ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XII 1970 № 4

УДК 541.64:678.674

О МЕХАНИЗМАХ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ В САЖЕНАПОЛНЕННОЙ РЕЗИНЕ

Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина

Известно, что введение активного наполнителя — сажи — в каучук значительно упрочняет его. Сажа распределяется в каучуке в виде пространственной сетки. Согласно представлениям Догадкина [1], сажевые цепочки в основном образованы непосредственно путем контакта частиц сажи. Согласно работам Ребиндера, Воюцкого, Ямпольского и одного из нас с сотр. [2—6] сажевые цепочки разделены прослойками полимера. В прослойке полимера между соседними частицами сажи макромолекулы находятся в более упорядоченном состоянии, чем в остальной массе полимера.

Предполагается, что упрочнение каучука сажей обусловлено образованием упрочненных надмолекулярных структур полимера вдоль сажевых цепочек вследствие адсорбции участков полимерных молекул на частицах сажи [1—8]. Эти структуры являются более прочными и менее эластичными, чем упорядоченные микрообласти надмолекулярной структуры в ненаполненном каучукоподобном полимере. Несомненно, наличие в таких системах полимер-сажевых структур должно усложнить процесс релаксации напряжения.

В ненаполненных сеточных каучукоподобных полимерах релаксация напряжения связана с тремя основными процессами [9, 10]: 1) ориентацией и перемещением свободных сегментов цепных молекул, происходящей очень быстро с временами релаксации $10^{-4} — 10^{-6}$ сек. при 20° [11 — 13]; 2) перегруппировкой элементов надмолекулярной структуры с временами релаксации, находящимися в пределах $10^{2} — 10^{4}$ сек.; этот же процесс ответствен за процесс вязкого течения в линейных полимерах [14, 15]; 3) перегруппировкой поперечных химических связей и химических связей в цепях, как в процессе химических реакций, так и под действием напряжений с временами релаксации порядка $10^{7} — 10^{9}$ сек. при 20° [16—19]. Первые два процесса относятся соответственно к быстрой и медленной стадиям физической релаксации, третий — к химической релаксации.

Недавно нами было показано [20], что механизм медленной стадии процесса физической релаксации в сеточных каучукоподобных полимерах состоит из трех элементарных процессов, которые характеризуются одной и той же энергией активации, совпадающей с энергией активации вязкого течения тех же каучуков. Из этого следует, что элементарные процессы медленной стадии физической релаксации и вязкого течения имеют один и тот же общий сегментальный механизм, связанный одновременно с перестройкой в процессе релаксации надмолекулярной структуры в виде упорядоченных микрообластей различных размеров. Времена релаксации трех элементарных процессов различаются и это различие объясняется существованием в полимере различных по размерам упорядоченных микрообластей.

В наполненных резинах, кроме физической и химической релаксаций, наблюдается еще один процесс релаксации [9, 10], связанный с отрывом от

частиц наполнителя макромолекул каучука. Этот процесс был условно назван процессом релаксации наполнителя. Однако до сих пор четкого количественного разделения процесса релаксации напряжения в наполненных резинах не производилось. В связи с этим, нами на основе экспериментальных данных по длительной релаксации напряжения в наполненной резине из бутадиенстирольного каучука проведен анализ элементарных процессов релаксации и обсуждены различные механизмы релаксации.

Экспериментальная часть

Исследовали резину на основе бутадиенстирольного каучука марки Юропрен-1500 (СКС-30А), наполненной печной активной сажей типа ХАФ марки «Вулкан-3». Сажу вводили в каучук на лабораторных вальцах в трех различных дозах: 10, 20 и 25,6 об.%. Наполненные каучуки стандартной рецептуры (с серой) сшивали в процессе вулканизации в оптимуме при 143°. Длительные кривые релаксации напряжения снимали на релаксометре типа Поляни конструкции Проблемной лаборатории физики полимеров МГПИ им. В. И. Ленина в интервале температур 20—100° и при заданных деформациях растяжения от 20 до 200%.

