

УДК 541.64:532.135

**РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ
УЗКОГО ММР В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОСТРУКТУРИРУЮЩЕГО
НАПОЛНИТЕЛЯ**

Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Баранчева В. В.

Методом периодического малоамплитудного деформирования в широком диапазоне частот при температурах от 233 до 373 К исследованы вязкоупругие характеристики наполненных ацетиленовой сажей (от 5 до 33 вес. %) *cis*-полибутадиенов узкого ММР. Введение наполнителя с высокой структурирующей способностью позволяет на несколько десятичных порядков изменять предел текучести системы, в то время как в области высокоэластического состояния влияние наполнителя на вязкоупругие свойства композиции оказывается значительно слабее. Установлено существование критической концентрации наполнителя, резко изменяющей реологическое поведение системы. Построена температурно-концентрационная зависимость динамических характеристик.

Изучение вязкоупругих свойств наполненных полимеров имеет важное научное и практическое значение. Очевидно, что для описания их реологических и физико-механических свойств требуется гораздо больше параметров, чем для ненаполненных полимеров. Действительно, введение в полимер твердых частиц наполнителя резко изменяет закономерности его течения: это связано с появлением предела текучести, когда течение реализуется только выше какого-то определенного значения напряжения сдвига. Существование предела текучести накладывает отпечаток и на вязкоупругое поведение системы [1–3].

В связи со сложным характером реологических зависимостей наполненных систем для установления общих закономерностей важное значение имеет выбор таких объектов исследования, когда введение наполнителя будет сказываться достаточно сильно. В то же время реологические свойства матрицы должны быть сами по себе хорошо известны. Наиболее удобными в качестве полимерной матрицы являются линейные гибкоцепные полимеры с узким ММР. Эти объекты являются в какой-то степени модельными, поскольку вязкоупругие эффекты, возникающие в процессе их деформирования, выражены наиболее резко, особенно в случае образцов относительно высокой ММ [2, 4]. Например, в работах [2, 4, 5] были установлены основные закономерности изменения вязкоупругих свойств полибутадиенов (ПБ) в зависимости от температуры, скорости и частоты деформирования, режимов деформирования и т. п. для объектов с различной ММ и разной микроструктурой. На основании полученного материала целесообразно перейти к изучению реологических свойств наполненных линейных полимеров именно на примере наполненных ПБ, что и явилось основной целью настоящей работы.

Основным объектом исследования был выбран 1,4-*cis*-полибутадиен узкого ММР с $M=1,35 \cdot 10^5$, коэффициент полидисперсности $M_w/M_n=1,05$ *. Как указывалось в работах [2, 4], особенности проявления вязкоупругих свойств полимеров связаны не с абсолютной величиной ММ полимера, а отношением M/M_c , где M – молекулярная масса полимера, а M_c – критическое значение ММ, определяемое по излому зависимости начальной вязкости полимера от ММ. При $M/M_c > 10$ полимерный образец должен проявлять весь комплекс вязкоупругих свойств, присущий аномаль-

* Образцы ПБ были синтезированы в Воронежском филиале ВНИИСКА В. П. Шалгановой.

но-вязким системам. Величина M_c для ПБ~5400, а значения M/M_c для выбранного в настоящей работе образца >20. Наполнителем служила ацетиленовая сажа (АС), обладающая относительно высокой структурирующей способностью в силу специфической формы ее частиц – отношение длины частиц к диаметру >20. Удельная поверхность АС, определенная по адсорбции азота, равнялась $67 \text{ м}^2/\text{г}$. Смеси ПБ с АС готовили методом холодного вальцевания. Использовали образцы с весовым содержанием сажи $c=5, 10, 12, 15, 25$ и 33% , в дальнейшем обозначаемые, как 5с, 10с и т. д.

