

УДК 678.01 :53

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ФЕРРИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАУЧУКОПОДОБНЫХ  
СЕТОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. В. Зеленев, Н. М. Лялина

Для исследования релаксационных свойств каучукоподобных сеточных полимеров (резин) необходимо иметь сведения об изменении динамического модуля, диэлектрической проницаемости и коэффициентов механических и диэлектрических потерь в широком диапазоне частот и температур. Известно, что изменение динамических (механических и диэлектрических) характеристик полимеров с частотой качественно обратно их изменению с температурой. В связи с тем, что определение динамических характеристик резин в широком диапазоне частот\* вызывает экспериментальные трудности, как правило, их заменяют измерениями в широком интервале температур, что экспериментально гораздо проще. Поэтому особый интерес представляет метод редуцированных (приведенных) переменных, разработанный Ферри и его сотрудниками [1—4]. Этот метод позволяет не только пересчитывать соответствующие температурные зависимости в частотные, но и существенно расширять диапазон охватываемых частот. Известно, что применение метода Ферри дает хорошие результаты при обработке экспериментальных данных для аморфных и кристаллических линейных полимеров [1—8]. В то же время отсутствуют исчерпывающие сведения о возможности применения этого метода для обработки экспериментальных данных исследования динамических свойств ненаполненных и наполненных резин. В настоящей работе метод Ферри используется для обработки результатов исследования резин и производится уточнение границ его применимости.

Метод Ферри, разработанный первоначально для аморфных линейных полимеров [1], основан на том, что температура и частота взаимозаменяемы. Предполагается, что при небольших деформациях сжатия (растяжения) или сдвига поведение полимера описывается совокупностью соединенных параллельно элементов Максвелла (или элементов Кельвина, соединенных последовательно), для которых справедливы соотношения

$$E'(\omega) = \sum_i E_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad E''(\omega) = \sum_i E_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (1)$$

где  $E'$  и  $E''$  — действительная и мнимая части комплексного динамического модуля  $E^* = E' + iE''$ ,  $\omega$  — круговая частота и  $\tau_i$  — время релаксации каждого элемента. Далее предполагается, что все релаксационные механизмы обладают одной и той же температурной зависимостью так, что, когда температура изменяется от  $T_0$  до  $T$

\* Известно, что динамические свойства каучукоподобных полимеров обнаруживают зависимость от частоты в диапазоне частот, простирающемся примерно на 13 порядков.

каждое время релаксации умножается на один и тот же коэффициент:  $\tau_i(T) = a_T \tau_i(T_0)$ . Согласно кинетической теории высокомодульности, модуль каждого релаксатора  $E_i$  изменяется пропорционально абсолютной температуре; при этом термическое расширение полимера учитывается введением множителя, который пропорционален плотности  $\rho$ . С уменьшением плотности полимера, происходящим в результате теплового расширения, единичный объем будет содержать меньше упругих и вязких элементов (механические величины относятся к единице объема материала). Если допустить справедливость этих предположений, то вместо соотношений (1) можно записать

$$E'(\omega) = \frac{T_0}{T_0 \rho_0} E'_0(\omega a_T); \quad E''(\omega) = \frac{T_0}{T_0 \rho_0} E''_0(\omega a_T), \quad (2)$$

где  $E'_0$ ,  $E''_0$  и  $\rho_0$  соответствуют характеристической температуре редукции  $T_0$ , а  $E'$ ,  $E''$  и  $\rho$  — произвольной температуре  $T$ . Основываясь на уравнениях (1) и (2), можно получить соответствующие редуцированные величины

$$E'_p = E' \frac{T_0 \rho_0}{T_p}, \quad E''_p = E'' \frac{T_0 \rho_0}{T_p}; \quad \omega_p = \omega a_T, \quad (3)$$

