

УДК 541.64:531.781

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ В СЕТОЧНЫХ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина

Изучение релаксационных процессов в полимерах позволяет получить сведения о характере структурных элементов, выведенных из равновесного состояния под действием внешнего поля. В сеточных каучукоподобных полимерах релаксация напряжения связана с тремя основными процессами [1, 2]: 1) ориентацией свободных сегментов цепных молекул, происходящей очень быстро, со средним временем релаксации $10^{-4} - 10^{-6}$ сек. при 20° [3—5]; 2) перегруппировкой и скольжением сегментов, входящих в элементы надмолекулярной структуры, с временами релаксации, находящимися в пределах $10^2 - 10^4$ сек.; этот же процесс ответственен за процесс вязкого течения в линейных полимерах [6, 7]; 3) перегруппировкой поперечных химических связей и химических связей в цепях как в процессе химических реакций, так и под действием напряжений со временами релаксации порядка $10^7 - 10^9$ сек. при 20° [8—12].

Первые два процесса относятся соответственно к быстрой и медленной стадиям физической релаксации, третий — к химической релаксации. Физический процесс релаксации занимает значительно меньший интервал времени, чем процесс химической релаксации. Поэтому эти два процесса на опыте легко можно разделить.

Итак, в общем случае процесс релаксации напряжения при заданной деформации растяжения $\varepsilon = \varepsilon_0$ состоит из трех составляющих:

$$\sigma(t) = \sigma_1(t) + \sigma_2(t) + \sigma_3(t), \quad (1)$$

где $\sigma_1(t)$ — доля напряжения, исчезающая в процессе быстрой стадии физической релаксации; $\sigma_2(t)$ — доля напряжения, исчезающая с течением времени в процессе медленной стадии физической релаксации; $\sigma_3(t)$ — оставшаяся часть напряжения, медленно релаксирующая в процессе химической релаксации. Нами исследовался механизм медленной стадии процесса физической релаксации в сеточных каучукоподобных полимерах.

Процессы медленной физической релаксации в каучукоподобных полимерах, по-видимому, тесно связаны с их надмолекулярной структурой, которая в аморфных каучукоподобных полимерах представляет собой как сетку, образованную из ван-дер-ваальсовых (вторичных) поперечных связей [13—15], так и структуру, состоящую из областей молекулярной упорядоченности — пачек, микропачек [16, 17].

Каргиним и Берестневой для многих каучуков были обнаружены в высокоэластическом состоянии надмолекулярные структуры. Эти структуры легко распадаются под действием напряжений и теплового движения. При высоких температурах такие надмолекулярные структуры, как пачки, вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями и увеличения интенсивности теплового движения, становятся неустойчивыми и распадаются. Однако процессы молекулярной упо-

рядоченности остаются и приводят к образованию менее устойчивых упорядоченных микрообластей. Последние по своей природе напоминают области ближнего порядка в жидкостях, но отличаются большей устойчивостью, а также упорядоченностью в связи с тем, что отрезки цепей, входящих в микрообласти, ориентированы преимущественно параллельно друг к другу. Согласно [7, 17, 18], структуру аморфных каучукоподобных полимеров можно представить как состоящую из двух частей, причем одна часть состоит из свободных сегментов, а другая представляет собой распределенную по всему объему молекулярно-упорядоченную структуру. Время жизни упорядоченных микрообластей значительно больше времени перемещения свободных сегментов, не входящих в эти микрообласти, из одного равновесного положения в другое. По-видимому, различные элементы надмолекулярной структуры могут по-разному влиять на процессы медленной стадии физической релаксации. В связи с этим представляло интерес выделить некоторые элементы надмолекулярной структуры и оценить их вклад в процессы медленной стадии физической релаксации.

Методика исследования

Исследовали каучуки: бутадиенстирольный, марки Юропрен-1500 (СКС-30А), натуральный (НК) и стереорегулярный полибутадиеновый каучук марки Юропрен-цис 1,4 (СКД). Каучуки стандартной рецептуры (с серой) спивали в процессе вулканизации в оптимуме при 143°. Кривые релаксации напряжения вулканизатов этих каучуков снимали на релаксометре типа Поляни при температурах выше 20° и при деформациях растяжения от 20 до 150%.

