

УДК 541.64:539.3

ТРАНСФОРМАЦИЯ СИСТЕМЫ  
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ –  
ФИЗИЧЕСКИХ СЕТОК –  
В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ  
(НА ПРИМЕРЕ СОПОЛИМЕРОВ НОНИЛАКРИЛАТА)

© 1994 г. Г. В. Королев, М. Л. Бубнова

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 22.12.93 г.

Синтезированы модельные эластомеры (сополимеры нонилакрилата) с различной густотой физической сетки при фиксированной химической структуре главных цепей макромолекул и фиксированных молекулярно-массовых характеристиках, и наоборот, с фиксированной густотой физической сетки при изменении  $M_n$ . Изучено поведение синтезированных модельных соединений при одностороннем растяжении с постоянной скоростью (20 - 340 мм/мин) и с остановкой в ходе деформации для регистрации релаксации напряжения. Обработка полученных данных позволила разделить процессы с разными временами релаксации и выделить в суммарном сопротивлении деформированию упругую и вязкую составляющие. Предложена модель физической сетки как совокупности двух реальных компонентов – физического геля и золя. Прослежена трансформация физической сетки при деформировании и сформулирован механизм трансформации.

Система межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в полимерах обеспечивает определенную степень связанности макромолекул друг с другом в виде пространственно-сетчатой структуры. Последнюю можно рассматривать как лабильную физическую сетку с набором узлов, различающихся по энергиям связи  $E_i$  и соответственно по временам релаксации  $\tau_i$ . Чем более явно выражена дискретность такого набора, тем больше оснований для аппроксимирования системы ММВ моделью физической сетки. В тех случаях, когда набор  $E_i$  достаточно широкий и при этом слабо дифференцирован, сеточная модель становится неадекватной, и более продуктивны континуальные подходы.

Разработанные ранее [1] способы кинетического синтеза сополимеров высших алкилакрилатов с мономерами-носителями центров сильных ММВ (атомных групп, способных к образованию водородных связей и др.) позволяют получать эластомеры с выраженной физической сеткой. В частности, на примере сополимеров нонилакрилата (НА) с акриламидом или акриловой кислотой с систематически варьируемым содержанием центров сильных ММВ (звеньев акриламида или акриловой кислоты) в цепях при строго фиксированных молекулярно-массовых характеристиках ( $M_n$ ,  $M_w/M_n$ ) были получены модельные физические сетки и определены [2 - 4] их усредненные (в рамках одноцентрового приближения) параметры: величины энталпии и энтропии образования и предельные значения концентраций узлов.

В настоящей работе на примере сополимера НА-акриламид сделана попытка проследить за процессами перестройки (трансформации) модельных физических сеток под действием поля механических сил в ходе деформирования НА-эластомеров и сформулировать механизм такого рода процессов. Понимание механизма трансформации физических сеток при деформировании полимерных материалов представляется крайне необходимым фактором прогресса в области химического конструирования (направленного синтеза) макромолекул. Действительно, диссиpация механической энергии деформирования (фактор упрочнения) осуществляется через перестройку физической сетки. Поэтому в случае полимеров, способных развивать очень высокие деформации (эластомеры), вклад процессов, связанных с трансформацией физической сетки в уровень деформационно-прочных свойств материала, становится определяющим [5].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сополимеры НА-акриламид с содержанием акриламида 28.5 и 39.2 мол. % с идентичными молекулярно-массовыми характеристиками:  $M_n = 12 \times 10^4 \pm 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.5 \pm 0.5$  и сополимер с содержанием акриламида 39.2 мол. % меньшей ММ ( $M_n = 8 \times 10^4 \pm 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.5 \pm 0.5$ ) [1]. Содержание акриламида в сополимерах контролировали путем химического анализа азота по Кельдалю [6], параметры ММР

определяли методом ГПХ на приборе фирмы "Waters". Температуру стеклования определяли в режиме линейной дилатометрии на установке УИП-70; она равна  $55 \pm 7^\circ\text{C}$  независимо от состава сополимера. Температура текучести, определявшаяся также на УИП-70, зависит от состава сополимера: для сополимера с  $M_n = 12 \times 10^4 \pm 10^4$   $T_g = 156^\circ\text{C}$  (содержание акриламида 28.5 мол. %) и  $T_g = 197^\circ\text{C}$  (содержание акриламида 39.2 мол. %); для сополимера с  $M_n = 8 \times 10^4 \pm 10^4$   $T_g = 190^\circ\text{C}$  (содержание акриламида 39.2 мол. %).