где  $E'_p$  и  $E''_p$  — редуцированные действительная и мнимая части комплексного модуля,  $\omega_p$  — редуцированная частота,  $a_T$  — коэффициент редукции, зависящий от природы вещества и температуры. Так как эти соотношения справедливы для области высокомодульного состояния, то за температуру редукции необходимо выбирать температуру, находящуюся внутри интервала высокомодульности. При больших частотах или низких температурах в области перехода от высокомодульного состояния полимеров к стеклообразному множитель  $T/T_0$  теряет смысл, ибо в переходной области конформационная высокомодульная деформация становится малой, а обычная упругая деформация от температуры почти не зависит. Однако и в этом случае метод Ферри находит применение, правда в несколько измененном виде. Можно предположить [5, 6, 8], что общая податливость (деформируемость) складывается из податливости, отвечающей стеклообразному состоянию, которая слабо зависит от температуры и наблюдается при высоких частотах, и из конформационных податливостей, подчиняющихся прежним допущениям

$$I'_p = I' \left[ \frac{T_p}{T_0 \rho_0} + \frac{I_\infty}{I'} \left( 1 - \frac{T_p}{T_0 \rho_0} \right) \right]; \quad I''_p = I'' \frac{T_p}{T_0 \rho_0}, \quad \omega_p = \omega a_T \quad (4)$$

где  $I'$  и  $I''$  — действительная и мнимая части \* комплексной податливости  $I^* = I' - iI''$ , а  $I_\infty$  — податливость, отвечающая стеклообразному состоянию полимера.

Метод Ферри можно применять и для обработки экспериментальных данных исследования диэлектрических свойств полимеров [5, 6, 8]. Ориентационная поляризация полимеров обратно пропорциональна абсолютной температуре  $T$  в области температур, где поляризация еще является линейной функцией диэлектрической проницаемости, связанной с молекулярными конформационными изменениями. Поэтому температурные зависимости диэлектрической проницаемости и механической податливости аналогичны. В то же время зависимости диэлектрической проницаемости и механической податливости от плотности противоположны, ибо чем больше молекул будет содержаться в единице объема, тем большей будет поляризация и меньшей механическая податливость. Предельное значение диэлектрической проницаемости на высоких частотах  $\epsilon_\infty$  аналогично  $I_\infty$  и также не зависит от температуры. Изменением плотности полимеров, находящихся в электрических (или механических) силовых полях, обычно пренебрегают, полагая  $\rho/\rho_0 \approx 1$ . Уравнения редукции для диэлектрической проницаемости имеют вид

$$\epsilon'_p = \epsilon' \left[ \frac{T_p}{T_0 \rho} + \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon'} \left( 1 - \frac{T_p}{T_0 \rho} \right) \right]; \quad \epsilon''_p = \epsilon'' \frac{T_p}{T_0 \rho}; \quad \omega_p = \omega b_T. \quad (5)$$

Здесь  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  — действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ ,  $T_0$  и  $b_T$  — температура и коэффициент редукции\*\*. В общем случае условием применимости метода Ферри является одинаковый вид функции распределения времени релаксации для всех температур, когда форма функции распределения времен релаксации не меняется с температурой. Так как у большинства

\* Модуль, податливость и угол сдвига фаз между напряжением и деформацией связаны между собой соотношениями вида  $I' = (3/E')/(1 + \tan^2 \delta)$ ,  $I'' = (3/E'')/(1 + (\tan^2 \delta)^{-1})$ .

\*\* Следует отметить, что коэффициенты редукции  $a_T$  и  $b_T$  механических и диэлектрических величин для данного полимера совпадают между собой, тогда как для разных полимеров и  $a_T$  и  $b_T$  при одной и той же температуре редукции будут разными. Если же  $T = T_0$ , то  $a_T = b_T = 1$ .