Обработку экспериментальных данных проводили по методу, предложенному в работах [16, 21, 22], основанному на допущении, что реальные процессы релаксации состоят из отдельных элементарных процессов. Применение этого метода к сеточным каучукоподобным полимерам нами было подробно рассмотрено ранее [20]. Было показано, что для ненаполненных сеточных каучукоподобных полимеров, в том числе для исследуемого сшитого бутадиенстирольного каучука, кривая релаксации напряжения в интервале времени наблюдения более 1 сек. при температурах выше 20° описывается суммой четырех экспонент. При этом три экспоненты относятся к трем элементарным процессам медленной стадии физической релаксации, четвертая — к химической релаксации. Энергия активации всех трех процессов медленной стадии физической релаксации сшитого бутадиенстирольного каучука имеет одно и то же значение и составляет 13 *ккал/моль*, в то время как энергия активации химической релаксации — 30 *ккал/моль*. Исследуемые материалы при деформациях растяжения до 150% следуют линейной вязко-упругости.

Известно, что у саженаполненных резин наблюдаются нелинейные релаксационные процессы, зависящие от напряжения и деформации, и связанные со структурными изменениями наполненных вулканизатов в процессе деформации. В связи с этим число элементарных релаксационных процессов увеличится по сравнению с ненаполненными резинами.

В общем случае процесс релаксации напряжения при заданной деформации выражается суммой n-экспонент:

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

где ε_0 — заданная деформация, $\varphi(\varepsilon_0, t)$ — функция релаксации, зависящая для нелинейных процессов не только от времени t, но и от деформации ε_0; τ_i — время релаксации i-го элементарного механизма релаксации, входящего в дискретный спектр времен релаксации; E_i — коэффициент, величина которого указывает на вклад i-го релаксационного процесса.

Результаты и их обсуждение

Обработка экспериментальных данных показывает, что кривая релаксации напряжения саженаполненной резины на основе СКС-30А описывается суммой пяти экспонент ($n = 5$). Следовательно:

$$\sigma(t)\varepsilon_0 = E_1 e^{-t/\tau_1} + E_2 e^{-t/\tau_2} + E_3 e^{-t/\tau_3} + E_4 e^{-t/\tau_4} + E_5 e^{-t/\tau_5}, \qquad (2)$$

причем времена релаксации значительно отличаются друг от друга, что видно из результатов, приведенных на рис. 1, на котором представлены зависимости между $\lg \tau_i$ ($i = 1 - 5$) и заданной деформацией растяжения ε_0 исследуемой резины, наполненной 20 об.% сажи при 20°. На рис. 2 приведены зависимости $\lg E_i$ от ε_0 для пяти элементарных процессов релаксации при той же температуре. Аналогичные данные получены и при других температурах.

Из этих данных следует, что все времена релаксации, за исключением $\lg \tau_5$, не зависят от деформации только в области малых растяжений. Аналогичная картина наблюдается и для $\lg E_i$.

Следует отметить, что для ненаполненных сшитых каучуков нами наблюдалось постоянство значений $\lg \tau_i$ и $\lg E_i$ во всем интервале деформаций, что указывало на линейность процесса релаксации напряжения. Штриховые прямые, приведенные на рис. 1, соответствуют данным для первых трех времен релаксации ненаполненной резины. Эти времена ре-

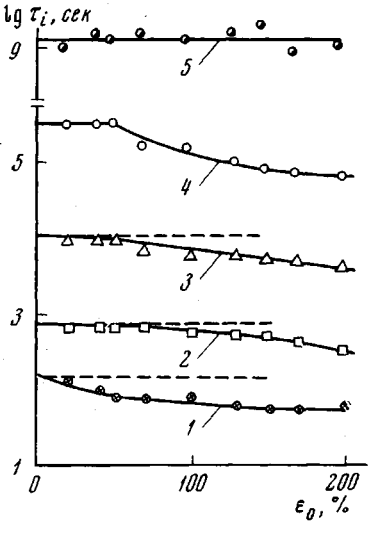

Рис. 1

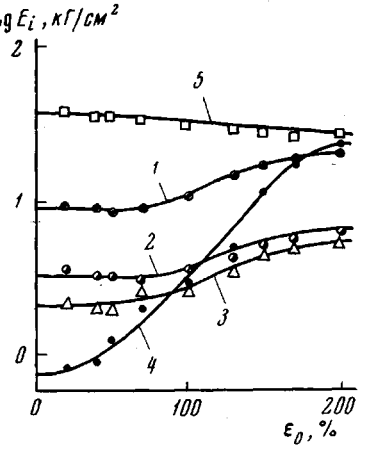

Рис. 2

Рис. 1. Зависимости между логарифмами времен релаксации и заданной деформацией растяжения при 20° для пяти элементарных процессов релаксации напряжения резины на основе бутадиенстирольного каучука, наполненной 20 об.% сажи:

1 — τ_1; *2* — τ_2; *3* — τ_3; *4* — τ_4 и *5* — τ_5 (штриховые прямые соответствуют трем элементарным процессам медленной стадии физической релаксации ненаполненной резины)

Рис. 2. Зависимости между логарифмами коэффициентов и деформацией растяжения для пяти элементарных процессов релаксации наполненной резины (20 об.% сажи) при 20°:

1 — E_1; *2* — E_2; *3* — E_3; *4* — E_4 и *5* — E_5

лаксации совпадают с соответствующими временами релаксации саженаполненной резины при малых растяжениях.

Энергии активации отдельных релаксационных процессов рассчитывали из наклона зависимости $\lg \tau_i$ от обратной абсолютной температуры, имея в виду применимость известной формулы для каждого из пяти времен релаксации ($i = 1$—5):

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT}, \qquad (3)$$

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

На рис. 3 представлены зависимости $\lg \tau_i$ от обратной температуры пяти элементарных релаксационных процессов для резины, содержащей 20 об.% сажи при растяжении на 50%. Из этих данных следует, что для первых трех процессов энергия активации имеет одно и то же значение 13 *ккал/моль*, что совпадает с данными для ненаполненной резины [20]. Энергия активации U_4 составляет 18 *ккал/моль*, а энергия активации U_5 — равна ~ 30 *ккал/моль*.

Влияние деформации на энергию активации первых четырех элементарных процессов релаксации показано на рис. 4. Для первых трех процессов энергия активации имеет одно и то же значение и не зависит от деформации и содержания в системе сажи. Энергия активации четвертого процесса, связанного с присутствием наполнителя, зависит от деформации растяжения и содержания наполнителя. Чем больше содержание сажи в резине, тем заметнее снижается энергия активации с увеличением деформации растяжения.

Однако если энергию активации U_4 для всех наполнений выразить в зависимости от начального напряжения, которое отсчитывается через 1 сек. после растяжения до заданной деформации, то энергия активации (рис. 5), независимо от содержания наполнителя, линейно падает с увеличением начального напряжения по закону:

$$U_4 = U_4^{(0)} - b\sigma \quad (4)$$

Следовательно, время релаксации τ_4 выражается формулой

$$\tau_4 = B_4 e^{\frac{U_4^{(0)} - b\sigma}{kT}}, \quad (5)$$

где $U_4^{(0)} = 18{,}3$ *ккал/моль*; b — постоянная, характеризующая влияние напряжения на энергию активации процесса релаксации. Зависимость (4) не наблюдается для релаксационных процессов в ненаполненной резине для первых трех релаксационных процессов в наполненных резинах. Это связано с тем, что в деформированной наполненной резине напряжения распределяются неравномерно. Основное усилие приходится на сажекаучуковые структуры. Каучуковая составляющая деформируется малыми локальными напряжениями, практически не оказывающими влияния на энергию активации.

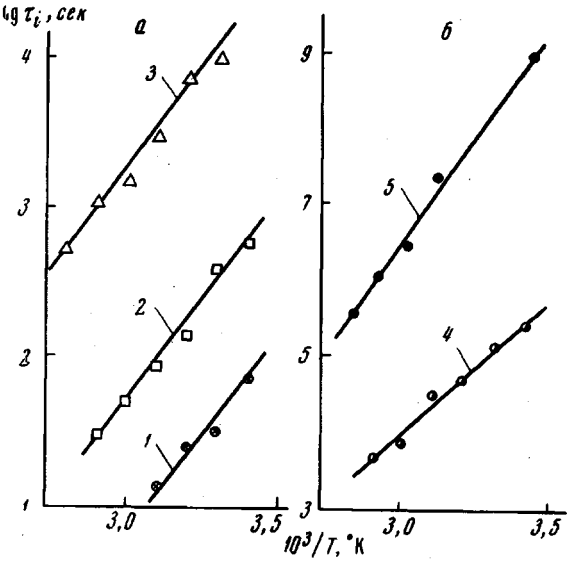

Рис. 3. Зависимости между логарифмами времен релаксации и обратной абсолютной температурой для первых трех (*а*) и для двух последних (*б*) процессов релаксации напряжения наполненной резины (20 об.% сажи):
1 — τ_1; *2* — τ_2; *3* — τ_3; *4* — τ_4 и *5* — τ_5