Из растворов сополимеров литьем формовали пластины толщиной 1 мм для последующей вырубки кольцевых образцов с внешним диаметром 8 мм и прямоугольным сечением  $1 \times 1$  мм. Методика исследования кольцевых образцов – одноосное растяжение с постоянной скоростью, варьировавшейся в диапазоне  $\dot{\epsilon} = 20 - 340$  мм/мин, на приборе УНИР, конструкции ИХФЧ РАН, с чувствительным балочным динамометром (перемещение балки регистрируется механотроном). Деформирование производили как в обычном непрерывном режиме, так и в особом режиме с остановкой при выбранной степени деформирования  $\lambda_i$ , что позволило измерять кинетику релаксации напряжения. Величины выбранных  $\lambda_i$  (кратность растяжения) варьировали от 1.1 до 6.0 с шагом 0.2 - 0.3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграммы растяжения в координатах сопротивление деформированию – кратность деформации при различных скоростях растяжения представлены на рис. 1 и 2. Видно, что при увеличении скорости растяжения от 20 до 340 мм/мин сопротивление деформированию возрастает в ~1.3 раза.

В рамках "сеточного" подхода положительная зависимость сопротивления деформированию  $\sigma$  от скорости растяжения  $\dot{\epsilon}$  свидетельствует о наличии в спектре времен релаксации узлов физической сетки "полосы" в интервале  $t_1 - t_2$ , перекрывающем интервал времен наблюдения  $t_1 - t_2$  ( $t_1$  соответствует наименьшим экспериментальным значениям  $\lambda$  при наивысшей величине  $\dot{\epsilon}$ :  $\lambda = 1.01$ ,  $\dot{\epsilon} = 340$  мм/мин,  $t_1 = 0.02$  с;  $t_2$  – наивысшим  $\lambda$  при наименьших экспериментальных  $\dot{\epsilon}$ :  $\lambda = 6.0$ ,  $\dot{\epsilon} = 20$  мм/мин,  $t_2 = 150$  с). Очевидно, что в данном случае расчет параметров физической сетки в рамках одноцентрового приближения (одноусредненное значение  $\tau$ ) является слишком грубым и нуждается в корректировочных процедурах.

Предлагается следующая схема корректировки, основанная на данных по кинетике релаксации напряжений, зарегистрировавшейся после остановки процесса деформирования в ходе получения диаграмм растяжения при различных фиксированных значениях  $\lambda$ . Типичные данные такого рода представлены на рис. 3. Видно, что

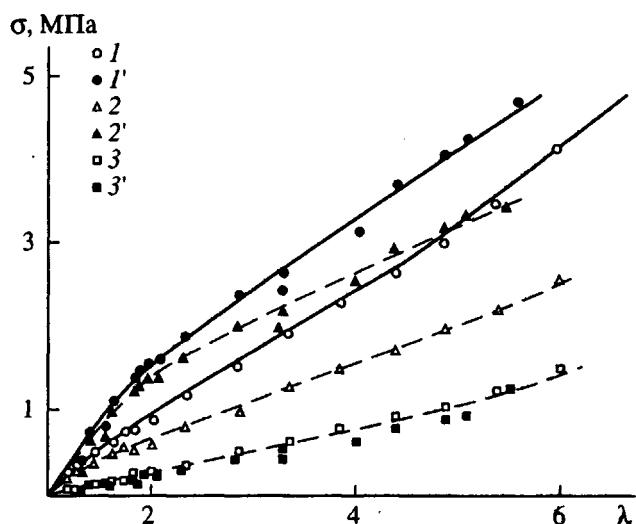


Рис. 1. Зависимость полного сопротивления деформированию  $\sigma$  ( $1, 1'$ ), его вязкой ( $2, 2'$ ) и упругой ( $3, 3'$ ) составляющих от кратности растяжения  $\lambda$  при двух скоростях растяжения  $\dot{\epsilon} = 20$  ( $1 - 3$ ),  $\dot{\epsilon} = 340$  мм/мин ( $1' - 3'$ ); сополимер НА-акриламида с содержанием акриламида 28.5 мол. %,  $M_n = 12 \times 10^4 \pm 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.5 \pm 0.5$ . Сплошные кривые – режим непрерывного деформирования, точки – режим с остановкой.

