

УДК 678.01:53

О СПЕКТРАХ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ КАУЧУКОПОДОБНЫХ  
СЕТОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. В. Зеленев, А. П. Молотков

Исследования поведения полимеров в постоянных и переменных механических и электрических полях показали [1, 2], что для высокомолекулярных соединений характерно наличие релаксационных процессов с широким набором времен релаксации, обусловленным отличием размеров релаксирующих групп, различием их окружения и величины межмолекулярного взаимодействия. Макроскопически это проявляется в «размытии» экспериментальных температурно-частотных зависимостей механических и диэлектрических характеристик, которые изменяются гораздо медленнее, чем экспоненциальные кривые, а также в отличии характера и температурной области реализации главных и вторичных релаксационных процессов. Современные молекулярные теории вязкоупругости [3, 4] не в состоянии объяснить наличие у полимеров нескольких разделенных областей дисперсии (появление которых обусловлено кооперативным характером структурной релаксации в полимерах), а также слияние двух областей дисперсии диэлектрической пропицаемости при высоких температурах в единую область [5]. Проявление разделенных областей релаксации может быть связано с различием вероятностей кооперативного смещения и флуктуационного перескока отдельностей, включающих в себя большее ( $10 \div 20$ ) или меньшее ( $1 \div 2$ ) число мономерных единиц. Слияние же двух областей релаксации при повышении температуры в одну может быть объяснено ослаблением кооперативности движения [6]. Релаксационные свойства полимеров обусловлены наличием слабых ван-дер-ваальсовских связей, преодолеваемых с разной скоростью подвижных и устойчивых ковалентных, дипольных и водородных связей, а также сложностью внутри- и межмолекулярного взаимодействия, приводящего к существованию различных зацеплений, переплетений и клубков у макромолекул, которые могут вытягиваться и развертываться в течение различного времени. При действии на полимер механических силовых полей и образовании молекулярной упорядоченности (наличие пачек, глобул, сферолитов и других надмолекулярных структур) дополнительно возникает неравномерность распределения напряжений вдоль цепей макромолекул. Все эти факторы обуславливают наличие у полимеров как дискретного, так и непрерывного распределения времен релаксации. Знание релаксационного спектра в широких пределах позволяет: 1) рассчитать для разных времен и температур как простые (модуль, податливость, вязкость), так и более сложные (скорости деформации и нагружения) величины, характеризующие вязкоупругие свойства полимеров; 2) по данным криала и релаксации напряжения построить температурные зависимости динамических характеристик при выбранных частотах и сравнить их с экспериментальными зависимостями (если же при этом определение динамических характеристик затруднительно, то предсказать поведение полимера при этих условиях); 3) по известным температурным кривым строить частотные зависимости динамических характеристик для выбранных в качестве параметров температур; 4) по форме и параметрам (высоте и длине) спектров предсказать для новых полимеров особенности их строения и поведения в механических и электрических полях; 5) выявить влияние на высоту, форму и протяженность спектров молекулярного веса, величины внутри- и межмолекулярного взаимодействия, характера молекулярной упорядоченности и степени кристалличности. Изменение молекулярной структуры линейных полимеров при пространственном структурировании также влияет на их поведение в механических и электрических полях и сказывается на виде релаксационного спектра, что почти не изучено.

В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния типа каучуков, вида вулканизаторов (в случаях серной, термической и радиационной вулканизации) и густоты пространственной сетки на высоту, протяженность и форму спектра по данным релаксации напряжения и изменения динамических характеристик в широком интервале температур.