полимеров при данной температуре могут проявляться несколько релаксационных процессов с независимыми наборами времен релаксации и температурные коэффициенты релаксации могут различаться в 10 раз, то спектры распределения времен релаксации могут накладываться друг на друга [9]. При этом температурные зависимости факторов механических и диэлектрических потерь будут непрерывно менять свою форму, делая невозможным применение метода Ферри. В этом случае прибегают к выделению частично совмещенных процессов и их раздельному анализу [10]. Приняв для температурной зависимости  $\tau$  обычный экспоненциальный закон, получим, что  $\ln a_T = -U/R[(1/T) - (1/T_0)]$ . Следовательно, основным критерием возможности редукции является наличие при  $1/T = \text{const}$  линейной зависимости между  $\ln a_T$  и  $1/T$ . Так как коэффициент  $a_T$  можно определить графически, смешая, например, кривые  $\lg E = f(\lg \omega)$  вдоль оси  $\lg \omega$ , то имеется путь для нахождения энергии активации вязкого течения в широком интервале температур и молекулярных весов из данных динамических измерений [11].

$$U = -4,57 \frac{T \cdot T_0}{T - T_0} \lg \left( a_T \frac{T}{T_0} \right). \quad (6)$$

Критерием применимости метода Ферри в широком интервале температур является также то, сколь хорошо укладываются на единую кривую  $\ln a_T = f(T - T_0)$  экспериментальные данные, полученные для разных полимеров. Ферри и его сотрудниками [12] в случае, когда для каждого полимера выбиралась характерная для него температура редукции, была получена для  $a_T$  (или  $b_T$ ) эмпирическая формула вида

$$\lg a_T = -\frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + T - T_0}, \quad (7)$$

где  $c_1 = 8,86$  и  $c_2 = 101,6$ .

При помощи этого выражения можно предсказывать температурную зависимость диэлектрических и механических свойств различных полимеров в интервале от температуры стеклования  $T_c$  до  $T_c + 100^\circ$ . Так как  $T_0$  выбирается произвольно, то вид уравнения не должен зависеть от этого выбора, например, для  $T_0 = T_c$  получим

$$\lg a_T = -\frac{c'_1(T - T_c)}{c'_2 + T - T_c}, \quad (8)$$

где  $c'_1 = 17,44$  и  $c'_2 = 51,6$ .

Однако уравнение (8) является менее точным, чем (7), так как значение  $T_c$  неопределенно и точные измерения вблизи  $T_c$  затруднительны. В работе [12] было показано, что константы  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c'_1$  и  $c'_2$  имеют вполне определенный физический смысл: они зависят от коэффициента теплового расширения вблизи  $T_c$  и относительного свободного объема \* при  $T_c$ , обусловленного неплотностью упаковки макромолекул.

Следует отметить, что, независимо от Ферри и его сотрудников, к такому же выражению для  $a_T$  теоретически пришел Бикки [13]. Он исходил из того, что вблизи температуры стеклования сегменты или молекулы полимеров не могут двигаться по отдельности (наличие кооперативного процесса). Молекулярный сегмент может двигаться только в том случае, если свободный объем превышает некоторую критическую величину, т. е. подвижность макромолекул при любой температуре определяется свободным объемом. Наличие универсальной функции  $a_T$  для температурной зависимости релаксационных процессов полимеров обусловлено тем, что скорости этих процессов зависят от температуры через их зависимость от свободного объема.

Изложенная теория, будучи применимой к аморфным, совершенно неприменима к кристаллическим линейным полимерам, ибо вязко-упругие свойства кристаллических полимеров зависят не только от температуры, но также и от глубины кристаллизации и характера кристаллической структуры. Поэтому метод Ферри может быть применен к кристаллическим полимерам лишь при выполнении вполне определенных условий [7]. Образцы перед измерениями должны быть выдержаны в течение нескольких дней при температуре большей, чем температура опыта. В процессе измерений деформация образцов не должна превышать 1–2% (область линейной вязкоупругости). Если в измеряемой области температур глубина кристаллизации не меняется, то метод Ферри может быть применен в обычной форме. Если же глубина кристаллизации с изменением температуры меняется, то кривая редукции может быть получена путем дополнительного смещения  $a_E$  кривых  $\lg E = f(\lg \omega)$  вдоль вертикальной оси

$$a_E = \lg \frac{E}{E_0} = \left( \frac{\lambda}{1 - \lambda} \right) \left( \frac{1 - \lambda_0}{\lambda_0} \right), \quad (9)$$

где  $\lambda_0$  и  $\lambda$  — глубина кристаллизации соответственно при  $T_0$  и  $T$ .