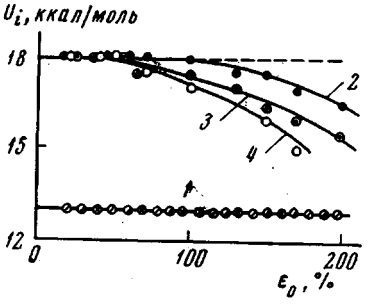

Рис. 4. Зависимости между энергиями активации U_i и заданной деформацией растяжения первых четырех элементарных процессов релаксации резины с различным содержанием сажи:
1 — U_1, U_2, U_3 для всех наполнений; *2—4* — U_4 для 10, 20 и 25,6 об.% сажи соответственно

Для всех трех саженаполненных резин во всем интервале деформаций до 200% растяжения, энергия активации U_5 составляет 28—30 *ккал/моль* и совпадает с энергией активации химической релаксации серных вулканизатов по данным Тобольского [16] и по нашим данным для ненаполненной резины [20].

Зависимость $\lg B_i$ от деформации для первых четырех процессов релаксации также имеет сложный вид (рис. 6). Из этих данных следует, что $\lg B_i$ для первых трех процессов падает с увеличением деформации, тогда как $\lg B_4$ растет с увеличением деформации. Температурная зависимость коэффициентов B_i практически не наблюдается. Для ненаполненной резины коэффициенты B_i хотя и различны для трех элементарных процессов физической релаксации, но не зависят от температуры и деформации.

Для саженаполненных резин для первых трех процессов релаксации соблюдается следующее правило:

$$\frac{\tau_1}{B_1} = \frac{\tau_2}{B_2} = \frac{\tau_3}{B_3} = e^{U/kT} = \text{const} \qquad (6)$$

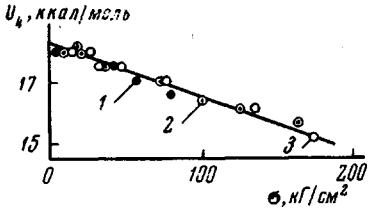

Рис. 5. Влияние начального напряжения растяжения на энергию активации U_4 четвертого элементарного процесса релаксации резины с различным содержанием сажи (об.%): *1* — 10, *2* — 20, *3* — 25,6

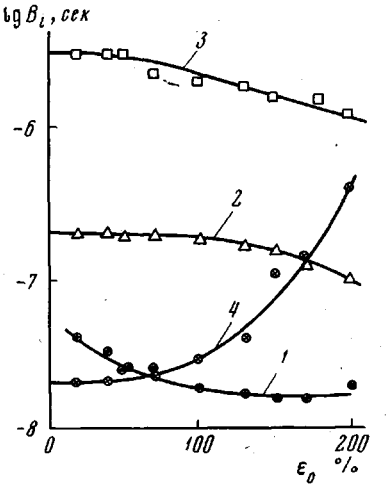

Рис. 6. Зависимости между логарифмами коэффициентов и заданной деформацией растяжения для наполненной резины (20 об.% сажи) при 20°:
1 — B_1; *2* — B_2; *3* — B_3 и *4* — B_4

Однако в отличие от ненаполненной резины, τ_1, τ_2 и τ_3, а также B_1, B_2 и B_3 зависят от деформации растяжения, но общая доля релаксации напряжения, соответствующая первым трем процессам

$$\sum_{i=1}^{3} E_i e^{-t/\tau_i}, \qquad (7)$$

слабо зависит от деформации, причем несколько более заметное влияние деформации наблюдается при малых временах релаксации напряжения. Поэтому можно сделать заключение, что первые три процесса в сумме приближенно дают линейный процесс физической релаксации. Возрастание E_i для первых трех процессов с увеличением деформации растяжения ε_0 компенсируется тем, что соответствующие времена релаксации τ_i уменьшаются. Однако сумма (7) остается практически не зависящей от деформации.