Для расчета релаксационных спектров использовали данные исследования полярных и неполярных каучуков [7], аморфных и частично-кристаллических полимеров разного молекулярного веса [8, 9]. Оказалось, что для спектров всех полимеров характерно наличие трех областей: области максимума (для малых времен релаксации); переходной области (для средних времен) и области плато (для больших времен). При этом идеализированные спектры в соответствующих областях имеют вид прямоугольника с высотой  $h$ , в несколько раз большей основания  $b$ , неравнобочкой трапеции (клина) и прямоугольника с  $h < b$ . В частных случаях прямоугольник в зоне малых времен релаксации вырождается в прямую. Клин, соответствующий средним временам релаксации, изменяет наклон, а у прямоугольника для больших времен может не только изменяться протяженность, но и произойти отделение от клина, что характерно для полимеров с очень высоким молекулярным весом. Тип полимера в основном влияет на форму спектра в областях малых и средних времен. Стеклообразные аморфные и кристаллические полимеры, по сравнению с каучукоподобными имеют в области средних времен большую высоту спектра и более пологую форму клипообразной части, не зависящей от молекулярного веса. Увеличение степени кристалличности приводит к более отчетливому проявлению этих особенностей. Так как в ряде случаев вторые приближения не позволяют в достаточной мере выявить особенности формы спектров (ибо кривизна экспериментальных кривых часто резко меняется), а для исследования влияния на спектр типа каучука, вида вулканизата и степени пространственного структурирования важно знать точное поведение спектра по всей области изменения времен релаксации, и особенно на ее границах, нами были получены при помощи математических методов последовательных приближений [8, 10] формулы более высоких ( $3 \div 6$ -го) приближений. Использование формул высоких приближений особенно важно, когда спектры времен релаксации  $H(\lg \tau)$  и запаздывания  $L(\lg \tau)$  изменяются быстро, поскольку 1-е и 2-е приближения в этом случае становятся недостаточными. Кроме того, для сеточных полимеров в областях малых и больших времен релаксации и запаздывания непрерывные спектры вырождаются в дискретные [9] и их можно определить только с помощью формул высоких приближений.

Соответствующие формулы для расчета спектров времен релаксации \*

\* При расчете спектров времен запаздывания  $L(\lg \tau)$  из экспериментальных данных по крипу  $J(t)$  и частотным зависимостям комплексной податливости  $J^*(\omega)$  можно пользоваться формулами, аналогичными приведенным формулам, предназначенным для вычисления спектров времен релаксации, если знаки у всех слагаемых в формулах, использующих данные по релаксации напряжения и частотную зависимость действительной части комплексного модуля упругости, поменять на противоположные. Например формулы 6-го приближения для расчета спектров времен запаздывания из статических и динамических данных имеют вид:

$$L_6(\lg \tau) = \left[ 4,34 \cdot 10^{-1} \frac{dJ}{d \lg t} - 2,41 \cdot 10^{-2} \frac{d^2 J}{g(\lg t)^2} + \right. \\ \left. + 5,02 \cdot 10^{-3} \frac{d^3 J}{d(\lg t)^3} \dots \right]_{t=\tau_{\text{зап}}} \\ L_6'(\ln \tau) = \left[ -1,02 \frac{dJ'}{d \ln \omega} + 1,32 \cdot 10^{-1} \frac{d^2 J'}{d(\ln \omega)^2} + \right. \\ \left. + 3,74 \cdot 10^{-1} \frac{d^3 J'}{d(\ln \omega)^3} \dots \right]_{1/\omega=\tau_{\text{зап}}} \\ L_6''(\ln \tau) = \left[ 7,40 \cdot 10^{-1} \frac{d^0 J''}{d(\ln \omega)^0} - 7,44 \cdot 10^{-1} \frac{d^2 J''}{d(\ln \omega)^2} + \right. \\ \left. + 4,21 \cdot 10^{-1} \frac{d^4 J''}{d(\ln \omega)^4} \dots \right]_{1/\omega=\tau_{\text{зап}}}$$