\* При  $T_c$  свободный объем от молекулярного веса не зависит.

Следует отметить, что метод Ферри неприменим в области температур, где имеет место фазовый переход 1-го рода и релаксационные процессы сильно изменяются. В этом случае экспериментальные кривые разбиваются на два семейства, лежащих выше и ниже точки перехода, и метод Ферри применяется к каждому семейству в отдельности.

Динамические механические характеристики каучукоподобных сеточных полимеров (деформация  $D$  и коэффициент механических потерь  $\chi$ ) снимали на частотном приборе конструкции. Проблемной лаборатории физики полимеров в МГПИ им. В. И. Ленина, представляющем собой усовершенствованный вариант прибора Александрова — Гаева. Деформацию сжатия при заданной амплитуде напряжения  $\sigma_0$  фиксировали непосредственно на оптической шкале прибора, а коэффициент механических потерь\* рассчитывали по зависимостям напряжения от деформации (по петлям гистерезиса). Подробно методика измерения была описана ранее [14, 15]. Исследование динамических свойств резин производили в широком интервале температур (от  $-90$  до  $+120^\circ$ ), причем частоту внешнего воздействия изменяли каждый раз на порядок: для деформации от 0,01 до 1000 колеб/мин, а для коэффициента механических потерь от 0,01 до 1 колеб/мин. Исследовали резины на основе натурального и синтетических (полярных и неполярных) каучуков.

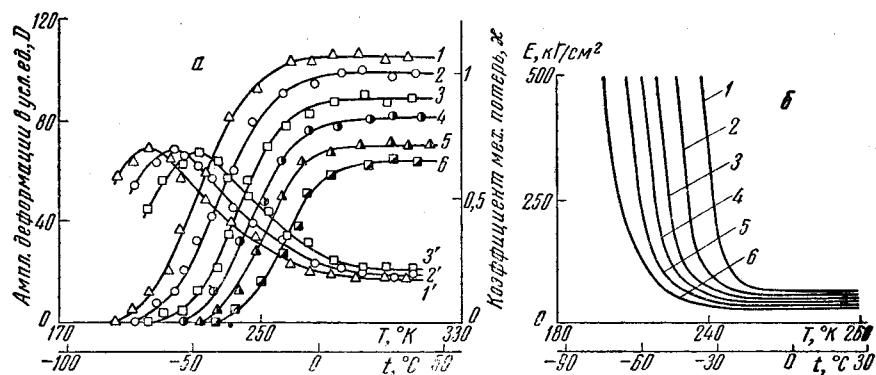


Рис. 1. Температурные зависимости для разных значений частоты: *a*—амплитуды деформации  $D$  и *б*—эффективного динамического модуля  $E$  (1—0,01; 2—0,1; 3—1; 4—10; 5—100 и 6—1000 колеб/мин.) и *а*—коэффициента механических потерь  $\chi$  ( $1'$ —0,01;  $2'$ —0,1 и  $3'$ —1 колеб/мин.) для ненаполненной резины на основе каучука СКС-30 при постоянной амплитуде напряжения

$$\sigma_0 = 1,8 \text{ кГ/см}^2$$

Из приведенных на рис. 1, *a* данных видно, как это и следует из релаксационной теории полимеров, что при большей частоте деформация при данной температуре получается меньшей, а максимум механических потерь соответствует более высоким температурам. Наблюдающаяся при этом в области положительных температур частотная зависимость деформации ненаполненных резин на основе полярных каучуков (ПХПК, СКН-18, СКН-26 и СКН-40) ввиду их большего межмолекулярного взаимодействия выражена отчетливее, чем для неполярных (НК, СКИ, МВПК, СКБ и СКС-30). Максимумы механических потерь, проявляющиеся в области стеклования для резин на основе полярных каучуков, получаются, по сравнению с неполярными, большими по величине и более размытыми. Из температурно-частотных зависимостей деформации были рассчитаны соответствующие зависимости для эффективного динамического модуля