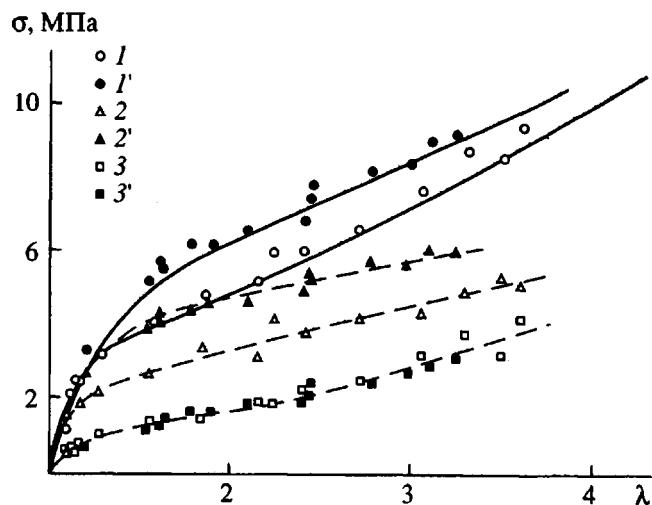


Рис. 2. Зависимость полного сопротивления деформированию  $\sigma$  ( $1, 1'$ ), его вязкой ( $2, 2'$ ) и упругой ( $3, 3'$ ) составляющих от кратности растяжения  $\lambda$  при двух скоростях растяжения  $\dot{\epsilon} = 20$  ( $1 - 3$ ),  $\dot{\epsilon} = 340$  мм/мин ( $1' - 3'$ ); сополимер НА-акриламида с содержанием акриламида 39.2 мол. %,  $M_n = 12 \times 10^4 \pm 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.5 \pm 0.5$ . Сплошные кривые – режим непрерывного деформирования, точки – режим с остановкой.

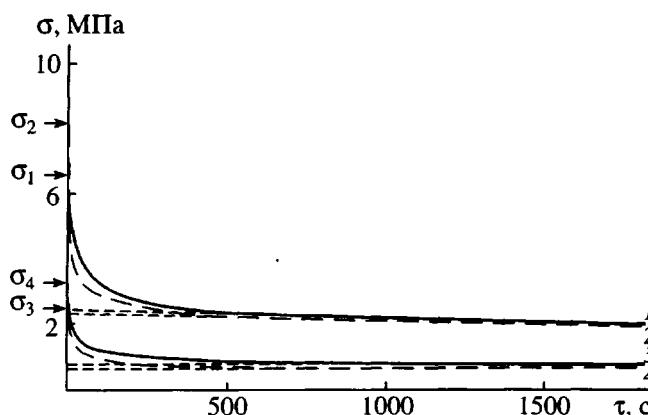


Рис. 3. Типичные кинетические кривые релаксации напряжения  $\sigma$  для сополимера НА-акриламид с содержанием акриламида 39.2 мол. %,  $M_n = 12 \times 10^4 \pm 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.5 \pm 0.5$  при разных  $\dot{\epsilon}$  и  $\lambda$ . 1 –  $\dot{\epsilon} = 20$  мм/мин,  $\lambda = 2.73$ ; 2 –  $\dot{\epsilon} = 340$  мм/мин,  $\lambda = 2.79$ ; 3 –  $\dot{\epsilon} = 20$  мм/мин,  $\lambda = 1.17$ ; 4 –  $\dot{\epsilon} = 340$  мм/мин,  $\lambda = 1.21$ . Стрелками указаны величины  $\sigma$  в момент начала процесса релаксации.

при любых значениях  $\lambda$  и  $\dot{\epsilon}$  кинетические кривые после достаточно крутого начального участка переходят в плавную стадию, достаточно хорошо аппроксимируемую прямой. Поскольку спад напряжения связан с диссоциацией узлов физической сетки, кинетика релаксации напряжения  $\sigma$  описывается суперпозицией экспонент, в показатели которых  $(-\tau_i/\tau_y)$  входят соответствующие времени релаксации  $\tau_i$  (интегральная форма спектра времен релаксации).