из данных релаксации напряжения имеют вид:

$$H_3(\lg \tau) = -[4,34 \cdot 10^{-1} E^{(I)} - 7,24 \cdot 10^{-2} E^{(II)} + 8,00 \cdot 10^{-3} E^{(III)}]_{t=\tau_{\text{рел}}};$$

$$H_4(\lg \tau) = [4,34 \cdot 10^{-1} E^{(I)} - 5,43 \cdot 10^{-2} E^{(II)} + 6,81 \cdot 10^{-3} E^{(III)} - 2,81 \cdot 10^{-4} E^{(IV)}]_{t=\tau_{\text{рел}}}$$

$$H_5(\lg \tau) = -[4,34 \cdot 10^{-1} E^{(I)} - 3,47 \cdot 10^{-2} E^{(II)} + 6,95 \cdot 10^{-3} E^{(III)} - 3,47 \cdot 10^{-4} E^{(IV)} + 5,19 \cdot 10^{-6} E^{(V)}]_{t=\tau_{\text{рел}}};$$

$$H_6(\lg \tau) = -[4,34 \cdot 10^{-1} E^{(I)} - 2,41 \cdot 10^{-2} E^{(II)} + 5,02 \cdot 10^{-3} E^{(III)} - 3,35 \cdot 10^{-4} E^{(IV)} + 2,79 \cdot 10^{-5} E^{(V)} - 7,75 \cdot 10^{-7} E^{(VI)}]_{t=\tau_{\text{рел}}};$$

Здесь  $E^{(i)}$  представляет собой  $i$ -ю производную  $E(\lg t)$  по  $\lg t$ . Сравнение спектров высоких приближений с идеализированными показывает, что существенное отличие наблюдается лишь на их границах в области средних и больших времен. При расчете спектров в области малых и средних времен, используя экспериментальные данные динамических измерений в широком интервале температур и полученные из них редуцированные кривые в широком диапазоне частот, мы пользовались формулами:

$$H'_3(\ln \tau) = 1,04 E^{(I)} - 1,74 \cdot 10^{-1} E^{(II)} - 3,26 \cdot 10^{-1} E^{(III)} + 7,18 \cdot 10^{-2} E^{(IV)} + 1,63 \cdot 10^{-2} E^{(V)} - 2,72 \cdot 10^{-3} E^{(VI)}|_{1/\omega=\tau_{\text{рел}}};$$

$$H'_4(\ln \tau) = 1,04 E^{(I)} - 1,30 \cdot 10^{-1} E^{(II)} - 3,99 \cdot 10^{-1} E^{(III)} + 2,99 \cdot 10^{-2} E^{(IV)} + 2,17 \cdot 10^{-2} E^{(V)} - 3,17 \cdot 10^{-3} E^{(VI)} - 4,53 \cdot 10^{-4} E^{(VII)} + 5,66 \cdot 10^{-5} E^{(VIII)}|_{1/\omega=\tau_{\text{рел}}};$$

$$H'_5(\ln \tau) = 1,03 E^{(I)} - 7,27 \cdot 10^{-1} E^{(II)} - 3,58 \cdot 10^{-1} E^{(III)} + 3,58 \cdot 10^{-2} E^{(IV)} + 3,04 \cdot 10^{-2} E^{(V)} - 3,04 \cdot 10^{-3} E^{(VI)} - 8,25 \cdot 10^{-4} E^{(VII)} + 6,72 \cdot 10^{-5} E^{(VIII)} + 7,02 \cdot 10^{-6} E^{(IX)} - 7,01 \cdot 10^{-7} E^{(X)}|_{1/\omega=\tau_{\text{рел}}};$$

$$H'_6(\ln \tau) = 1,02 E^{(I)} - 1,32 \cdot 10^{-1} E^{(II)} - 3,74 \cdot 10^{-1} E^{(III)} + 1,49 \cdot 10^{-1} E^{(IV)} + 3,74 \cdot 10^{-2} E^{(V)} - 1,77 \cdot 10^{-3} E^{(VI)} - 2,48 \cdot 10^{-4} E^{(VII)} + 2,01 \cdot 10^{-5} E^{(VIII)} + 4,61 \cdot 10^{-7} E^{(IX)} - 1,27 \cdot 10^{-6} E^{(X)} - 6,93 \cdot 10^{-8} E^{(XI)} + 5,76 \cdot 10^{-9} E^{(XII)}|_{1/\omega=\tau_{\text{рел}}},$$