\* Приняв, что напряжение и деформация изменяются по синусоидальному закону и, следовательно, что петля гистерезиса имеет форму эллипса, выражение, связывающее  $\chi$  и  $\operatorname{tg}\delta$ , можно записать в виде

$$\chi = 2\pi \operatorname{tg}\delta / (4 \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\delta + \pi \operatorname{tg}\delta}).$$

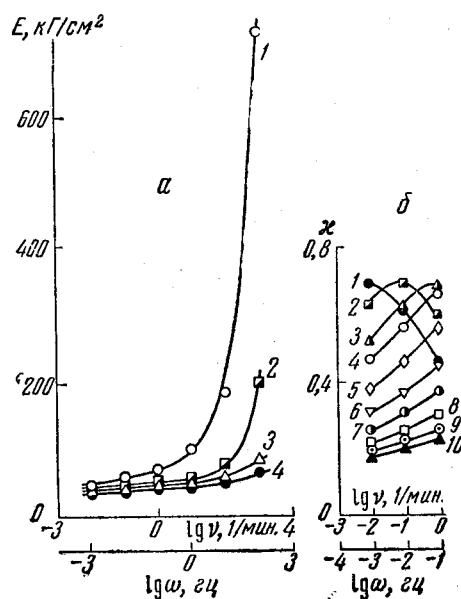
$(E_{\text{дин}} = \sigma_0/D)$ . Из данных рис. 1, б следует, что с понижением температуры при разных частотах скорость возрастания динамического модуля становится большей. Она очень мало отличается для резин на основе полярных и неполярных каучуков. Для удобства редуцирования вместо температурных зависимостей динамических механических характеристик резин, снятых при разных частотах, в полулогарифмической шкале были построены для разных температур соответствующие частотные зависимости (рис. 2).

Редуцированный модуль  $E_p$  можно получить, умножив его эффективное значение на коэффициент редукции  $a_T = T_0 \rho_0 / T \rho$

$$E_p = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} E_{\text{дин}}, \quad (10)$$

где  $T_0$  — температура редукции, а  $\rho_0$  и  $\rho$  — плотности при температу-

Рис. 2. Частотные зависимости для различных температур: *а* — эффективного динамического модуля  $E_{\text{дин}}$  (1 — 233; 2 — 243; 3 — 253 и 4 — 293° К) и *б* — коэффициента механических потерь  $\chi$  (1 — 205; 2 — 215; 3 — 225; 4 — 230; 5 — 240; 6 — 250; 7 — 260; 8 — 270; 9 — 280; 10 — 293° К) для ненаполненной резины на основе каучука СКС-30



рах  $T_0$  и  $T$ . При этом, если  $\rho_0/\rho \approx 1$  и  $T_0/T \approx 1$ , то коэффициент редукции  $a_T$  можно не учитывать, т. е. принимать  $E_p \approx E_{\text{дин}}$ . Затем необходимо вычертить зависимости редуцированного модуля  $E_p$  от нередуцированной частоты  $\lg v$  при разных температурах и на прозрачную бумагу перенести график кривой  $E = f(\lg v)$  при температуре редукции. Далее редуцирование производится перемещением кривых параллельно оси  $\lg v$  до совпадения их с кривой редукции, которая остается неподвижной (при этом используется график кривой редукции на прозрачной бумаге). Для кривых при температуре редукции  $T_0$  и температуре  $T$  имеется определенная разность температур ( $T - T_0$ ) и разность частот ( $\lg v_0 - \lg v$ ) =  $\lg a_T$ . Здесь величина  $\lg a_T$  определяет смещение каждой кривой  $E_p$  вдоль оси  $\lg v$  до кривой при температуре редукции  $T_0$ . При этом нужно учитывать знаки  $\lg a_T$ : если смещение происходит вправо, то  $\lg a_T$  — положителен; если влево — отрицателен.