При таком подходе начальный участок кинетической кривой суть “пакет” экспонент с достаточно малыми значениями  $\tau_i$  (не превышающими несколько минут), а прямолинейный участок представляет собой начало экспонент с очень большим  $\tau_y$  (очень малая  $t/\tau_y$ ) на практически нулевом фоне, оставшемся к этому времени от начального “пакета” экспонент (все экспоненты с малыми значениями  $\tau_i$  практически обращаются в нуль уже при  $t \approx 5\tau_i$ ). Следовательно, судя по характеру кинетики релаксации напряжений, можно сделать достаточно обоснованное предположение о существовании в исследуемых системах двух качественно различных физических сеток: одна с набором  $\tau_i$ , меньшими временем наблюдения  $\tau_h$ , и другая с  $\tau_y > \tau_h$ . Качественное различие этих двух сеток заключается в том, что в течение  $\tau_h$  первая сетка успевает многократно разрушаться и восстановиться, диссирируя при этом механическую энергию в ходе деформирования и оказывая сопротивление деформированию вязкостного типа  $\sigma_b$  (внутреннее трение), а вторая сетка с  $\tau_y > \tau_h$ , наоборот, практически не успевает диссоциировать и поэтому ведет себя как чисто упругое тело, запасая механическую энергию в пределах, определяемых видом потенциала упругости  $\sigma_y = f(\lambda)$ .

В рамках такого рассмотрения, проведя дополнительные эксперименты с остановкой процесса деформирования в необходимом числе точек  $\lambda_i$ , охватывающем весь диапазон диаграммы растяжения, можно разложить обычные экспериментальные кривые  $\sigma(\lambda)$  на две составляющих – упругую  $\sigma_y(\lambda)$  и вязкую  $\sigma_b(\lambda)$ :  $\sigma(\lambda) = \sigma_y(\lambda) + \sigma_b(\lambda)$ . Экспериментально процедура разложения осуществляется экстраполяцией линейного участка кривой релаксации напряжения в область  $t = 0$ , отсчетом величины  $\sigma_y(\lambda)$  по оси ординат и отсчетом величины  $\sigma_b(\lambda)$  как разности  $\sigma(\lambda) - \sigma_y(\lambda)$ .

Расчленение  $\sigma(\lambda) = \sigma_y(\lambda) + \sigma_b(\lambda)$  позволяет выявить интересные особенности трансформации физических сеток в процессе деформирования. Обратимся к полученным экспериментальным данным. При варьировании скорости растяжения  $\dot{\epsilon}$  более чем на порядок (от 20 до 340 мм/мин) упругие составляющие сопротивления деформированию, т.е. кривые 3, 3', практически совпадают (рис. 1 и 2), в то время как вязкостные составляющие (кривые 2, 2'), наоборот, обнаруживают сильную зависимость от  $\dot{\epsilon}$ . Совпадение кривых  $\sigma_y(\lambda)$  и симметричность кривых  $\sigma_b(\lambda)$  по отношению к  $\dot{\epsilon}$  указывает на корректность процедуры расчленения  $\sigma(\lambda) = \sigma_y(\lambda) + \sigma_b(\lambda)$ .

При сравнении данных для двух материалов с разной концентрацией сильных узлов физической сетки – сополимеров НА-акриламид с более высоким (39.2 мол. %) и более низким (28.5 мол. %) содержанием акриламидных звеньев – оказалось, что с увеличением концентрации сильных узлов упругая составляющая сопротивления деформированию возрастает по абсолютной величине. Это позволяет отождествить экспериментально обнаруженную сетку с большим временем релаксации  $\tau_y \approx 150$  мин с сеткой амид-амидных ММВ.

Таким образом, поведение исследуемых модельных эластомеров удается описать в терминах физической сетки, состоящей из элементов двух типов: способных к вязкому течению, т.е. к перемещению (трансляции) друг относительно друга со смещением центров тяжести перемещающихся элементов в направлении деформирующего силового поля; способных к чисто упругому деформированию, т.е. к перемещению вдоль оси действующей механической силы при сохранении исходного взаиморасположения центров тяжести элементов.