где  $E^{(i)}$  обозначает  $i$ -ю производную  $E'(\ln \omega)$  — действительной части комплексного модуля упругости по  $\ln \omega$ . Чтобы получить соответствующие приближения, используя экспериментальные данные, из которых определяется мнимая часть комплексного модуля  $E''(\ln \omega)$ , необходимо использовать следующие выражения:

$$H_3''(\ln \tau) = 6,09 \cdot 10^{-1} E^{(0)} - 6,96 \cdot 10^{-1} E^{(I)} + 9,56 \cdot 10^{-2} E^{(IV)} - 2,72 \cdot 10^{-3} E^{(VII)}|_{1/\omega=\tau_{\text{рел}}};$$

$$H_4''(\ln \tau) = 6,46 \cdot 10^{-1} E^{(0)} - 7,61 \cdot 10^{-1} E^{(I)} + 1,12 \cdot 10^{-1} E^{(IV)} - 4,36 \cdot 10^{-3} E^{(VII)} + 5,66 \cdot 10^{-5} E^{(VIII)}|_{1/\omega=\tau_{\text{рел}}};$$

$$H_5''(\ln \tau) = 6,25 \cdot 10^{-1} E^{(0)} - 7,40 \cdot 10^{-1} E^{(I)} + 1,24 \cdot 10^{-1} E^{(IV)} - 6,09 \cdot 10^{-3} E^{(VII)} + 8,97 \cdot 10^{-5} E^{(VIII)} - 7,01 \cdot 10^{-7} E^{(X)}|_{1/\omega=\tau_{\text{рел}}};$$

$$H_6''(\ln \tau) = 7,40 \cdot 10^{-1} E^{(0)} - 7,44 \cdot 10^{-1} E^{(I)} + 4,21 \cdot 10^{-1} E^{(IV)} - 4,03 \cdot 10^{-3} E^{(VII)} + 2,35 \cdot 10^{-4} E^{(VIII)} - 1,77 \cdot 10^{-6} E^{(X)} + 5,76 \cdot 10^{-9} E^{(XII)}|_{1/\omega=\tau_{\text{рел}}}.$$

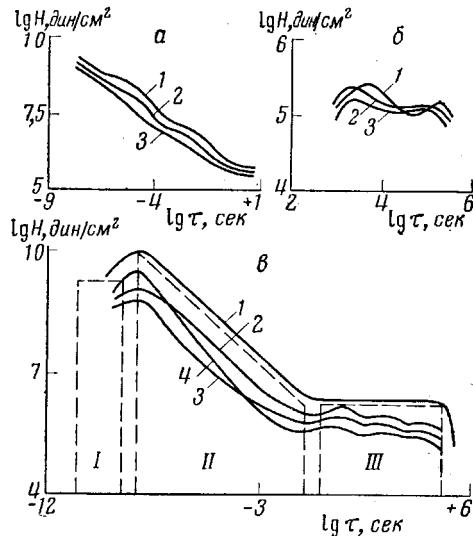
Здесь  $E^{(i)} = d^i E''(\ln \omega) / d(\ln \omega)^i$ .