Аналогично производится редуцирование коэффициента механических потерь, однако в этом случае коэффициент механических потерь  $\chi$  не нужно умножать на коэффициент редукции  $a_T$ . Так как практически интервал частот при испытаниях ограничен, то участки кривых зависимости  $E_p$  или  $\chi$  от  $\lg v$  являются короткими. При редуцировании все эти короткие участки сливаются в одну плавную кривую при температуре редукции, и интервал частот может быть значительно расширен. Проведенное с целью проверки метода сравнение\* коэффициентов редукции  $a_T$ , определенных графически при редуцировании  $E_{\text{дин}}$  и  $\chi$ , показало их удовлетворительное совпадение. Следует отметить, что при низких температурах  $E_{\text{дин}}$  и  $\chi$  имеют более резкую зависимость от частоты и температуры, поэтому отрезок  $\lg a_T$ ,

\* Равенство коэффициентов редукции в случае приведения частотных зависимостей  $E_{\text{дин}}$  (или  $\epsilon'$ ) и фактора механических (диэлектрических) потерь также является критерием применимости метода Ферри.

на который смещаются кривые до совпадения, определяется более точно, и, следовательно, более точно производится редуцирование. Кроме того, при высоких температурах температура редукции может мало отличаться от  $(T_c + 50^\circ)$ . Для исследованных резин в качестве температуры редукции  $T_0$  принимали температуры: 253, 293 и 333° К, причем оказалось, что редуцирование возможно при всех этих температурах.

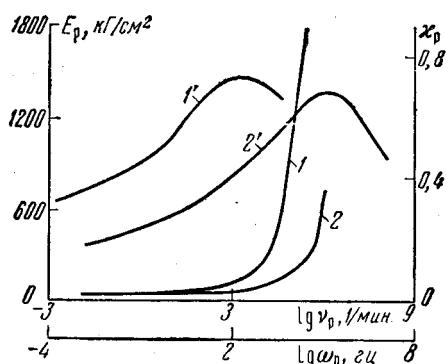


Рис. 3. Зависимости редуцированных динамического модуля  $E_p$  и коэффициента механических потерь  $x_p$  от редуцированной частоты при 20°:

1, 2 —  $E_p = f(\lg v_p)$ ; 1', 2' —  $x_p = f(\lg v_p)$ ; 1, 1' — СКН-40; 2, 2' — СКН-30

Так, на частотной зависимости механических потерь максимум на редуцированных кривых получается примерно при тех же частотах, что и для полученных Нолле экспериментально [16].

Представляло интерес выбрать в качестве температуры редукции  $T_0$  не одинаковую для всех каучуков, а характерную для каждого каучука температуру.

#### Некоторые данные, относящиеся к области перехода из каучукоподобного в стеклообразное состояние и результаты редуцирования механических величин

Тип каучука	$T_c^{ст}, ^\circ\text{K}^*$ при скорости охлаждения $w = 1^\circ/\text{мин}$	$T_m^{\text{мех}}, ^\circ\text{K}^*$ при разных линейных частотах: $v, \text{колеб}/\text{мин}$			$\lg v_p^{**}$
		0,01	0,1	1,0	
НК	199	200	201	203	7,6
СКИ	200	201	203	205	7,2
МВПК	202	204	206	208	6,9
СКС-30	210	212	215	227	6,0
СКБ	218	220	224	231	5,4
ПХПК	219	224	230	238	5,0
СКН-18	221	226	235	242	4,5
СКН-26	228	236	241	246	4,0
СКН-40	240	243	247	250	3,5

\* По данным измерений на горизонтальном дилатометре.

\*\* Значения  $\lg v_p$  соответствуют максимумам редуцированных коэффициентов механических потерь  $x_p$ .