Выбор АС в качестве наполнителя определялся не только чисто модельными соображениями. Хорошо известно, что сажи широко применяются на практике, в частности в резино-технической промышленности. Для эластомеров углеродные сажи являются типичными усиливающими наполнителями, вызывающими резкое изменение их физико-механических свойств (увеличение модуля упругости, прочности при растяжении и др.) [6]. Усиление определяется количеством наполнителя, размерами частиц (удельная поверхность должна быть выше $50 \text{ м}^2/\text{г}$), степенью их агрегации, химией поверхности. Усиленные эластомеры являются одним из важнейших классов композиционных материалов, поэтому установление закономерностей реологического поведения саженаполненных каучуков имеет важное значение и для технологий переработки таких систем.

Основным методом реологического исследования был выбран динамический – вынужденное периодическое малоамплитудное сдвиговое деформирование. Вопросы, связанные с изучением поведения указанных систем при одноосном растяжении и установленвшемся сдвиговом течении, рассмотрены в работе [7]. Использование динамического метода исследования чрезвычайно удобно, так как он позволяет проводить испытания при столь малых значениях амплитуды деформирования γ_0 , что определяемые характеристики не зависят от γ_0 (линейная область деформирования), а структура материала практически не изменяется (адекватные испытания). При этом в широком диапазоне круговых частот ω и температур могут быть получены значения компонент комплексного динамического модуля сдвига $|G'|$ – модули накопления G' и потерь G'' , характеризующие соответственно упругие и диссипативные свойства системы. В настоящей работе эксперименты проводили на приборе для динамических исследований – механическом спектрометре ДХП [8]. Границу линейной области устанавливали специальными экспериментами, в которых варьировали амплитуду деформации. Постоянство значений измеряемых величин G' и G'' при заданных ω и T при увеличении амплитуды деформации в несколько раз служило критерием проведения эксперимента в линейной области деформирования.

На рис. 1 представлены зависимости G' и $G''=f(\omega)$. В изученном диапазоне частот ПБ проявляет все типичные особенности вязкоупругого поведения линейных высокомолекулярных полимеров. При низких значениях ω , где $G'' \propto \omega$, а $G' \propto \omega^2$, реализуется область текучего состояния (конечная зона), максимум G''_{\max} на кривой $G''(\omega)$ и выход на плато на $G'(\omega)$ отвечают достижению области высокоэластического состояния, а восходящие ветви зависимостей $G''(\omega)$ при высоких частотах – переходу к стеклообразному состоянию. Как видно из рис. 1, добавление АС резко оказывается на поведении системы в конечной зоне, и прежде всего на зависимости $G'(\omega)$. Уже для образцов 5с и 10с модули G' при низких ω практически не изменяются с частотой, что свидетельствует о появлении предела текучести [3]. Эту область можно охарактеризовать значениями $G'_{\text{пл}}$, которые с увеличением концентрации возрастают. Появление предела текучести в рассматриваемых композициях объясняется образованием в системе пространственного структурного каркаса. Судя по результатам измерений $G'(\omega)$ вплоть до $c=12$ вес.%, узлы каркаса обладают относительно высокой упругостью, поскольку зависимости $G''(\omega)$ практически не имеют явно выраженного предела и монотонно снижаются при уменьшении ω . Однако при увеличении содержания наполнителя ($c>15\%$) область текучего состояния вырождается и модуль потерь здесь также практически постоянен и равен $G''_{\text{пл}}$. Из рис. 1 видно, что варьирование концентрации АС от 5 до 33 вес.% изменяет вязкоупругие свойства композиций в конечной зоне в десятки тысяч раз, в то время как в высокоэластическом состоянии влияние наполнителя АС гораздо слабее. Величины модулей на плато $G'_{\text{пл}}$ и в максимуме G''_{\max} изменяются всего в несколько раз, причем преимущественно для объектов с $c>15$ вес.% (рис. 2). Соотношение между $G'_{\text{пл}}$ и G''_{\max} , равное для линейных гибкоцепочных полимеров $\sim 2,5$, практически сохраняется и для наполненных АС композиций во всем диапазоне изученных в настоящей работе концентраций.