Сравнение результатов разных приближений как в случае динамических (рис. 1, а), так и статических (рис. 1, б) измерений (соответственно, в случае малых и больших времен релаксации) показывает, хотя и не очень существенное, но заметное стремление с увеличением порядка приближе-

ний расчетных спектров к идеализированным. Это проявляется в сглаживании кривых и в стремлении наклона переходной области спектра к  $-1/2$  в логарифмических координатах. Объединив данные динамических и статистических измерений, удалось в значительной мере расширить временной интервал изменения спектров (рис. 1, б). При этом оказалось, что характер спектра позволяет высказать определенные соображения о влиянии

Рис. 1. Спектры времен релаксации для серных вулканизаторов каучуков:

*a* — 1 — 2-е, 2 — 4-е и 3 — 6-е приближения, рассчитанные из данных динамических измерений для вулканизата НК; 6 — 1 — 2-е, 2 — 4-е и 3 — 6-е приближения, рассчитанные из данных релаксации напряжения для вулканизата СКН-18; *в* — 6-е приближение: 1 — высокомолекулярный ПИБ (по данным [11]), 2 — вулканизат СКН-26; 3 — вулканизат СКС-30 и 4 — вулканизат НК. Пунктиром обозначены идеализированные прямоугольные (в области малых времен (I), в области больших времен (III)) и клиновидное (II) распределения



строения полимеров и протекающих в них с различными временами молекулярных процессов. Меньший молекулярный вес синтетических каучуков (с низкой степенью пространственного структурирования) определяет на всем протяжении спектров их меньшую высоту по сравнению с высокомолекулярным полизобутиленом ПИБ.

Более рыхлая молекулярная упаковка бутадиен-стирольного каучука СКС-30 определяет менее резкий спад спектра в области малых времен по сравнению с бутадиен-нитрильным СКН-26 и натуральным НК каучуками. Большое межмолекулярное взаимодействие полярного нитрильного каучука обуславливает на всем протяжении спектра его большую высоту по сравнению со спектром для вулканизата каучука СКС-30. Одновременно оно дает несколько меньший наклон клиновидной части спектра СКН-26 в области перехода.

С существованием более сильных вторичных узлов у полярного каучука, по-видимому, можно связать наличие выпуклостей на спектре в области больших времен. При этом характер спектров в граничной области больших времен указывает на то, что сильное межмолекулярное взаимодействие нитрильного каучука затрудняет протекание процессов, уменьшающих густоту сетки, например, за счет разрывов слабых поперечных химических связей типа полисульфидных.

Сравнение в широком интервале времен спектров, рассчитанных для серных вулканизаторов разных каучуков, имеющих одинаковую густоту сетки (рис. 2), показывает, что высота спектра во всем интервале времен возрастает по мере увеличения межмолекулярного взаимодействия в каучуках, а наклон спектров в области перехода с увеличением межмолекулярного взаимодействия уменьшается. С уменьшением межмолекулярного взаимодействия также сглаживается неровность (уменьшается высота выпуклостей) спектра в области больших времен, а роль процессов, уменьшающих густоту сетки за счет разрывов поперечных химических связей, возрастает.

Сравнение спектров, рассчитанных из экспериментальных данных, полученных для радиационных, термических и серных вулканизаторов разных

каучуков с примерно одинаковыми значениями равновесного модуля  $E_\infty$  (рис. 3), показывает, что высота спектров в случае радиационных вулканизаторов разных каучуков — наибольшая, а в случае серных — наименьшая. Это, по-видимому, связано с тем, что стабильность пространственной сетки радиационного вулканизата наибольшая. На форму спектров (наклоны клина и выпуклости прямоугольных частей с  $h < b$ ) вид вулканизата не влияет. Однако на границе спектра в области больших времен у термических и особенно у радиационных вулканизаторов, в отличие от серных, можно обнаружить отсутствие проявления процессов, приводящих к уменьшению густоты пространственной сетки. Исследование влияния густоты пространственной сетки, определяемой по величине условного равновесного модуля  $E_\infty$  в случае радиационного, термического и серного вулканизаторов натурального и синтетических (неполярного и полярного) каучуков (рис. 4), показало, что увеличение густоты сетки на форму спектров практически не влияет, а увеличивает лишь высоту спектра на всем его протяжении. Причем это влияние практически одинаково для разных типов каучуков и видов вулканизаторов.