В качестве такой температуры, например, можно было бы выбрать температуру структурного стеклования  $T_c$  или температуру, соответствующую максимуму механических потерь  $T_{\max}$ . Оказалось, что в случае выбора в качестве температур редукции  $T_c$  или  $T_{\max}$  редуцирование невозможно. Это подтверждается тем, что для исследованных резин в координатах  $\lg a_T = f(T - T_{\max})$  точки не ложатся на единую кривую. Зависимость  $\lg a_T =$

$= f(1/T)$  при этом не получается в широком интервале температур прямолинейной, что обусловлено, по-видимому, наличием температурной зависимости энергии активации  $U$ . Так как значения коэффициентов редукции  $a_T$ , полученные графически и рассчитанные по формуле (7) для температур 253, 293 и 333°К, были примерно одинаковыми, представляло

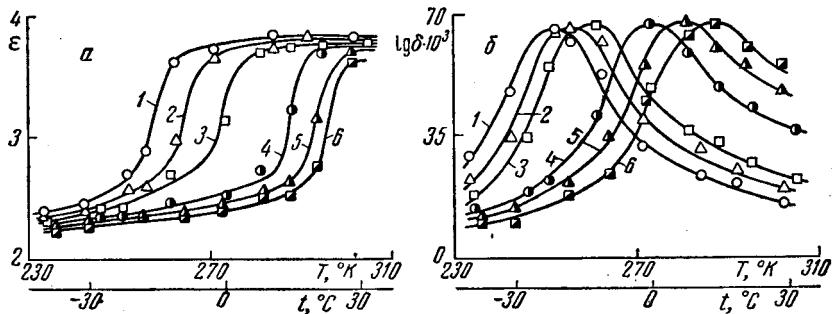


Рис. 4. Температурные зависимости: *а* — диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и *б* — диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  для ненаполненной резины на основе каучука СКН-18 при различных частотах:

1 —  $5 \cdot 10^1$  гц; 2 —  $2,5 \cdot 10^2$  гц; 3 —  $1 \cdot 10^3$  гц; 4 —  $5 \cdot 10^4$  гц; 5 —  $2,5 \cdot 10^5$  гц; 6 —  $1 \cdot 10^6$  гц

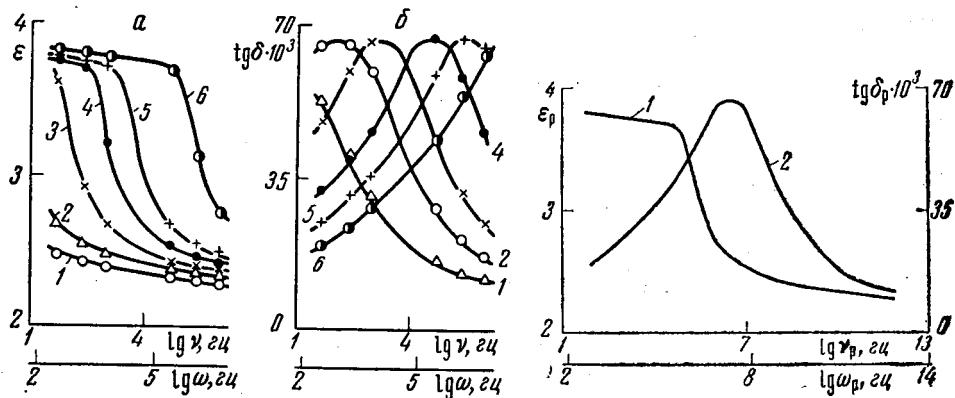


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Частотные зависимости (обозначения см. на рис. 4) при разных температурах: *а* — диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и *б* — коэффициента диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (1 — 243; 2 — 253; 3 — 263; 4 — 273; 5 — 283; 6 — 293°К) для ненаполненной резины на основе каучука СКН-18

Рис. 6. Зависимости редуцированных величин: 1 — диэлектрической проницаемости  $\epsilon_p$  и 2 — коэффициента диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta_p$  от редуцированной частоты для ненаполненной резины на основе каучука СКН-18 при 20°

интерес рассчитать по формуле (6) энергию активации вязкого течения ненаполненных резин. Полученные для разных каучуков значения (при  $T_0 = 293^\circ\text{K}$ ,  $U \cong 10 \div 12$  ккал/моль) позволяют считать, что при повышенных температурах процесс вязкого течения в ненаполненных резинах в основном связан с разрывом узлов ван-дер-ваальсового происхождения.