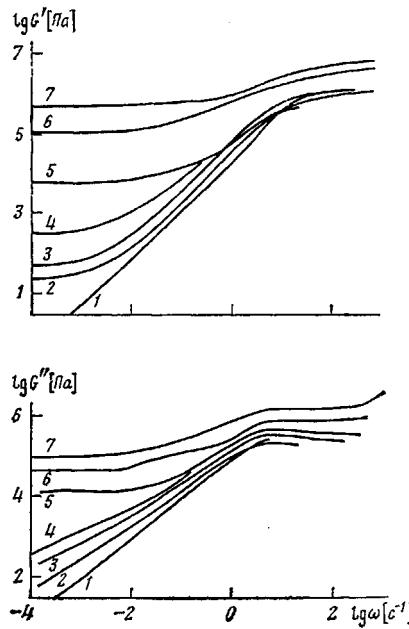


Рис. 1

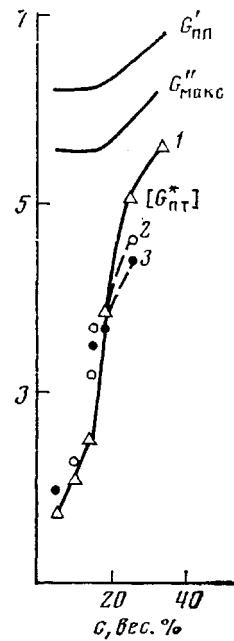


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости G' и G'' от ω для ПБ и ПБ с АС при 298 К. Здесь и на рис. 3, 6 и 8 образцы ПБ (1), 5с (2), 10с (3), 12с (4), 15с (5), 25с (6) и 33с (7)

Рис. 2. Зависимости величин $|G_{\text{нр}}^*|$, $G'_{\text{макс}}$ и $G'_{\text{пл}}$ (в Па) при 298 К от концентрации АС в композициях ПБ ($M=1,35 \cdot 10^6$) с АС (1); силиконо-вая жидкость № 5 с АС (2) и ПБ ($M=10^4$) с АС (3)

Приведенные результаты показывают, что оценка предела текучести имеет важное значение для описания реологического поведения композиций в конечной зоне. Принимая во внимание характер зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в области низких частот в широком диапазоне изменения содержания АС, предел текучести следует характеризовать абсолютной величиной комплексного динамического модуля $|G_{\text{нр}}^*| = \sqrt{(G_{\text{нр}}')^2 + (G_{\text{нр}}'')^2}$. Поскольку для композиций с $c < 15$ вес. % $|G_{\text{нр}}^*| \approx G_{\text{нр}}$, использование параметра $|G_{\text{нр}}^*|$ дает возможность единообразно оценивать предел текучести на основании динамических измерений. На рис. 2 показана зависимость $|G_{\text{нр}}^*|$ в функции концентрации c АС. При $c > 12\%$ кривая $|G_{\text{нр}}^*|(c)$ имеет излом, что позволяет говорить о существовании критического значения концентрации $c_{\text{кр}}$ высокоструктурирующего наполнителя. Превышение $c_{\text{кр}}$ резко изменяет вязкоупругое поведение композиции (рис. 1). Учитывая это, можно предложить подразделять рассматриваемые системы соответственно на «наполненные» и «высоконаполненные». Концентрационная граница между ними определяется величиной $c_{\text{кр}}$, которая является функцией индивидуальных свойств наполнителя. В пользу общности такого заключения свидетельствует тот факт, что значение $c_{\text{кр}}$ практически не зависит ни от вязкости полимерной матрицы, ни от ее природы. Это иллюстрируется данными, также представленными на рис. 2, где показаны кривые $|G_{\text{нр}}^*| = f(c)$ для композиций на основе низкомолекулярного ПБ ($M=10^4$; начальная вязкость этого образца на четыре десятичных порядка ниже, чем у рассматриваемой исходной полимерной матрицы ПБ) и на основе силиконового масла (полидиметилсилоxсановая жидкость № 5). Содержание АС в обоих случаях одно и то же. Отчетливо виден излом на указанных кривых, отвечающий значению $c_{\text{кр}}$.