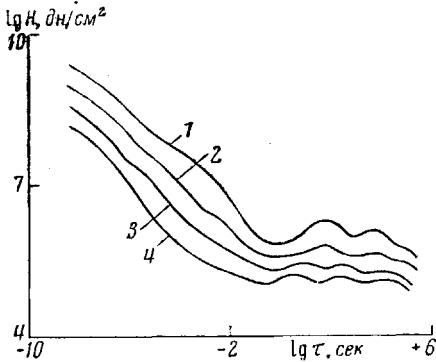


Рис. 2. Релаксационные спектры (6-е приближение), рассчитанные из данных динамических измерений и данных релаксации напряжения для серных вулканизаторов каучуков:

1 — СКН-40; 2 — СКБ; 3 — СКС-30; 4 — НК ( $E_\infty = 10 \text{ кГ/см}^2$ )

считанные по данным измерений динамических характеристик серных вулканизаторов разных каучуков в механических и электрических полях. После редуцирования экспериментальных зависимостей были построены круговые диаграммы Коль — Коля [12] для разных частот и температур. Из этих диаграмм затем были рассчитаны параметры распределения времен релаксации  $\alpha$ , температурные зависимости которых приведены на рис. 5. Параметр  $\alpha$  определяет ширину релаксационного спектра, причем большее значение  $\alpha$  свидетельствует о том, что полимер более однороден по строению. Наличие температурных областей, где  $\alpha$  заметно изменяет свою величину, свидетельствует о существовании условий, при которых характер протекания релаксационных процессов резко меняется. Рассматривая, исходя из этого, данные рис. 5, можно сделать вывод о том, что в случае электрических измерений (рис. 5, б) вулканизаторы разных каучуков обнаруживают большую однородность структуры, чем в случае механических измерений. Это может быть объяснено тем, что в электрических полях проявляют себя в основном диполи, образовавшиеся с возникновением серных мостиков (для полярных нитрильных каучуков также играют роль диполи  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), которые распределены в объеме полимера более или менее равномерно. В случае же механических измерений (рис. 5, а) однородность строения вулканизаторов каучуков уменьшается в результате того, что в механическом релаксационном процессе основную роль играют хаотически распределенные в объеме изгибы, запцепления, переплетения и клубки, причем это особенно характерно для каучуков с большим межмолекулярным взаимодействием.

Как в случае механических, так и электрических полей при повышенных температурах для вулканизаторов разных каучуков наблюдается большая однородность строения. В области перехода из каучукоподобного в стеклообразное состояние для вулканизаторов разных каучуков наблюдается заметное уменьшение  $\alpha$ , т. е. происходит увеличение неоднородности строе-

Представляло также интерес сравнить релаксационные спектры, рас-

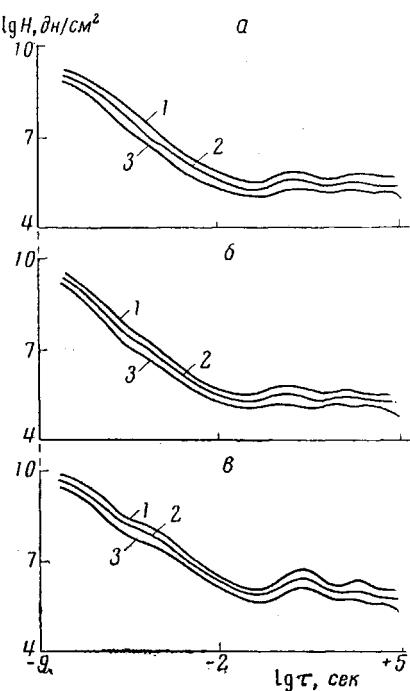


Рис. 3

Рис. 3. Релаксационные спектры (6-е приближение), рассчитанные из данных динамических измерений и данных релаксации напряжения для радиационных (1), термических (2) и серных (3) вулканизатов каучуков:  
 а — СКС-30; б — СКБ; в — СКН-40 ( $E_\infty = 10 \text{ кН/см}^2$ )