Для четвертого процесса релаксации почти во всем интервале деформаций отношение τ_4 / B_4 изменяется и, кроме того, это отношение зависит от содержания сажи. Таким образом, саженаполненные резины являются ярко выраженными нелинейными вязкоупругими материалами, за исключением области малых деформаций. Анализ приведенных данных показывает, что наблюдаемая на опыте релаксации напряжения в саженаполненной резине состоит из пяти элементарных процессов. При этом пятый процесс релаксации имеет ту же величину времени релаксации и энергии активации, что и химическая релаксация напряжения ненаполненной резины. Отсюда следует, что этот процесс относится к химической релаксации пространственной сетки.

Первые три процесса характеризуются энергией активации, совпадающей с энергией активации соответствующих трех релаксационных процессов ненаполненного полимера. Энергия активации не зависит от величины деформации и содержания наполнителя. При малых деформациях, при которых наблюдается линейная вязкоупругость, значения τ_i и B_i первых трех процессов совпадают с τ_i и B_i для соответствующих трех процессов релаксации ненаполненного полимера. Поэтому очевидно, что первые три процесса в саженаполненной резине соответствуют релаксационным процессам, идущим в той части каучука, где структура каучука не изменилась при введении наполнителя.

Таким образом, релаксационные характеристики наполненной резины отчасти связаны с релаксационными свойствами ненаполненной резины. Это согласуется с представлениями Маллинса и Тобина [23, 24] о том, что деформационные свойства саженаполненных резин могут быть описаны моделью, в которой каучуковая часть наполненной резины состоит из двух частей: «мягкой» и «твердой». Основная деформация при растяжении происходит в мягкой составляющей, имеющей те же деформационные характеристики, что и ненаполненная резина. Влияние наполнителей проявляется в повышении фактической деформации в мягкой составляющей. При этом под твердой (сажекаучуковой) составляющей, согласно работам одного из нас и Захаренко [5], а также работе [25], следует понимать эффективный объем наполнителя, включающий в себя как объем самого наполнителя, так и объем связанного, т. е. адсорбированного на частицах наполнителя слоя каучука. Чем больше активность наполнителя, тем больше связанный слой и эффективные размеры частиц. Этот адсорбированный (связанный) слой каучука является менее эластичным и более прочным, чем несвязанный каучук в мягкой составляющей.

Так как энергия активации первых трех процессов релаксации в мягкой составляющей исследуемого каучука имеет одну и ту же величину 13 *ккал/моль*, можно предположить, что эти процессы релаксации определяются единым механизмом. Более того, оказывается, что энергии активации вязкого течения, процессов разрушения в высокоэластическом состоянии и медленной стадии физической релаксации ненаполненного сшитого бутадиенстирольного каучука [20, 26] совпадают с энергией активации трех процессов релаксации мягкой составляющей саженаполненной резины из СКС-30А. Этот факт приводит к выводу, что молекулярные механизмы всех этих процессов имеют одну и ту же общую природу, связанную с сегментальной подвижностью полимерных цепей.

Мягкая составляющая по структуре идентична ненаполненному сшитому каучуку, структура которого в наших статьях [15, 20, 27] рассматривалась как состоящая из упорядоченной и неупорядоченной частей. Первая представляет собой совокупность элементов надмолекулярной структуры — упорядоченных микроблоков, связанных с неупорядоченной частью, состоящей из свободных полимерных цепей, в единую пространственную структуру (рис. 7, *а*).

Механизм не исследованной в этой работе быстрой стадии физической релаксации в мягкой составляющей можно представить себе как процесс, связанный с подвижностью сегментов свободных цепей. За время протекания быстрой стадии (доли секунды) упорядоченные микрообласти не распадаются и ведут себя как целое. Для быстрой стадии физической релаксации энергия активации имеет примерно то же значение, что и для медленной стадии. Это подтверждают данные об энергии активации процесса самопроизвольного сокращения резин [13]. Время релаксации, характеризующее быструю стадию, можно рассчитать по формуле для времени релаксации свободного сегмента:

$$\tau_0 = B_0 e^{U/kT} \qquad (8)$$

Для свободного сегмента предэкспоненциальный коэффициент B_0 при-

мерно равен 10^{-12} сек.— периоду его колебания около временного положения равновесия. Согласно формуле (8), время релаксации сегмента τ_0 для СКС-30А равно $3 \cdot 10^{-3}$ сек. Это значение согласуется с данными измерений самопроизвольного сокращения деформированного бутадиенстирольного каучука [13].