Согласно работе [9], в наполнителях типа углеродных саж возможны два типа структур: агрегаты первичных частиц, связанные чрезвычайно прочно друг с другом, и объединения агрегатов — агломераты, слабо связанные между собой. Указанные структуры сохраняются и при смешении

с каучуком [10]. Более того, в каучуках возникают условия для формирования более сложных агломератов частиц (вторичная агрегация), благодаря которым увеличивается модуль композиции при малых деформациях [11]. Учитывая это, а также полученные экспериментальные данные, можно сделать некоторые общие выводы о влиянии высокоструктурирующего наполнителя на реологическое поведение рассматриваемых композиций.

При $c \leq c_{kp}$ в силу образования пространственного структурного каркаса резко изменяются прежде всего упругие параметры системы. Прочность каркаса, характеризуемая пределом текучести системы, может быть оценена абсолютной величиной комплексного динамического модуля $|G_{nt}^*|$, измеренного при низких частотах малоамплитудного деформирования. По-видимому, значения $|G_{nt}^*|_{c \leq c_{kp}}$ определяются прежде всего индивидуальными особенностями наполнителя — плотностью структурных узлов агрегатов первичных частиц и «качеством» индивидуального узла — его прочностью (рис. 2). При $c > c_{kp}$ предел текучести можно рассматривать как сумму двух составляющих

$$|G_{nt}^*|_{c > c_{kp}} = |G_{nt}^*|_{c=c_{kp}} + A(c),$$

где $|G_{nt}^*|_{c=c_{kp}}$ — значения предела текучести при критической концентрации, а $A(c)$ — составляющая, обусловленная вкладом вторичных агрегатов-агломератов. В грубом приближении $A(c)$ в значительной мере определяется ММ матрицы, ее природой (рис. 2) и т. п.

Данные рис. 1 позволяют рассмотреть возможность построения обобщенных концентрационно-инвариантных зависимостей динамических характеристик. При этом следует учитывать особенности вязкоупругого поведения наполненных и высоконаполненных образцов. В первом случае ($c \leq c_{kp}$), принимая во внимание существенное различие свойств композиций в конечной зоне и слабое изменение значений (G_{pl}' и G''_{max}) = $f(c)$, построение концентрационно-инвариантных зависимостей динамических характеристик может осуществляться сдвигом кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ только вдоль оси частот до их совмещения соответственно с аналогичными зависимостями для полимерной матрицы в области текучего состояния. Величина этого сдвига будет определяться значениями коэффициента концентрационного приведения a_{c1} . Таким образом, за начало отсчета при таком приведении выбираются характеристики полимерной матрицы.

Для высоконаполненных композиций ($c > 12\%$), значения G_{pl}' и G''_{max} изменяются в несколько раз (рис. 2), поэтому для получения концентрационно-инвариантных зависимостей необходимо использовать два коэффициента концентрационного приведения — вдоль оси частот a_{c1} и вдоль оси модулей a_{c2} . В последнем случае за начало отсчета удобно взять значения G_{pl}' и G''_{max} соответственно для полимерной матрицы. Поскольку для образцов 5с—33с соотношение между G_{pl}' и G''_{max} практически постоянно, коэффициент a_{c2} может быть определен как по кривым $G'(\omega)$, так и по $G''(\omega)$. Полученные указанным способом концентрационно-инвариантные зависимости приведенных по концентрациям модулей наложения (G_{pl}')_c = $G' a_{c2}$ и потерь (G_{pl}'')_c = $G'' a_{c2}$ от приведенной частоты ωa_{c1} для образцов 5с—33с представлены на рис. 3. На рис. 4 показаны коэффициенты концентрационного приведения (a_{c1} и a_{c2}) = $f(c)$. Видно, что подобный метод позволяет получить приведенные динамические характеристики в области текучего и высокоэластического состояния. Рассмотренный способ приведения более эффективен для зависимостей $G''(\omega)$.