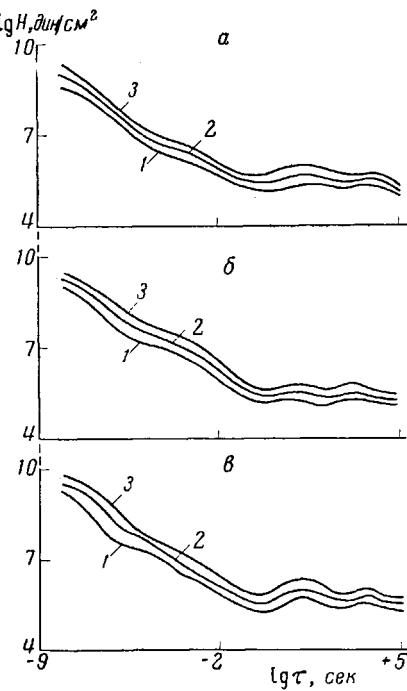


Рис. 4

Рис. 4. Релаксационные спектры (6-е приближение), рассчитанные из данных динамических измерений и данных релаксации напряжения для серного вулканизата НК (а), термического вулканизата СКС-30 (б) и радиационного вулканизата СКН-40 (в) с различной густотой сетки:  
 1 —  $E_\infty = 10 \text{ кН/см}^2$ ; 2 —  $E_\infty = 20 \text{ кН/см}^2$ ; 3 —  $E_\infty = 40 \text{ кН/см}^2$

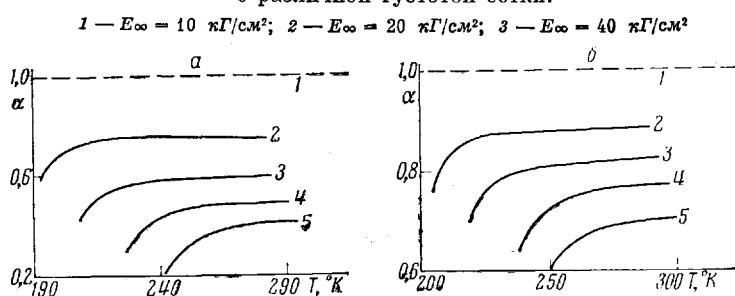


Рис. 5. Температурные зависимости параметра распределения времен релаксации  $\alpha$ , построенные по данным механических (а) и электрических (б) измерений для серных вулканизатов каучуков:

2 — НК; 3 — СКН-30; 4 — СКН-18; 5 — СКН-40. Пунктирная линия (1) соответствует дебаевской схеме с одним временем релаксации

ния полимера, при этом резкое изменение условий протекания релаксационных процессов проявляется как в случае механических, так и электрических полей.

Полезные сведения о характере спектра времен релаксации серных вулканизатов разных каучуков, исследованных в переменных механических и электрических полях, можно получить (рис. 6) из зависимостей  $\operatorname{tg} \delta / \operatorname{tg} \delta_m = f[\lg(\omega / \omega_m)]$ , построенных после редуцирования

экспериментальных кривых  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  для разных частот. Если полуширина кривой, отвечающей одному времени релаксации (дебаевский механизм), составляет по частоте 1, 2 декады, то экспериментальные зависимости для разных каучуков как в случае механических (рис. 6, а),