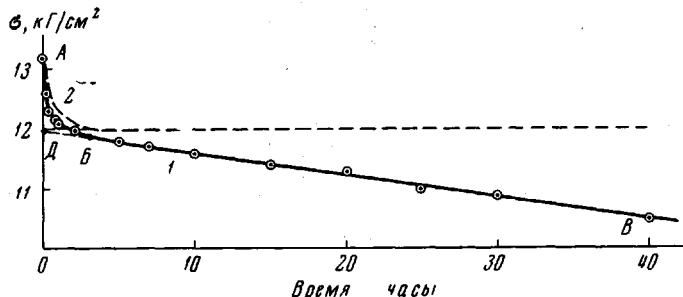


Рис. 1. Длительная кривая релаксации напряжения спитого полибутадиенового каучука (1) при 70° и выделенная из общей кривой кривая процесса физической релаксации (2)

Обычно получаемая длительная кривая релаксации напряжения (рис. 1) сеточных каучукоподобных полимеров состоит из двух участков [1, 2]: нелинейного (АБ), соответствующего процессу физической релаксации, и практически линейного (БВ), соответствующего процессу химической релаксации в ее начальной стадии, так как время опыта в целом значительно меньше времени химической релаксации. Так как в наших опытах мы не наблюдаем на кривой релаксации участка, соответствующего быстрой стадии физической релаксации (отсчет времени в наших опытах начинается от 1 сек., то для наблюдаемой кривой релаксации $\sigma_1(t) \approx 0$. Поэтому кривая релаксации напряжения (рис. 1) будет соответствовать уравнению:

$$\sigma(t) = \sigma_2(t) + \sigma_3(t) \quad (2)$$

Экстраполяция линейного участка кривой релаксации напряжения согласно методике [2, 12] позволяет определить равновесное напряжение $\sigma_\infty = \sigma_3(0)$, а следовательно, и равновесный модуль $E_\infty = \sigma_\infty / \varepsilon_0$, зависящий от структуры полимера. Напряжение σ_∞ является равновесным по отношению к физической релаксации и начальным $\sigma_3(0)$ по отношению к химической релаксации. Равновесное напряжение равно напряжению, которое было бы достигнуто в отсутствие процесса химической релаксации.

Из наклона линейного участка БВ (рис. 1) в соответствии с уравнением

$$\sigma_3(t) = \sigma_\infty e^{-t/\tau} \approx \sigma_\infty (1 - t/\tau),$$

легко можно определить время химической релаксации τ , а из температурной зависимости τ и энергию активации процесса химической релаксации. При 20° время релаксации вулканизатов каучуков СКД, НК и СКС-30А оказалось равным соответственно: $2 \cdot 10^8$, $7 \cdot 10^8$ и $2 \cdot 10^9$ сек. Как известно, Тобольский [8, 19] детально исследовал химическую релаксацию на резинах из различных каучуков. Для серных вулканизатов из НК, СКС-30 и других каучуков Тобольский, Преттиман и Дильтон [20] нашли, что энергия активации химической релаксации равна 30 ± 2 ккал/моль и не зависит от типа каучука. Для исследованных нами вулканизатов энергия активации оказалась равной 30 ккал/моль, что совпадает с данными Тобольского. Поэтому можно принять, что участок ВВ на кривой релаксации (рис. 1) в наших опытах относится к процессу химической релаксации.

Экспериментальная кривая релаксации напряжения спицового каучука (рис. 1) дает возможность найти кривую медленной стадии физической релаксации $\sigma_2(t)$. Чтобы получить эту кривую, необходимо из кривой релаксации напряжения АБВ вычесть линейный участок ДБВ, соответствующий химической релаксации $\sigma_3(t)$. Это соответствует уравнению

$$\sigma_2(t) = \sigma(t) - \sigma_3(t) \quad (3)$$

В случае линейной вязкоупругости выражение для релаксации напряжения имеет следующий вид:

$$\sigma_2(t) = \varepsilon_0 E(t) = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n E_i e^{-t/\tau_i},$$

где ε_0 — заданная деформация, $E(t)$ — модуль, характеризующий медленную стадию высокомодульной деформации; τ_i — время релаксации i -го элементарного механизма релаксации; E_i — коэффициент, величина которого указывает на вклад i -го релаксационного процесса. Это уравнение подтверждается данными многих исследований для растяжений, обычно не превышающих 100% [1, 2, 8]. Наши опыты также подтвердили, что исследуемые материалы при деформациях растяжения до 150% следуют линейной вязкоупругости.