При этом возможны по крайней мере два варианта комбинации “упругих” и “вязких” элементов физической сетки. Первый вариант – чисто статистическое распределение элементов обоих типов по цепям физической сетки вне зависимости от длины цепи. В этом случае физическая сетка должна иметь относительно редко расположенные сильные узлы ( $\tau_y > \tau_h$ ), а на отрезке цепей между ними (межузловые цепи) – относительно часто расположенные слабые узлы ( $\tau_y < \tau_h$ ). Если в про-

цессе деформирования начнется равновероятная (статистическая) диссоциация слабых узлов, то межузловые цепи "потекут" – их центры тяжести будут перемещаться в направлении действия механического поля; при этом центр тяжести всей макромолекулярной цепи, состоящей из нескольких межузловых цепей, останется в исходном положении вследствие достаточной стабильности ( $\tau_y > \tau_h$ ) сильных узлов. Таким образом, первый вариант модели физической сетки, состоящей из "упругих" и "вязких" элементов, статистически распределенных по цепям, представляет собой систему макромолекулярных цепей, связанных между собой достаточно стабильными узлами ( $\tau_y > \tau_h$ ) в полимерный гель, реагирующий на механическое воздействие в целом как упругое тело. Но в процессе уравновешивания механического напряжения силой упругого сопротивления деформированию в каждой макромолекулярной цепи возникает локальное (в пределах межузлового участка) течение, проявляющееся макроскопически как вязкое сопротивление деформированию.

Второй вариант комбинации "упругих" и "вязких" элементов физической сетки отличается тем, что "вязкие" элементы распределены по макромолекулярным цепям не статистически, а концентрируются преимущественно на коротких цепях. Точнее, чем короче цепь, тем больше число "вязких" элементов, приходящихся на единицу ее длины. С позиций современных представлений физики полимеров такое нестатистическое распределение может возникнуть в случае достаточно густых физических сеток из-за взаимодействия близко расположенных соседних узлов сетки друг с другом с образованием сильно кооперированных систем. Действительно, если узлы вдоль цепи расположены так близко друг к другу (на расстоянии меньше кинетического сегмента), что соседний узел препятствует диффузионному обособлению рядом расположенной атомной группы, освободившейся от ММВ-связи вследствие ее диссоциации, то разрушение узла при этом не реализуется: диссоциированная ММВ-связь восстановится на том же месте, как только диссирирует вызвавшая ее энергетическая флуктуация. Это означает, что возможно как бы "взаимозамораживание" рядом расположенных узлов, которое макроскопически должно проявляться как эффект увеличения их стабильности.

Очевидно, что при таком подходе макромолекулярная цепь должна рассматриваться как кооперативная система, стабильность узлов в которой определяется не только их индивидуальными параметрами (энергия связи и т.д.), но и параметрами всей системы в целом (числом кооперированных узлов в цепи, степенью кооперированности взаимодействий – расстоянием между узлами и др.). Чем длиннее макромолекулярная цепь, тем большее число центров ММВ (узлов) объединено в единую кооперативную систему и тем, следовательно, больше дополнительный стабилизирую-

щий эффект. Иными словами, в этом случае длинные цепи связаны с сеткой более прочными связями, чем короткие, несмотря на полную идентичность их химической структуры. В терминах распределения "упругих" и "вязких" элементов физической сетки это означает, что "вязкие" элементы распределены по цепям не статистически, а концентрируются на коротких цепях в тем большей степени, чем короче цепь.

Следовательно, при механическом воздействии сначала наиболее короткие, а потом по мере роста интенсивности механического воздействия (роста  $\sigma$ ) все более и более длинные цепи "потекут" целиком (а не в пределах только межузловых участков, как в первом варианте). При таком варианте компоновки физической сетки из "упругих" и "вязких" элементов, носителем упругого сопротивления деформированию  $\sigma_y$  является физический гель (наиболее высокомолекулярная часть цепей, связанных в сетку сильно кооперированными и за счет этого высокостабильными узлами), а носителем вязкого сопротивления  $\sigma_v$  служит физический золь (более низкомолекулярная часть цепей, степень кооперированности связей в которых недостаточна для обеспечения уровня стабильности узлов  $\tau > \tau_h$ , необходимого для упругого сопротивления).

Наиболее убедительные экспериментальные подтверждения достоверности модели физической сетки с нестатистическим распределением "упругих" и "вязких" элементов (носителей упругого и вязкого сопротивлений деформированию) по макромолекулярным цепям получены в ИХФЧ РАН [7]. Было показано, что при одноосном сжатии густых физических сеток (на примере уретановых эластомеров) степень деформирования, уравновешивающая приложенную нагрузку, однозначно определяется объемной долей наиболее низкомолекулярных фракций полимера. Увеличивая степень квазиравновесного деформирования при постоянной нагрузке путем ступенчатого повышения температуры с постоянным шагом и, интерпретируя приращения деформации как приращения объемных долей все более и более высокомолекулярных фракций полимера, удалось рассчитать ММР, совпадающие с экспериментально измеренными методом ГПХ. Таким образом, были получены убедительные доказательства, что при термическом и механическом воздействии на густые физические сетки процесс размораживания трансляционной подвижности в них происходит не статистически путем размораживания трансляции отдельных участков цепей как в длинных, так и в коротких цепях одновременно, а последовательно, путем размораживания трансляции целых цепей, сначала наиболее коротких, а потом все более и более длинных.