Медленная стадия процесса физической релаксации, наблюдаемая нами в мягкой компоненте саженаполненной резины, характеризуется тремя временами релаксации, значительно превышающими время релаксации сегмента. Для исследуемой резины с 20 об.% сажи при малых деформациях для первых трех элементарных процессов релаксации $B_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$, $B_2 = 1{,}9 \cdot 10^{-7}$ и $B_3 = 3{,}1 \cdot 10^{-6}$ сек., что значительно больше B_0. Примерно такие же значения имеют коэффициенты B_i для первых трех процес-

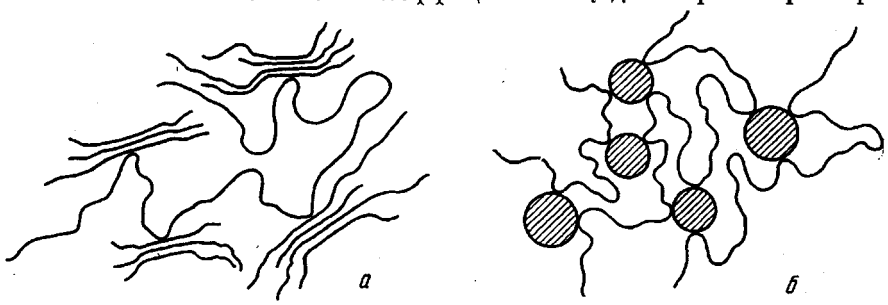

Рис. 7. Схематическое изображение релаксирующих узлов в пространственной сетке

Узлы образованы контактами: *а* — микроблок — полимерная цепь; *б* — сажа — полимерная цепь

сов медленной стадии физической релаксации ненаполненной резины из того же каучука [20]. Большие значения предэкспоненциальных коэффициентов B_i свидетельствуют о том, что в релаксационном процессе участвуют более крупные структурные элементы, чем сегменты. Это могут быть упорядоченные микроблоки, значительно превышающие по размерам сегменты.

Однако для упорядоченных микрообластей (микроблоков), если их считать кинетическими единицами, энергия активации должна быть на 2—3 порядка выше вследствие их громоздкости. Поэтому следует предположить, как и в случае вязкого течения, что разрушение и образование упорядоченных микроблоков происходит путем отрыва или прилипания сегментов. Так как этот процесс многократный, то время жизни упорядоченных микрообластей велико по сравнению с временем оседлой жизни сегментов. Ввиду того, что разрушение упорядоченных микроблоков происходит посегментально, энергия активации всех трех элементарных процессов физической релаксации как в наполненной, так и в ненаполненной резине, мала.

Так как первые три времени релаксации отличаются только значением B_i, их различие можно объяснить различием в размерах микроблоков. Большие по размеру упорядоченные микрообласти имеют меньшую вероятность распада, чем малые; при этом вероятность распада этих областей пропорциональна $1/B_i$. В связи с этим можно предположить, что в мягкой компоненте саженаполненной резины, как и в ненаполненной резине, имеются три сорта микроблоков.

В области больших деформаций (до 200%) времена релаксации τ_i и предэкспоненциальные коэффициенты B_i первых трех процессов релаксации в мягкой компоненте исследуемой резины, в отличие от ненаполненной резины, уменьшаются с ростом деформации. По-видимому, для ненаполненной резины напряжения еще недостаточны, чтобы вызвать заметные изменения времен релаксации. Для наполненных резин напряжения

выше и они могут заметно снижать времена релаксации (рис. 8). Падение τ_i и B_i с увеличением напряжения для первых трех процессов мягкой компоненты наполненной резины связано, вероятно, с обратимым разрушением надмолекулярных структур — микроблоков — под действием напряжений [15, 27, 28], особенно в начале процесса релаксации, когда напряжения велики.