Концентрационно-инвариантные кривые имеют ряд специфических особенностей. Во-первых, характерные «хвосты» в конечной зоне, особенно резко выраженные на $(G_{pl}')_c = f(\omega a_{c1})$, отражающие существование предела текучести, во-вторых, с увеличением концентрации АС максимумы на $(G_{pl}'')_c = f(\omega a_{c1})$ сдвигаются в сторону больших значений ωa_{c1} . Величина этого сдвига $\Delta \omega_{max}$ в функции с также показана на рис. 4. За

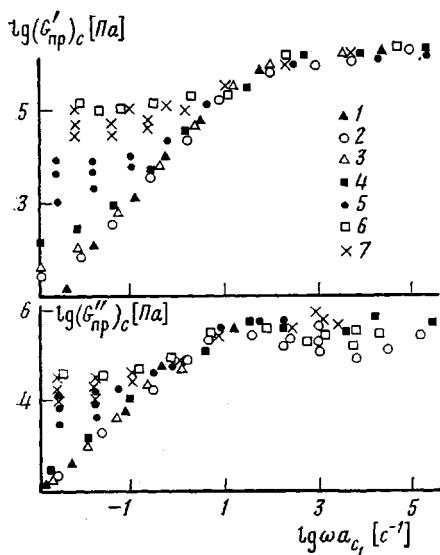


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $G'_{\text{пр}}'$ и $G''_{\text{пр}}'$ от ωa_c для ПБ с АС при 298 К

Рис. 4. Зависимость a_{c1} (1), a_{c2} (2) и величины $\Delta\omega_{\text{макс}}$ (3) от концентрации АС. Температура 298 К

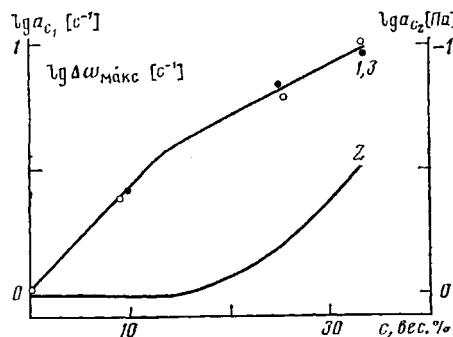


Рис. 4

начало отсчета было выбрано значение $\omega_{\text{макс}}$ для матрицы. На основании зависимости $\Delta\omega_{\text{макс}} = f(c)$ можно сделать следующий вывод. У саженаполненных образцов конечная зона, регистрируемая по данным динамического эксперимента, растянута по сравнению с исходным ПБ. Вследствие этого можно предположить, что область устойчивых ламинарных режимов течения, наблюдаемых при непрерывном установившемся деформировании ПБ в каналах [2], для саженаполненных ПБ должна сохраняться в более широком диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma}$. Действительно, из работы [7] видно, что критические параметры деформирования саженаполненных образцов, отвечающие достижению неустойчивых режимов течения, в частности срыва потока в каналах, несколько выше, чем у ненаполненного ПБ.

Рассмотрим влияние температуры на вязкоупругие свойства наполненных систем. Для образцов 5с–33с были получены частотные зависимости динамических характеристик в широком диапазоне температур (233–373 К). Анализ этих зависимостей свидетельствует о различии поведения наполненных и высоконаполненных образцов при изменении температуры. В качестве примера на рис. 5 приводятся данные для образцов 12с и 33с. Изменение вязкоупругого поведения композиций в широком диапазоне температур во многом определяется свойствами матрицы. С понижением температуры, как и для ненаполненных ПБ [12], усиливается аномалия вязкости – расширяется область перехода к текучему состоянию и изменяется наклон кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в конечной зоне. Оценка относительного изменения величин G' и G'' (сравнение проводилось в области частот деформирования, превышающих предел текучести) в функции температуры для композиций 5с–33с и полимерной матрицы показывает, что оно практически одинаково. Расчет энергии активации E_a вязкого течения для наполненных образцов свидетельствует о том, что при комнатных температурах E_a мало изменяется с увеличением концентрации АС. Однако при 253 К для образцов 5с и 10с значения E_a возрастают в ~2,5 раза по сравнению с ПБ. Измерения температуры стеклования T_g показывают, что для композиций T_g на ~30° выше, чем у исходного ПБ и слабо зависит от c . Наблюдаемое изменение T_g значительно больше, чем для бутадиенстирольного каучука [13], что можно объяснить образованием достаточно прочной связи [9] между АС и ПБ.