Если предположить, что распределение времен релаксации для каучукоподобных полимеров описывается дискретным распределением, то из написанного выше уравнения имеем:

$$E(t) = E_1 e^{-t/\tau_1} + E_2 e^{-t/\tau_2} + \dots + E_n e^{-t/\tau_n}$$

Обработку экспериментальных данных проводили графическим методом, предложенным Брюхановым [21] для упругого последействия и Тобольским [8, 22] для релаксации напряжения. Этот метод основан на допущении, что реальные процессы релаксации состоят из отдельных элементарных процессов релаксации.

Зависимость $\lg E(t)$ от t для $t > \tau_n$ выходит за прямолинейный участок, так как все другие экспоненты практически равны нулю ($t/\tau_i \gg 1$); наибольшее время релаксации τ_n определяется из наклона этого участка; при этом отрезок, отсекаемый при экстраполяции на ось ординат, равен $\lg E_n$. Далее графически изображается зависимость $\lg [E(t) - E_n e^{-t/\tau_n}]$ от времени t и аналогичным образом находится время τ_{n-1} , а затем и другие времена релаксации τ_i и коэффициенты E_i . Критерием применимости этого метода является существенное различие значений времен релаксации между собой.

Результаты исследования

Обработка экспериментальных данных показывает, что в случае спицовых каучуков СКС-30А, НК и СКД кривая релаксации напряжения $\sigma_2(t)$ описывается суммой трех экспонент, т. е. $n = 3$

$$\sigma_2(t) / \varepsilon_0 = E(t) = E_1 e^{-t/\tau_1} + E_2 e^{-t/\tau_2} + E_3 e^{-t/\tau_3}, \quad (4)$$

причем времена релаксации τ_1 , τ_2 и τ_3 значительно отличаются друг от друга (см. таблицу).

На рис. 2, а в качестве примера представлен график зависимости $\lg E(t)$ от времени t для спицового бутадиенстирольного каучука при 20° и деформации 100% (кривая 1). Экстраполируя линейный участок кривой $\lg E(t)$ на ось ординат, находим методом Тобольского — Брюханова $\varphi_3(t) = E_3 e^{-t/\tau_3}$ (прямая 2). На рис. 2, б приведена зависимость $\lg [E(t) - \varphi_3(t)]$ от времени (кривая 3), обнаруживающая отклонение от линейного участка кривой в полулогарифмических координатах в меньшей степени, чем кривая 1. Экстраполируя на ось ординат линейный участок

кривой (прямая 4), находим $\varphi_2(t) = E_2 e^{-t/\tau_2}$. Зависимость $\lg [E(t) - \varphi_2(t) - \varphi_3(t)]$ есть зависимость $\lg [E_1 e^{-t/\tau_1}]$ от t , она приведена на рис. 2, б, где практически все экспериментальные точки укладываются на прямую 5. Следовательно, экспериментальную кривую релаксации, изображенную на рис. 2, а, можно представить как сумму трех экспонент.

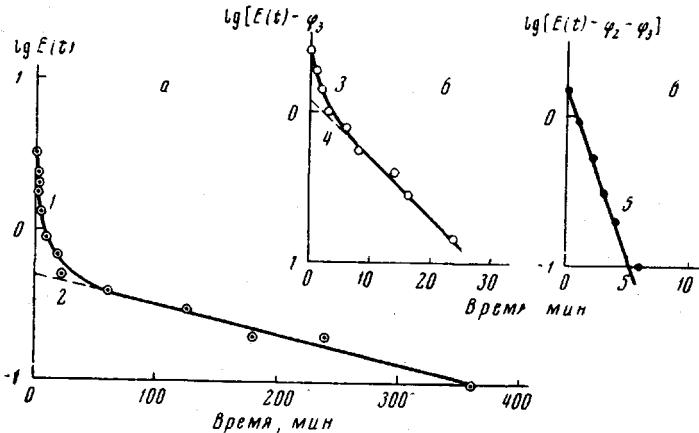


Рис. 2. Кривые, поясняющие метод определения спектра времен релаксации в полимерах (объяснения в тексте)