Четвертый процесс релаксации в наполненной резине связан с сажекаучуковой компонентой, отсутствующей в ненаполненной резине. Относительно более высокие значения времени релаксации и энергии активации четвертого процесса релаксации обусловлены, вероятно, наличием связанного слоя каучука вследствие адсорбционного взаимодействия сажи с каучуком.

Можно предположить, что в сажекаучуковой компоненте имеются релаксирующие узлы, образованные контактами сажа — полимерная цепь (рис. 7, *б*). При этом процесс релаксации, характеризуемый временем релаксации τ_4, происходит путем отрыва или прилипания сегментов полимерных цепей к частицам сажи.

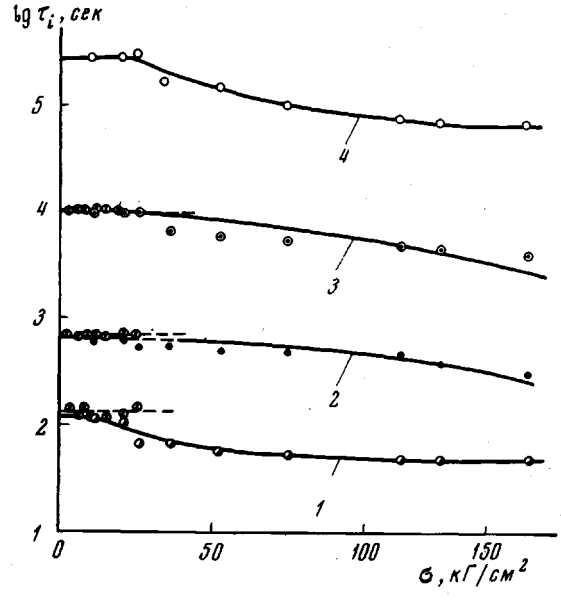

Рис. 8. Влияние начального напряжения на логарифм времени релаксации для наполненной резины:

1 — τ_1; *2* — τ_2; *3* — τ_3; *4* — τ_4 (штриховые линии соответствуют первым трем релаксационным процессам медленной стадии физической релаксации в ненаполненной резине)

В формулах (4) и (5) постоянная b соответствует объему кинетической единицы, участвующей в этом релаксационном процессе. Ее значение, найденное из наклона прямой на рис. 5, равно $1{,}3 \cdot 10^{-21}$ *см*^{3}, что соответствует объему сегмента. Таким образом, механизм четвертого элементарного процесса релаксации также связан с подвижностью сегментов, как и первые три процесса релаксации, но отличие заключается в том, что энергия активации U_4 на 40% выше энергии активации первых трех процессов. Это объясняется тем, что адсорбционное взаимодействие частиц сажи с каучуком больше, чем его когезионное взаимодействие.

Большие значения предэкспоненциального коэффициента $B_4 \cong$ $\cong 10^{-7} - 10^{-8}$ сек., по-видимому, связаны с тем, что в релаксационном процессе наряду с сегментами участвуют более крупные структурные элементы, которыми являются сажевые частицы. Последние медленно перегруппировываются в процессе релаксации, что сказывается на увеличении предэкспоненциального коэффициента. Коэффициент B_4 наиболее близок к коэффициентам B_1 и B_2 первого и второго релаксационных процессов (рис. 6). Следовательно, размеры сажевых частиц и размеры упорядоченных блоков каучука близки друг к другу. Исследуемая сажа по данным электронной микроскопии имеет поперечные размеры, равные примерно 300 Å. Следовательно, упорядоченные микроблоки характеризуются линейными размерами порядка сотен ангстрем.

Выводы

1. В саженаполненной резине наблюдается многоступенчатый механизм релаксации напряжения. Показано, что процесс релаксации напряжения состоит из пяти элементарных процессов: первые три процесса релаксации относятся к медленной стадии физической релаксации в объеме каучука, не связанного с наполнителем («мягкой» компоненты); четвертый процесс относится к релаксации в сажекаучуковой компоненте; пятый процесс — к химической релаксации пространственной сетки, образованной при вулканизации.

2. Элементарные механизмы первых трех процессов релаксации мягкой компоненты имеют ту же величину энергии активации и тот же сегментальный механизм перестройки элементов надмолекулярной структуры, что и для ненаполненного сшитого полимера.