Дальнейшую интерпретацию полученных данных будем проводить поэтому на основе модели физической сетки, функционирующей в процессе деформирования как композит, состоящий из фи-

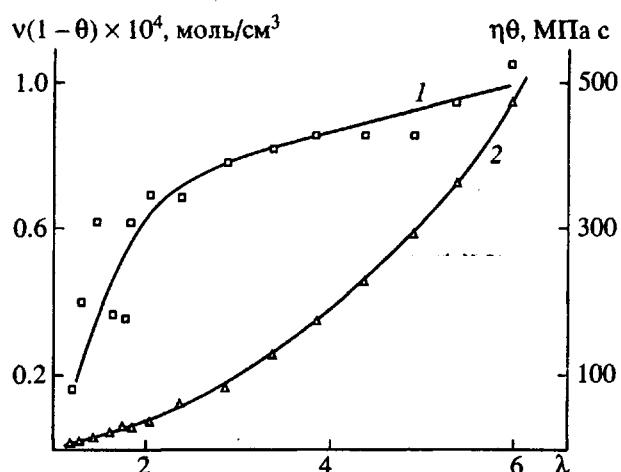


Рис. 4. Зависимости густоты сетки  $v$  (1) и вязкости  $\eta$  (2) от кратности растяжения  $\lambda$  при скорости растяжения  $\dot{\epsilon} = 20$  мм/мин для сополимера НА-акриламида с содержанием акриламида 28.5 мол. %,  $M_n = 12 \times 10^4 \pm 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.5 \pm 0.5$ .

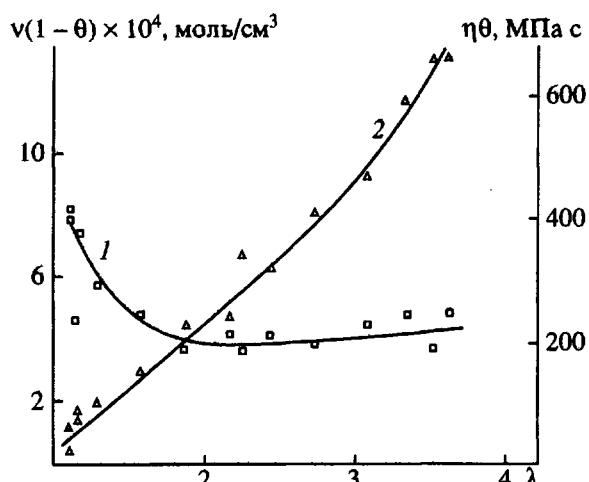


Рис. 5. Зависимости густоты сетки  $v$  (1) и вязкости  $\eta$  (2) от кратности растяжения  $\lambda$  при скорости растяжения  $\dot{\epsilon} = 20$  мм/мин для сополимера НА-акриламида с содержанием акриламида 39.2 мол. %,  $M_n = 12 \times 10^4 \pm 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.5 \pm 0.5$ .

зического геля и физического золя как реальных компонентов с реальным содержанием, выраженным в объемных долях  $\theta$  (золь) и  $1 - \theta$  (гель). При этом очевидно, что по мере нарастания интенсивности механического поля в ходе деформирования (рост  $\sigma$  с увеличением  $\lambda$ ) может (и даже должна) происходить “перекачка” геля в золь (рост  $\theta$ ).