На рисунке б по оси ординат вместо 0; 1 следует читать 0; -1

В таблице приведены значения времен релаксации τ_1 , τ_2 и τ_3 и коэффициентов E_1 , E_2 , E_3 для исследуемых материалов при трех температурах.

При высоких температурах кривая $E(t)$ вырождается в сумму двух экспонент, так как при повышенных температурах процессы релаксации ускоряются и время релаксации τ_1 становится значительно меньше времени наблюдения (см., например, данные таблицы для 70°).

Энергию активации отдельных процессов релаксации рассчитывали из наклона зависимости $\lg \tau_i$ от обратной абсолютной температуры с использованием известной формулы для каждой из трех времен релаксации ($i = 1, 2, 3$):

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT}, \quad (5)$$

где B_i — предэкспоненциальный коэффициент и U_i — энергия активации, характеризующие i -й процесс релаксации, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

Релаксационные характеристики медленной стадии физической релаксации спицтых каучуков при деформации растяжения 100%

Спиртый полимер	$T, ^\circ\text{C}$	$E_\infty^0, \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$	$E_1^0, \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$	$\tau_1, \text{сек.}$	$E_2^0, \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$	$\tau_2, \text{сек.}$	$E_3^0, \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$	$\tau_3, \text{сек.}$	$U, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	$B_1, \text{сек.}$	$B_2, \text{сек.}$	$B_3, \text{сек.}$
СКД	20	10,0	1,0	90	1,0	480	0,7	6600	6	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,3
	40	10,7	0,9	48	0,9	240	0,6	4500				
	70	12,0	—	—	0,7	110	0,5	1800				
НК	20	10,0	1,4	90	1,2	540	0,7	8100	8	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	40	10,7	1,0	40	1,0	240	0,6	3600				
	70	12,0	—	—	0,8	90	0,4	1080				
СКС-30А	20	12,0	1,5	120	1,2	720	0,5	10800	13	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
	40	12,8	1,0	42	0,9	180	0,4	2880				
	70	14,0	—	—	0,8	42	0,3	480				

На рис. 3, а представлены зависимости $\lg \tau_i$ от обратной температуры для трех процессов медленной стадии физической релаксации сшитого СКД. На рис. 3, б и в приведены аналогичные зависимости для сшитых каучуков НК и СКС-30А. Из этих очень важных данных следует, что для одного и того же полимера энергия активации всех трех процессов медленной стадии физической релаксации имеет одно и то же значение. При переходе от одного полимера к другому энергия активации возрастает с увеличением межмолекулярного взаимодействия в каучуках.

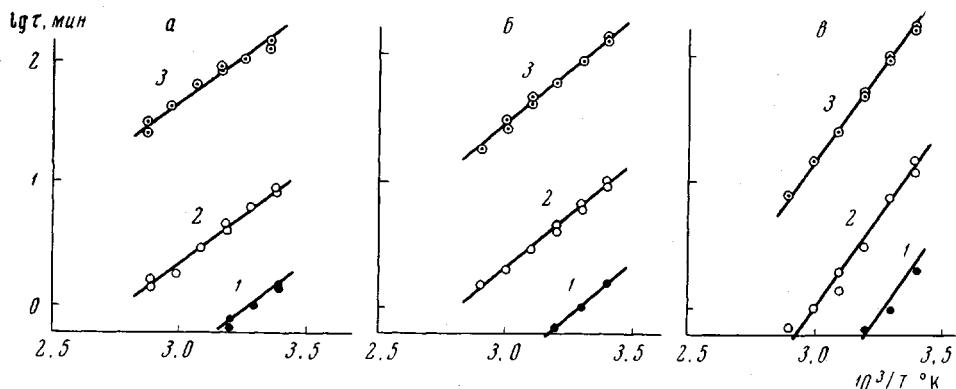


Рис. 3. Зависимость между логарифмами времен релаксации (1 — τ_1 ; 2 — τ_2 ; 3 — τ_3) и обратной абсолютной температурой для трех элементарных процессов медленной стадии физической релаксации сшитого полибутадиенового (а), натурального (б) и бутадиенстирольного (в) каучуков при деформации растяжения 100%

