. Я., Титкова Л. В., Баранчеева В. В., Сергеев С. И., Борисенкова Е. К., Кацюевич Е. В., Волосевич В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2403.
2. Onogi S., Masuda T., Kitagawa K. *Macromolecules*, 1970, v. 3, № 2, p. 109.
3. Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Темниковский В. А., Баранчеева В. В., Андрианов К. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 4, с. 855.
4. Малкин А. Я., Жангереева Г. Ж., Забугина М. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2360.
5. Pokrovsky V. N., Yanovsky Yu. G. *Rheol. Acta*, 1973, v. 12, № 4, p. 280.
6. Покровский В. Н., Волков В. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2700.
7. Покровский В. Н., Волков В. С., Виноградов Г. В. *Механика полимеров*, 1977, № 4, с. 186.
8. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. Н., Сергеев С. И. *Заводск. лаб.*, 1973, т. 39, № 11, с. 1402.
9. Dreval V. E., Malkin A. Ja., Vinogradov G. V., Tager A. A. *Europ. Polymer J.*, 1973, v. 9, № 1, p. 85.
10. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Yanovsky Yu. G., Blinova N. K., Sergeenkov S. I., Zabugina M. P., Titkova L. V., Shalganova V. G., Barancheeva V. V. *Europ. Polymer J.*, 1973, v. 9, № 11, p. 1231.
11. Шалаева Л. Ф. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 95.
12. Philippoff W. *Viskositat der kolloide*. Dresden: T. Steinkoff, 1942.
13. Трапезников А. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 155, № 2, с. 430.
14. Graessley W. W. *Advances Polymer Sci.*, 1974, v. 16, № 1, p. 89.
15. Johnson R. M., Schrag J. L., Ferry J. D. *Polymer Japanese*, 1970, v. 1, № 6, p. 742.

**VISCOELASTIC CHARACTERISTICS OF LINEAR POLYMERS
WITH NARROW MMD AND OF MIXTURES ON THEIR BASIS**

Yanovskii Yu. G., Vinogradov G. V., Ivanova L. I.

S u m m a r y

The viscoelastic dynamic characteristics of mixtures of 1,4-polybutadienes with narrow MMD with various molecular masses in the matrix and additives (from 10^4 up to 10^6) have been studied in the region of small concentrations of high-molecular component. The concentrational dependences of initial viscosity, initial coefficient of high elasticity, equilibrium compliance were found. An increase of the relative change of components of dynamic modulus of initial matrix with increasing of molecular mass of the additive was shown as well as a decrease of this change with increasing of molecular mass of the matrix. For the case of limit low concentrations of high-molecular component in low-molecular matrix the dependence of the features of behaviour of the matrix on the properties of viscoelastic medium was established. The intrinsic values of modulus of elasticity and of coefficient of high elasticity of mixtures (for limit dilute systems) were calculated for the medium characterized not only by viscosity, but also by elasticity.