Диэлектрические характеристики (проницаемость  $\epsilon$  и коэффициент потерь  $\operatorname{tg} \delta$ ) каучукоподобных сеточных полимеров определяли в широком интервале температур на технической частоте 50 гц и в диапазоне звуковых- и радиочастот (от 100 гц до 1 Мгц) на мостах и куметре. Результаты измерений  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  в интервале температур от  $-40$  до  $+30^\circ$  для серного вулканизата каучука СКН-18 приведены на рис. 4. По этим данным для

разных температур были построены частотные зависимости  $\varepsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 5). Редуцирование диэлектрических характеристик производили способом, аналогичным описанному выше. Из рис. 6, где приведены результаты редуцирования  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  при температуре 293 °К, видно, что и для диэлектрических характеристик ненаполненной резины произошло расширение частотного диапазона. При этом, построенные редуцированные кривые хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями для ненаполненных резин, полученных серной вулканизацией натурального и синтетического каучуков [17].

Проведенная нами обработка экспериментальных данных исследования динамических свойств резин с активным (сажа) и неактивным (мел) наполнителями показала, что метод Ферри и здесь может быть применен, но с гораздо меньшим успехом. По-видимому, это обусловлено тем, что структура наполненных резин необратимо меняется в процессе воздействия на них температурно-частотных полей, тогда как теория метода Ферри предполагает, что в рассматриваемом интервале температур изменений структуры полимеров не происходит.

#### Выводы

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что метод Ферри с успехом можно применять для расширения частотного диапазона динамических механических и диэлектрических характеристик ненаполненных резин. С меньшим успехом этот метод может быть применен для наполненных резин на основе тех же каучуков.

Московский государственный  
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
28 IV 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3746, 1950.
2. J. D. Ferry, E. R. Fitzgerald, Proc. 2nd Int. Congr. Rheol. Butterworths, London, 1954, p. 140.
3. J. D. Ferry, L. D. Grandine, E. R. Fitzgerald, J. Appl. Phys., 24, 911, 1953.
4. J. D. Ferry, E. R. Fitzgerald, J. Colloid. Sci., 8, 224, 1953.
5. A. R. Payne, The Rheology of Elastomers, London, Pergamon Press, 1958, 86.
6. A. R. Payne, J. R. Scott, Engineering design with rubber, 1960, 24.
7. K. Nagamatsu, Kolloid.-Z., 172, 141, 1960.
8. A. R. Payne, Physical Properties of Polymers, S. C. I. Monograph № 5, London, Society of Chemical Industry, 1959, 273.
9. Г. Н. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, 30, 895, 1961.
10. R. H. Cole, D. V. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389, 1952.
11. I. L. Norkins, J. Appl. Phys., 24, 130, 1959.
12. М. Вильямс, Р. Ландел, Д.ж. Ферри, Проблемы современной физики, 1956, № 12, 20.
13. F. Bueche, J. Chem. Phys., 24, 418, 1956.
14. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Каучук и резина, 1960, № 8, 18.
15. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., 4, 66, 1962.
16. A. W. Nolle, J. Polymer Sci., 5, 1, 1950.
17. А. И. Лукомская, Кандидатская диссертация, 1951.

#### APPLICATION OF FERRI'S METHOD TO THE TREATMENT OF EXPERIMENTAL DATA ON THE DYNAMIC PROPERTIES OF RUBBER-LIKE NETWORK POLYMERS

*Yu. V. Zelenev, N. M. Lyalina*

#### S u m m a r y

The theory of Ferri's reduced variables method as applied to amorphous and crystalline linear polymers has been described and the boundaries of its applicability have been defined. Experimental data on the dynamic properties of crosslinked, rubberlike polymers, obtained in mechanical and electric alternating fields over a wide range of temperatures have been treated by the reduced variables method, resulting in considerable extension of the frequency range. It has been shown that Ferri's method is much more successful with unfilled rubbers than with rubbers containing fillers.