Значения энергии активации и коэффициентов B_1 , B_2 и B_3 , рассчитанных из уравнения (5), приведены в таблице. Интересно отметить, что эти коэффициенты различны для различных элементарных процессов физической релаксации, но одинаковы при разных температурах. Следовательно, имеет место следующее соотношение:

$$\frac{\tau_1}{B_1} = \frac{\tau_2}{B_2} = \frac{\tau_3}{B_3} = e^{U/kT} = \text{const}$$

Практически те же самые значения E_i и τ_i (рис. 4), а также значения энергий активаций и коэффициентов B_i получены и при других деформациях растяжения $\varepsilon_0 = 20 - 150\%$. Следовательно, в исследуемых полимерах до 150% растяжения наблюдается линейная вязко-упругость в соответствии с уравнением (4), где τ_i и E_i зависят только от температуры и типа материала.

Обсуждение результатов

Анализ приведенных данных показывает, что наблюдаемая на опыте медленная стадия физической релаксации состоит по меньшей мере из трех более простых процессов. Эти три процессы характеризуются одной и той же энергией активации. Так как энергия активации этих трех процессов релаксации имеет одну и ту же величину для одного и того же полимера, можно предположить, что эти процессы физической релаксации определяются единым механизмом и связаны с одной и той же кинетической единицей.

Если обратиться к работам [23—25], то оказывается, что энергия активации вязкого течения исследованных полимеров совпадает с энергией активации процессов медленной стадии физической релаксации. Например, энергия активации вязкого течения НК, по Саундерсу и Трелоару

[23], равна 8,1 ккал/моль; для СКД, по данным Бартенева, Кузнецовой, Поваровой и Каргина [24], она составляет 5,6 ккал/моль. Для спицового бутадиен-стирольного каучука энергии активации процессов вязкого течения и разрушения в высокоэластическом состоянии [25] и процесса физической релаксации совпадают ($U = 13$ ккал/моль). По-видимому, механизмы процессов медленной стадии физической релаксации, разрушения

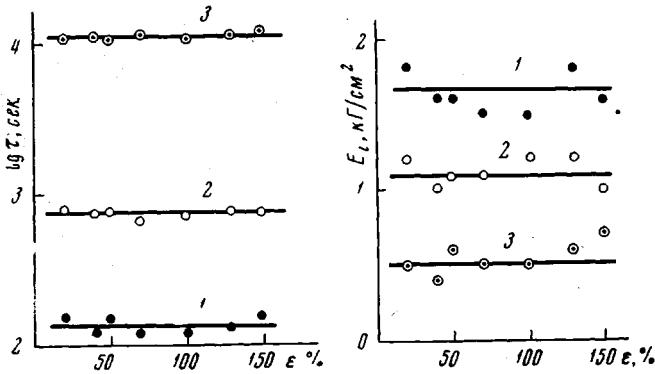


Рис. 4. Данные, иллюстрирующие независимость постоянных в уравнении релаксации напряжения спицового каучука СКС-30А при 20°: 1 — τ_1 и E_1 ; 2 — τ_2 , E_2 ; 3 — τ_3 , E_3

и вязкого течения имеют одну и ту же природу, связанную с процессом перестройки надмолекулярной структуры.

Процесс перестройки упорядоченных микрообластей под действием напряжения в процессе течения полимеров в вязкотекущем состоянии был рассмотрен в работах одного из авторов [7, 26] и был сделан вывод о том, что влияние напряжения на скорость вязкого течения связано с перестройкой и обратимым разрушением надмолекулярных структур. При этом кинетической единицей процесса вязкого течения является сегмент полимерной цепи. Следовательно, наблюдаемые значения энергии активации процесса релаксации соответствуют кинетической единице — сегменту.