3. В исследованной области растяжений до 200% энергия активации первых трех процессов релаксации в мягкой компоненте наполненной резины не зависит от деформации растяжения, в то время как энергия активации четвертого процесса релаксации в сажекаучуковой компоненте наполненной резины зависит от деформации растяжения и содержания наполнителя. Поэтому саженаполненные резины, в отличие от ненаполненных резин, являются типичными нелинейными вязкоупругими материалами.

4. Энергия активации процесса релаксации в сажекаучуковой компоненте линейно падает с увеличением начального напряжения растяжения наполненной резины и притом падает одинаково для резин с различной степенью наполнения. Кинетической единицей, определяющей энергию активации этого процесса, является сегмент цепи с энергией активации на 40% бо́льшей, чем энергия активации процессов физической релаксации в мягкой компоненте. Другой кинетической единицей процесса являются сажевые частицы, размеры которых определяют величину предэкспоненциального коэффициента в формуле для времени релаксации.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
9 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Догадкин, К. Печковская, Ц. Мильман, Коллоидн. ж., **14**, 346, 1952.
2. П. А. Ребиндер, Г. А. Аб, С. Я. Вейлер, Докл. АН СССР, **31**, 444, 1941.
3. Б. Я. Ямпольский, У-Шу-цю, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, **142**, 633, 1962.
4. П. А. Ребиндер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 8, 162, 1963; Сб. физико-химическая механика дисперсных структур, изд-во «Наука», 1965, стр. 3.
5. Г. М. Бартенев, Н. В. Захаренко, Коллоидн. ж., **24**, 121, 1962.
6. С. С. Воюцкий, Механика полимеров, 1969, № 1, 127.
7. А. Б. Таубман, С. М. Толстая, Е. Д. Яхнин, Докл. АН СССР, **142**, 407, 1962.
8. Н. Н. Лежнев, Б. Я. Ямпольский, Н. М. Лялина, В. П. Древинг, Л. И. Коготкова, Докл. АН СССР, **160**, 861, 1965.
9. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Коллоидн. ж., **18**, 135, 1956.
10. Г. М. Бартенев, Сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 196.
11. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 135.
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 408.
13. Г. М. Бартенев, М. М. Резниковский, М. К. Хромов, Коллоидн. ж., **18**, 395, 1956.
14. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, **133**, 88, 1960.
15. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 2155, 1964.
16. А. В. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
17. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 113.
18. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
19. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.

20. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., **A12**, 362, 1970.
21. A. V. Tobolsky, K. Murakami, J. Polymer Sci., **40**, 443, 1959.
22. Г. М. Бартенев, А. В. Брюханов, Уч. записки МГПИ им. В. П. Потемкина, **56**, 109, 1960.
23. L. Mullins, N. Tobin, Proc. 3rd. Rubber Techn. Conf., London, 1954, p. 397; J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2993, 1963.
24. А. Маллинс, Каучук и резина, 1968, № 7, 10.
25. J. J. Brennan, T. E. Jermyn, B. B. Boonstra, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2687, 1964.
26. Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, **28**, 287, 1958.
27. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., **A10**, 400, 1968.
28. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Высокомолек. соед., **6**, 751, 1964.

ABOUT MECHANISM OF STRESS RELAXATION IN RUBBER FILLED WITH CARBON BLACK

G. M. Bartenev, N. M. Lyalina

Summary

Stress relaxation in rubber filled with carbon black occurs by five-stap mechanism. The first three processes are related to physical relaxation in the volume of rubber not bound to the filler (in the «soft» component), the fourth to carbon black — rubber component, the fifth to chemical relaxation of vulcanisation network. Elementary mechanisms of the first three processes are characterized with the same activation energy and segmental mechanism of rearrangement of supermolecular structure as in unfilled rubber. In the range of elongations up to 200% the activation energies of the first three processes do not depend on deformation. The one of the fourth process depends on deformation and on the filler content and is linearly decreased with the initial stress. The kinetic unit of this process (segment) has the activation energy which is 40% higher than in the «soft» component. The other kinetic units are carbon particles, determining the value of preexponent factor in the formula for relaxation times.