Упругие свойства геля описываются потенциалами упругости, простейший из которых  $\sigma_y = vRT(\lambda - \lambda^{-2})$ . Вязкое сопротивление золя в простейшем случае можно описать ньютоновским соотношением  $\sigma_v = \eta\dot{\epsilon}/\lambda$ . Тогда в самом грубом приближении

$$\sigma = (1 - \theta)vRT(\lambda - \lambda^{-2}) + \theta\eta\dot{\epsilon}/\lambda, \quad (1)$$

где  $v$  – объемная концентрация узлов сетки,  $\eta$  – вязкость. Расчеты, проведенные сопоставлением выражения (1) с полученными нами экспериментальными значениями  $\sigma_y(\lambda)$  и  $\sigma_v(\lambda, \dot{\epsilon})$ , приведены на рис. 4 и 5. Видно, что величина  $(1 - \theta)v$  по ходу деформирования ведет себя по-разному в случае менее и более густых сеток (содержание акриламида 28.5 и 39.2 мол. % соответственно). В более густых происходит, по-видимому, разрушение геля путем отщепления цепей сначала коротких, а потом все более и более длинных (из-за того, что  $\sigma$  велико уже при малых  $\lambda$ ) с соответствующим уменьшением  $(1 - \theta)$ . В менее густых сетках наблюдается стадия деформирования, на которой происходят нетривиальные изменения:  $(1 - \theta)v$  увеличивается. Поскольку с ростом  $\sigma$  величина  $(1 - \theta)$  может только падать, рост  $(1 - \theta)v$  возможен только при очень сильной компенсации увеличением  $v$ . Такое увеличение может быть связано с так называемым ориентационным упрочнением – расправлением межузловых цепей с образованием новых сильных центров ММВ.

Величина  $\theta\eta$ , как видно из рис. 4 и 5, достаточно монотонно возрастает в обоих случаях. Этот рост обусловлен как увеличением  $\theta$  за счет “перекачки” цепей из геля в золь, так и повышением самой вязкости  $\eta$  из-за вовлечения в золь все более и более высокомолекулярных фракций. Следует отметить, что данный вывод справедлив независимо от правомерности аппроксимирования величины  $\sigma_v$  ньютоновским соотношением, так как в любом случае  $\sigma_v$  является однозначной функцией  $\dot{\epsilon}$ , поэтому при  $\dot{\epsilon} = \text{const}$  величина  $\sigma_v$  также должна быть постоянной в установившемся режиме течения (т.е. начиная с  $t \geq t_i$ ). Поскольку в эксперименте величина  $\sigma_v$  возрастает, а не остается постоянной, неизбежен вывод об увеличении  $\theta\eta$ .

Следующим логическим шагом на пути подтверждения реальности рассмотренной выше “нестатистической” модели физической сетки было исследование сополимера с адекватным содержанием потенциальных носителей сильных узлов (звеньев акриламида), но с меньшей ММ ( $M_n = 8 \times 10^4 \pm 10^4$  при  $M_w/M_n = 2.5 \pm 0.5$ ). Из данных, приведенных на рис. 6, для сополимеров, адекватных по составу (39.2 мол. % акриламидных звеньев), видно, что с уменьшением  $M_n$  от  $\sim 12 \times 10^4$  до  $\sim 8 \times 10^4$  наблюдается достаточно сильное падение как суммарного (полного) сопротивления деформированию  $\sigma = \sigma_y + \sigma_v$ , так и составляющих  $\sigma_y$  и  $\sigma_v$ . В рамках тривиального статистического рассмотрения такой эффект должен бы отсутствовать. Действительно, влияние  $M_n$  на  $\sigma$  в статистической сетке может проявляться лишь как вклад дефектов типа свободных концов, пропорциональный объемной доле свободных (концевых) цепей. Очевидно, что в случае очень густых сеток (39.2 мол. % акриламидных звеньев соответствует среднему межузловому промежутку меньше, чем 2 НА-звена) этот вклад