Механизм быстрой стадии физической релаксации полимеров можно представить себе как процесс, связанный с подвижностью свободных сегментов. За время протекания быстрой стадии (доли секунды) упорядоченные микрообласти не успевают распадаться и ведут себя как целое. Если предположить, что для быстрой стадии физической релаксации энергия активации имеет то же значение, что и для медленной стадии, а это подтверждают данные об энергии активации процесса самопроизвольного сокращения резин [5], то время релаксации, характеризующее быструю стадию, можно рассчитать по формуле для времени релаксации свободного сегмента

$$\tau_0 = B_0 e^{U/kT} \quad (6)$$

Если считать, что для свободного сегмента предэкспоненциальный член B_0 равен 10^{-12} сек.—периоду его колебания около временного положения равновесия, то, согласно формуле (6), время релаксации сегмента τ_0 для СКД равно $3 \cdot 10^{-8}$, для НК — 10^{-6} и для СКС-30А — $3 \cdot 10^{-3}$ сек. Эти расчетные данные согласуются с данными Кобеко [3] и Френкеля [4] для первых двух каучуков и с данными работы одного из авторов с сотрудниками [5] для бутадиенстирольного каучука.

Перестройка надмолекулярной структуры происходит под действием теплового движения и напряжения. Для упорядоченных микрообластей, если их считать кинетическими единицами процесса релаксации и вязкого течения, энергия активации должна быть на 2—3 порядка выше вслед-

ствие их громоздкости. Поэтому следует предположить, как и в случае вязкого течения, что разрушение и образование упорядоченных микрообластей происходит путем отрыва или прилипания сегментов как отдельных кинетических единиц. Так как этот процесс многократный, то время жизни упорядоченных микрообластей велико по сравнению с временем жизни сегментов ($\tau_i \gg \tau_0$). Ввиду того, что разрушение упорядоченных микрообластей происходит посегментально, энергия активации всех трех элементарных процессов медленной стадии физической релаксации мала и одинакова.

То, что процесс медленной стадии физической релаксации характеризуется не одним, а по крайней мере тремя временами релаксации, свидетельствует о том, что имеются упорядоченные микрообласти различных размеров. По-видимому, самыми большими упорядоченными микрообластями являются пачки, самыми малыми — микропачки. При этом микропачки могут быть двух размеров: более регулярные участки полимерных цепей образуют микропачки больших размеров, менее регулярные участки цепей того же полимера образуют микропачки меньших размеров. Большие по размеру упорядоченные микрообласти имеют меньшую вероятность распада, чем малые; при этом вероятность распада этих областей пропорциональна величине $1/B_i$.

Сравнение релаксационных характеристик исследуемых вулканизатов (значения B_i в таблице) показывает, что линейные каучуки НК и СКД, склонные к кристаллизации при низких температурах, имеют значительно большие размеры упорядоченных микрообластей по сравнению с каучуком СКС-30, что

Рис. 5. Рассчитанные температурные зависимости времени элементарного процесса релаксации τ_3 для двух спицых каучуков:

1 — полибутадиенового СКД,
2 — бутадиенстирольного СКС-
30А при деформации растяже-
ния 100%. Точки — эксперимен-
тальные данные

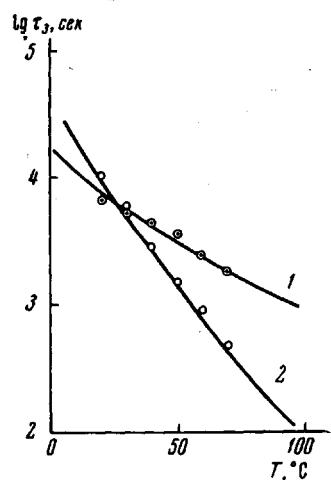
связано с более регулярным строением цепей одних каучуков по сравнению с другими. Это приводит к тому, что при высоких температурах наибольшие времена релаксации наблюдаются для СКД, а наименьшие — для СКС-30А.