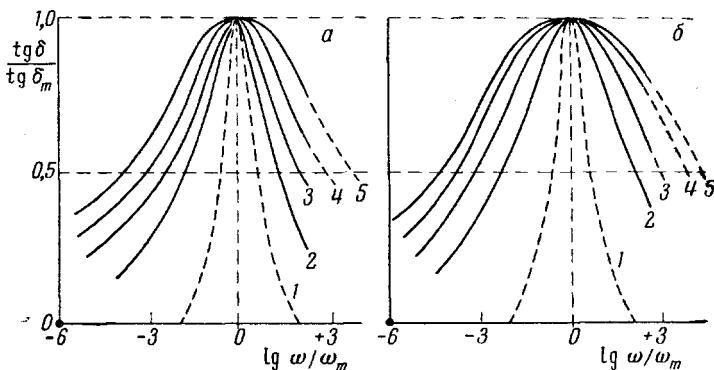


Рис. 6. Теоретические (1) и экспериментальные (2—5) зависимости для серных вулканизатов каучуков, построенные по данным механических (а), электрических (б) измерений:  
1 — дебаевская кривая; 2 — НК; 3 — СКС-30; 4 — СКН-18; 5 — СКН-40

так и электрических (рис. 6, б) полей обнаруживают гораздо большее значение полуширины. Кривые рис. 6 показывают, что как и в рассмотренных ранее случаях для механических и электрических полей у каучуков с большим межмолекулярным взаимодействием полуширина кривой, а следовательно, и ширина распределения времен релаксации гораздо больше, чем у неполярных каучуков.

### Выводы

1. На основании общей феноменологической теории релаксационных явлений получены расчетные формулы высоких приближений для определения спектров времен релаксации и запаздывания из экспериментальных данных по релаксации напряжения, крипу и температурно-частотным зависимостям динамических механических характеристик.

2. Сравнение спектров, полученных по формулам высоких приближений, со спектрами, вычисленными по известным из литературы формулам второго приближения, позволяет обнаружить изменения в форме спектров, характерные для отдельных каучуков и их серных, термических и радиационных вулканизатов.

3. Анализ спектров, полученных из экспериментальных данных по релаксации напряжения и температурно-частотным зависимостям динамических механических характеристик серных, термических и радиационных вулканизатов полярных и неполярных каучуков, показывает, что на величину и форму спектров оказывает влияние как тип каучука, так и вид и густота пространственной сетки вулканизатов.

4. На основании экспериментальных данных исследования температурно-частотных зависимостей динамических, механических и диэлектрических характеристик каучукоподобных сеточных полимеров получены температурные зависимости параметров распределения времен релаксации, определенных из круговых диаграмм Колль — Колля, ход которых также зависит от величины межмолекулярного взаимодействия в каучуках, от вида и густоты пространственных сеток вулканизатов.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
18 IX 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
2. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд. ин. лит., 1952.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 62, 239, 1948; Ж. физ. химии, 23, 563, 1949.
4. F. Vieche, J. Chem. Phys., 22, 603, 1954.
5. А. М. Лобанов, Исследование диэлектрических потерь и поляризации полимеров в диапазоне частот  $10^8 \div 10^{10}$  Гц, Диссертация, 1963.
6. К. М. Салихов, Некоторые вопросы молекулярной теории диэлектрических и механических релаксационных свойств полимеров, Диссертация, 1963.
7. Ю. В. Зеленев, Н. М. Ялина, Высокомолек. соед., 5, 67, 1963.
8. Дж. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. ин., лит., 1964.
9. А. В. Тобольский, Свойства и структура полимеров, Изд. Химия, 1964.
10. F. Schwarzs, A. Staverman, Physica, 18, 791, 1952; J. Appl. Scient. Res., A4, 127, 1953.
11. A. V. Tobolsky, R. D. Andrews, F. Dunell, Text. Res. J., 21, 404, 1951.
12. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 2, 341, 1941.

---

## RELAXATION TIME SPECTRA OF RUBBER-LIKE POLYMER NETWORKS

*Yu. V. Zelenov, A. P. Molotkov*

### Summary

An analysis has been made of the effect of the rubber species, and type and density of the three dimensional networks of rubber-like polymers on the character of the relaxation spectra calculated to a high approximation by formulas derived on the basis of the general phenomenological theory of the viscoelastic properties of polymers. The results were compared with distribution functions of the relaxation times determined from the Cole — Cole diagrams.