Важным является вопрос о температурной зависимости предела текучести. К сожалению, в случае наполненных образцов регистрация предела текучести на кривых $G'(\omega)$ в широком диапазоне изменения температур затруднена, что объясняется, с одной стороны, необходимостью реализации сверхнизких частот (ниже 10^{-3} с⁻¹), а с другой – проведени-

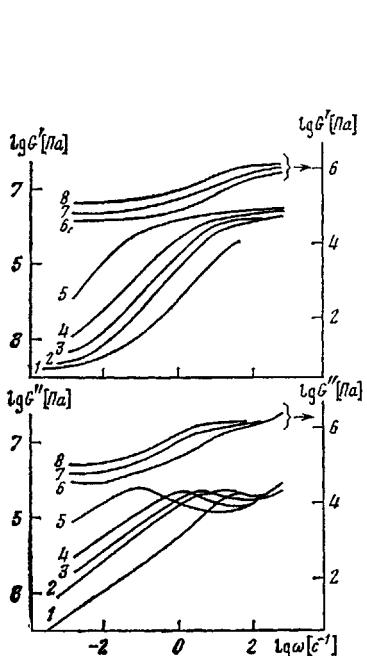


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости G' и G'' от ω для образцов 12с (1–5) и 33с (6–8) при 373 (1), 298 (2, 8), 273 (3), 253 (4), 233 (5), 373 (6) и 343 К (7)

Рис. 6. Зависимости η_0 (1), $|G_{\text{пп}}^*|$ (2, 3) и a_T^* (4) от температуры для ПБ и ПБ с АС. 2 – образец 5с, 3 – 15с

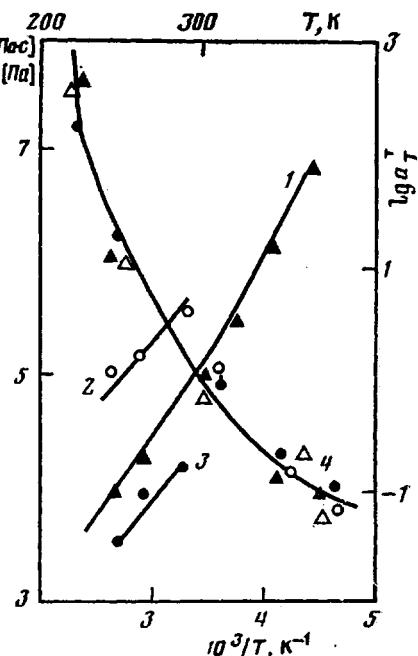


Рис. 6

ем эксперимента при чрезвычайно малых не разрушающих структуру амплитудах деформирования. Согласно изложенным предположениям о природе структурного каркаса, для образцов 5с–12с следовало ожидать слабую зависимость от температуры $|G_{\text{пп}}^*|_{c \ll c_{kp}}$, что и наблюдалось в действительности (рис. 5, кривые 1, 2). Можно констатировать, что изменение вязкости полимерной матрицы с температурой практически не сказывается на значениях $|G_{\text{пп}}^*|_{c \ll c_{kp}}$ (рис. 2). В пользу общности этого вывода для композиций с жестким структурным каркасом наполнителя можно сослаться также и на результаты реологических исследований каменноугольных дегтей с высоким содержанием пека [14], в которых структурный каркас образован частицами пека и кристаллического антрацена. Согласно работе [14], для этих объектов $|G_{\text{пп}}^*|$ не изменяется от температуры.

В случае высоконаполненных образцов зависимость $|G_{\text{пп}}^*|_{c > c_{kp}}$ от температуры регистрируется достаточно надежно (рис. 5, кривые 6–8). Изменение предела текучести в зависимости от температуры подобно изменению начальной вязкости полимерной матрицы η_0 (рис. 6). Таким образом, можно принять, что $|G_{\text{пп}}^*|_{c > c_{kp}}^T = |G_{\text{пп}}^*|_{c > c_{kp}}^{T_1} \frac{(\eta_0)T}{(\eta_0)T_1}$, где T и T_1 – сравниваемые температуры. По-видимому, при достаточно высоких $T = T_0$ значения $|G_{\text{пп}}^*|_{c < c_{kp}}^{T_0}$ будут приближаться к $|G_{\text{пп}}^*|_{c = c_{kp}}$.