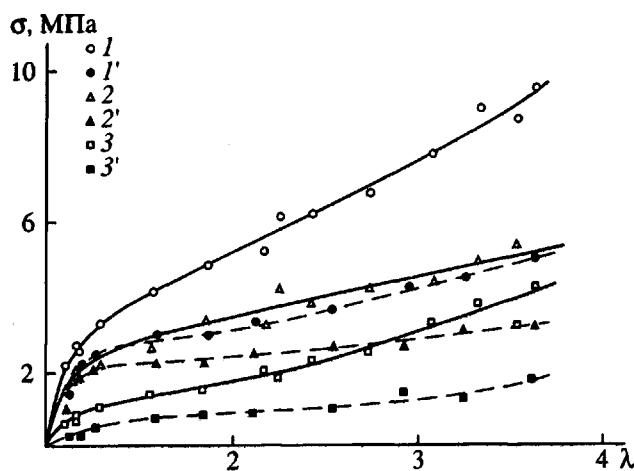


Рис. 6. Зависимость полного сопротивления деформированию  $\sigma$  ( $1, 1'$ ), его вязкой ( $2, 2'$ ) и упругой ( $3, 3'$ ) составляющих от кратности растяжения  $\lambda$  при скорости растяжения  $\varepsilon = 20$  мм/мин для сополимеров НА-акриламид с содержанием акриламида 39.2 мол. %,  $M_w/M_n = 2.5 \pm 0.5$  с  $M_n = 12 \times 10^4 \pm 10^4$  ( $1 - 3$ ) и  $M_n = 8 \times 10^4 \pm 10^4$  ( $1' - 3'$ ).

не превышает 3% (2 концевых цепи по ~2 звена каждая на 200 - 300-звенную макромолекулу) и величина  $\sigma$ , таким образом, должна практически совпадать для обоих сополимеров:  $M_n \approx 8 \times 10^4$  и  $M_n \approx 12 \times 10^4$ . При "нестатистическом" подходе, в рамках гель-золь-модели с прочностью связи цепей в геле, убывающей с уменьшением их длины, результат, показанный на рис. 6, представляется вполне закономерным: в сополимере с меньшей величиной  $M_n$  меньше цепей, прочно связанных в единую сетку (гель), и соответственно меньше величина сопротивления деформированию  $\sigma$ .

В заключение следует отметить, что эффект возрастания прочности связей цепей в геле с рос-

том их длины возникает, по-видимому, лишь в достаточно густых физических сетках, когда центры ММВ располагаются вдоль цепей на расстояниях, меньших кинетического сегмента, и поэтому сильно кооперированы. Соответственно сфера применимости предложенной гель-золь-модели ограничивается областью густых физических сеток.

Авторы выражают благодарность Л.И. Махониной за синтез и предоставление охарактеризованных образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев Н.А., Березин М.П., Грачев В.П., Дракин Н.В., Дубовицкий Ф.И., Королев Г.В., Махонина Л.И., Смирнов Б.Р. А. с. 732285 СССР // Б. И. 1980. № 17; Афанасьев Н.А., Батурина А.А., Березин М.П., Грачев В.П., Дракин Н.В., Дубовицкий Ф.И., Копылов Е.П., Королев Г.В., Космодемьянский Л.В., Крейцберг Г.Н., Махонина Л.И., Смирнов Б.Р., Цайлингольд В.Л., Коршунов М.А., Кузовлева Р.Г. А. с. 833995 СССР // Б. И. 1981. № 20.
2. Соловьев М.Е., Раухваргер А.Б., Махонина Л.И., Королев Г.В., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 485.
3. Привалов А.Л., Иржак В.И., Королев Г.В., Махонина Л.И., Басаев А.Р., Раухваргер А.Б., Соловьев М.Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 127.
4. Соловьев М.Е., Басаев А.Р., Привалов А.Н., Королев Г.В., Махонина Л.И., Буданов Н.А., Шапиро Ю.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 938.
5. Grosh K., Harwood J.A., Payne A.R. // Nature. 1966. V. 212. № 5061. P. 497.
6. Смолин А.Н., Рождественская В.А. Практические работы по органической и биологической химии. 3-е изд. М.: Просвещение, 1965. С. 150.
7. Ol'gov Yu.A., Irzhak V.I., Baturin S.M. // 33<sup>rd</sup> IUPAC Intern. Symp. on Macromolecules. Book of Abstracts. Montreal, Session 2.1.7.

## Transformations in Intermolecular Interactions Occurring in the Course of Deformation of Elastomers (On the Example of Nonylacrylate Copolymers)

G. V. Korolev and M. L. Bubnova

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

**Abstract** – Model elastomers (nonylacrylate copolymers) with either varied density of physical cross-links and similar chemical nature of backbone chains and molecular mass characteristics or, alternatively, with fixed density of cross-links and varied  $M_n$  were synthesized. The behavior of the model polymers was studied in the course of uniaxial tension with constant strain rate (within 20 - 340 mm/min) or under strain interrupted in the course of stretching to record the stress relaxation. Processing of the data obtained allowed us to discriminate between the processes with different relaxation times and to consider the elastic and viscous contributions to stress. A model of physical network is proposed, which considers the network as a sum of two components, a physical gel and sol. Mutual transformations of both components of physical network in the course of deformation are considered and mechanism of the transformations is proposed.