Однако, как видно из рис. 5, при низких температурах наблюдается обратная картина. Это объясняется большим межмолекулярным взаимодействием и меньшей гибкостью цепей каучука СКС-30А, чем цепей СКД. Если проанализировать формулу (5), то оказывается, что при высоких температурах ($U_i/kT \rightarrow 0$) времена релаксации определяются величиной предэкспоненциальных коэффициентов B_i , при низких температурах ($U_i/kT \rightarrow \infty$) и времена релаксации определяются величиной энергии активации U_i . На рис. 5 приведены как экспериментальные данные, так и рассчитанные кривые — температурные зависимости времени релаксации τ_3 для двух каучуков.

Выводы

1. Методом Тобольского — Брюханова показано, что медленная стадия физической релаксации сеточного каучукоподобного полимера состоит из трех процессов, которые характеризуются одной и той же энергией активации, тем большей, чем больше межмолекулярное взаимодействие цепей полимера, и одной и той же кинетической единицей — сегментом.

2. Элементарные механизмы процессов медленной стадии физической релаксации и механизм вязкого течения исследованных аморфных поли-



меров имеют одну и ту же величину энергии активации и один и тот же сегментальный механизм перестройки надмолекулярной структуры — упорядоченные микрообласти различных размеров.

3. Времена релаксации трех элементарных процессов медленной стадии физической релаксации различны, причем это различие можно объяснить неодинаковыми размерами упорядоченных микрообластей, участвующих в процессе релаксации напряжения.

4. При низких температурах время релаксации определяется главным образом энергией активации, при высоких — предэкспоненциальным коэффициентом в формуле для времени релаксации. Так как у СКД энергия активации меньше, чем у СКС-30А, а предэкспоненциальный коэффициент больше, то времена релаксации первого каучука меньше, чем второго при низких температурах, и больше при высоких температурах.

Московский государственный
педагогический институт
имени В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Коллоидн. ж., **18**, 135, 1956.
2. Г. М. Бартенев, Сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 196.
3. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 135.
4. Я. И. Френкель, Собр. избр. трудов, 3. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 408.
5. Г. М. Бартенев, М. М. Резниковский, М. К. Хромов, Коллоидн. ж., **18**, 395, 1956.
6. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, **133**, 88, 1960.
7. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., **6**, 2155, 1964.
8. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
9. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 113; Коллоидн. ж., **15**, 347, 1953.
10. А. С. Кузьминский, М. М. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
11. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
12. Л. А. Вишницкая, Труды НИИ резиновой промышленности, Госхимиздат, 1954, вып. I, стр. 53.
13. Г. М. Бартенев, Б. А. Догадкин, Н. М. Новикова, Ж. техн. физики, **18**, 1282, 1948.
14. С. Н. Жуков, Б. Я. Левин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 280.
15. Н. И. Шипкин, М. Ф. Милагин, Физика твердого тела, **4**, 2681, 1962.
16. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, **36**, 203, 1967.
17. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., **A10**, 400, 1968.
18. В. И. Касаточкин, Б. В. Лукин, Изв. АН СССР, серия физич., **15**, 209, 1951.
19. А. В. Tobolsky, Disc. Faraday Soc., **2**, 384, 1948.
20. А. Tobolsky, I. Prettyman, J. Dillon, J. Appl. Phys., **15**, 323, 1944.
21. Г. М. Бартенев, А. В. Брюханов, Уч. записки МГПИ им. В. П. Потемкина, **56**, 109, 1960.
22. А. V. Tobolsky, K. Mirkamali, J. Polymer Sci., **40**, 443, 1959.
23. D. Saunders, L. Treloar, IRI Trans. **24**, 92, 1948.
24. Г. М. Бартенев, В. В. Кузнецкова, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A11**, 2172, 1969.
25. Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, **28**, 287, 1958.
26. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Высокомолек. соед., **6**, 751, 1964.

STRESS RELAXATION IN NETWORK RUBBER-LIKE POLYMERS

G. M. Bartenev, N. M. Lyalina

Summary

Prolonged relaxation processes have been studied on vulcanizates of three rubbers. The mechanism of the longer stage of physical relaxation is reduced to three elementary processes of rebuilding of the supermolecular structure microregions differing on the dimensions. All the elementary relaxation processes have the same activation energy coinciding with the one of viscous flow of the same rubbers.