Принимая во внимание возможность построения в конечной зоне инвариантных относительно температуры зависимостей динамических характеристик для ПБ, используя сдвиг кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ вдоль оси частот на величину коэффициента температурного приведения для области текучего состояния a_T^* [4], построили приведенные таким же образом зависимости $(G_{\text{пп}}')_T = f(\omega a_T^*)$ и $(G_{\text{пп}}'')_T = f(\omega a_T^*)$ для композиций ПБ с АС, как это показано на рис. 7. Температура приведения $T_{\text{пр}}$ была выбрана равной 298 К. Значения $(a_T^*)_k$ для композиций в функции темпера-

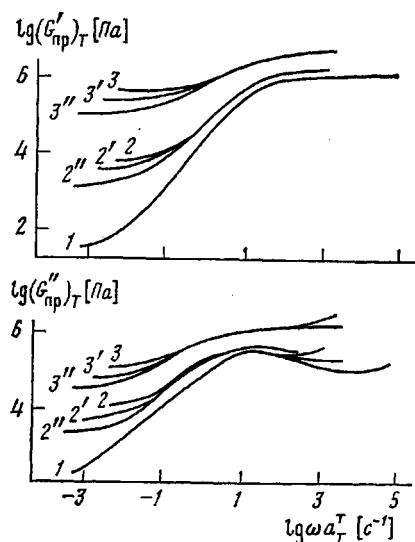


Рис. 7

Рис. 7. Зависимости $(G_{np}') и $(G_{np}'')_T$ от ωa_T^T для 5с (1), 15с (2-2'') и 33с (3-3''). Температура 233-373 (1), 298 (2, 3), 343 (2', 3') и 373 К (2'', 3'')$

Рис. 8. Температурно-концентрационные зависимости $(G_{np}') и $(G_{np}'')_{T_c}$ от a_T^T для ПБ и АС. Температура приведения 298 К$

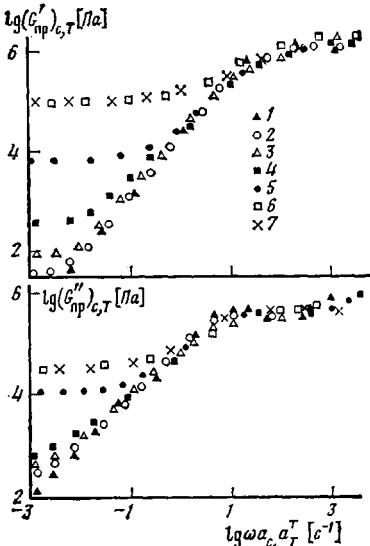


Рис. 8.

туры показаны на рис. 6 (светлые точки), здесь же (темные точки) представлены значения a_T^T для матрицы, заимствованные из работы [4]. Отчетливо видно, что при $T \geq 273$ К указанные зависимости совпадают. Это позволяет сделать вывод о том, что в области текущего состояния температурная зависимость саженаполненных композиций полностью определяется полимерной матрицей. Что касается высокоэластического состояния, то здесь, как и для ПБ [4], осуществить приведение по температуре не удается.

Перейдем к рассмотрению возможности получения температурно-концентрационной зависимости. Ее необходимо строить с учетом коэффициентов приведения как по концентрации, так и по температуре. На рис. 8 представлена температурно-концентрационная зависимость

$$(G_{np}')$$

композиций. $T_{np}=298$ К, а приведение по концентрации осуществлялось к значению $c=0$, причем в качестве нормирующих параметров выбирали характеристики полимерной матрицы.

Видно, что в широком диапазоне круговых частот, охватывающем для изученных систем текущее и высокоэластическое состояния не удается достичь достаточно хорошего обобщения полученных данных. В области низких частот — конечная зона — этому препятствует существование предела текучести, в области более высоких частот — невозможность получения обобщенных температурных зависимостей в высокоэластическом состоянии. Необходимо отметить, что представленные данные получены в условиях малоамплитудного деформирования, когда структура материала не разрушена. В то же время в случае опытов при непрерывном деформировании (капиллярная или ротационная вискозиметрия), когда реализуются значительные величины деформаций, в том числе превышающие предел текучести, структура материала разрушена и тогда реализуется течение вязкоупругой полимерной матрицы, наполненной обломками структурного каркаса наполнителя. В силу этих причин в определенной ограниченной, но важной с технологической точки зрения, области скоростей деформаций и напряжений, температурно-концентрационное приведение указанным выше методом будет выполняться достаточно надежно.

Существенным является вопрос сопоставления некоторых результатов

реологических исследований саженаполненных ПБ, полученных в различных режимах сдвигового деформирования — периодическом и непрерывном [7]. Сравнение значений пределов текучести, измеренных при периодическом $|G_{pt}^*$ и непрерывном τ_{pt} сдвиге показывает, что расхождение между этими данными возрастает с повышением концентрации. Для образца ЗЗс величина $|G_{pt}^*$ примерно на десятичный порядок превышает τ_{pt} . Это можно объяснить разрушением агломератов АС при высоких деформациях, приводящих к существенному и обычно необратимому уменьшению модуля [9]. С другой стороны, предел текучести при одноосном растяжении для этого же образца в 1,3 раза выше τ_{pt} , что заметно ниже предсказываемого теорией пластичности Мизеса, но близко к значениям, полученным для пластично-дисперсных смазок Мосихиным и Виноградовым [15]. В то же время концентрационные зависимости $G_{\max}^*(c)$ и $\tau_{kp}(c)$, где τ_{kp} — критические напряжения срыва, практически совпадают.

Описанные в настоящей работе закономерности должны иметь общее значение для высокомолекулярных линейных гибкоцепных полимеров, наполненных высокоструктурирующим наполнителем при $T > T_c$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Plotnikova E. P., Sabsai O. Yu., Nikolaeva N. E. J. Polymer Mater., 1972, v. 2, p. 1.
2. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
3. Onogi S., Matsumoto T. Polymer Engng Rev., 1981, v. 1, № 1, p. 45.
4. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2567.
5. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1057.
6. Краус Г. Усиление эластомеров. М.: Химия, 1968. 480 с.
7. Виноградов Г. В., Борисенкова Е. К., Забугина М. П. Докл. АН СССР, 1984, т. 276, № 3, с. 751.
8. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. Н., Сергеенков С. И. Завод. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1402.
9. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. с. 440.
10. Sambrook R. W. Rubber Chem. and Technol., 1971, v. 44, p. 728.
11. Kraus G. Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 1971, B. 8, S. 156.
12. Виноградов Г. Н., Яновский Ю. Г., Малкин А. Я., Титкова Л. В., Баранчева В. В., Сергеенков С. И., Борисенкова Е. А., Кацюевич Е. В., Волосевич В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 22, № 11, с. 2403.
13. Kraus G., Gruber I. T. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, p. 571.
14. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Жданюк В. К., Золотарев В. А. Инж.-физ. журн. 1984, т. 46, № 7, с. 1211.
15. Мосихин Е. П., Виноградов Г. В. Коллоид. журн., 1957, т. 19, № 3, с. 311.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
23.VIII.1984

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF LINEAR POLYMERS HAVING NARROW MMD IN THE PRESENCE OF HIGH-STRUCTURIZING FILLER

Yanovskii Yu. G., Vinogradov G. V., Barancheeva V. V.

Summary

The viscoelastic characteristics of *cis*-polybutadienes having the narrow MMD and filled with acetylene carbon black (5-33 weight %) have been studied by periodic small-amplitude deformation method in the wide frequencies range at -40-100°. Introducing of the filler having the high structurizing capacity permits to change the yield point of the system in the range of several orders, while in the rubber-like state the filler effect on the viscoelastic properties of a composition is sufficiently weaker. The critical concentration of a filler has been found sharply changing the rheological behaviour of the system. The temperature-concentration dependence of dynamic characteristics is presented.