

Особенности структуры и свойств частосетчатых полимеров

А.А.Аскадский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135 – 5085

Обобщены данные по структуре и свойствам частых полимерных сеток, в которых расстояние между узлами сшивок составляет несколько повторяющихся звеньев или даже меньше одного звена, вплоть до сеток, построенных из одних узлов, не содержащих линейных фрагментов. Проанализированы зависимости ряда физических свойств (температуры стеклования, модуля упругости и др.) от степени сшивки, а также влияние различного рода дефектов (разветвлений, подвешенных цепей) на свойства частых сеток. Показано, что переход от редких сеток к частым сопровождается кардинальным изменением их свойств, причем эти свойства могут быть описаны количественно с учетом химического строения сетки. Проанализировано влияние химического строения узла сетки на свойства, показано, что расстояния между узлами M_c таких сеток можно оценить нетрадиционными методами. Особое внимание уделено сетчатым системам, являющимся основой для получения градиентных материалов, в которых модуль упругости, показатель преломления и другие свойства меняются в широких пределах.

Библиография — 93 ссылки.

Оглавление

I. Введение	755
II. Плотность и молярный объем	756
III. Анализ структуры частосетчатых полимеров	758
IV. Расчет температуры стеклования сетчатых полимеров	759
V. Равновесный модуль высокоэластичности сетчатых полимеров	773
VI. Разномодульные и градиентные полимеры на основе частых сеток	777
VII. Оптическая чувствительность частосетчатых полимеров	781
VIII. Анализ структуры сетчатых полимеров (на примере отвержденных феноло-формальдегидных смол)	783
IX. Заключение	785

I. Введение

Задачей данной работы является анализ влияния структуры частосетчатых полимеров на их физические свойства. Понятие структура сетки включает в себя как химическое строение узлов и межузловых фрагментов, так и наличие разветвлений, изолированных петель и других дефектов, всегда присутствующих в сетке. Решение этой задачи предполагается осуществить на основе подхода, развиваемого автором (совместно с Ю.И.Матвеевым) на протяжении многих лет, позволяющего учитывать влияние энергии межмолекулярных и химических связей на свойства полимеров. Согласно этому подходу, повторяющееся звено полимера или повторяющийся фрагмент сетки представляется в виде набора ангармонических осцилляторов, обладающих различными типами межмолекулярных (дисперсионное, диполь-дипольное и водородное), а также химических взаимодействий. Температура потери устойчивости набора осцилляторов

характеризует начало таких процессов, как стеклование или плавление, если используется энергия межмолекулярного взаимодействия, или начало интенсивной термической деструкции, если используется энергия химических связей. Для расчета свойств полимеров нужно знать только их химическое строение. Всякое изменение топологии сетки связано с изменением химического строения, что и отражается на свойствах.^{1–4}

Для расчета свойств полимеров часто используют чисто эмпирический подход Ван Кревелена, основанный на групповых вкладах в то или иное свойство. По сравнению с подходом, используемым в данной работе, подход Ван Кревелена имеет ряд ограничений и некоторое преимущество. К ограничениям следует отнести следующее: 1) если вклад какой-либо группы отсутствует, то свойства полимера, содержащего эту группу, не могут быть рассчитаны; 2) применимость подхода только для линейных полимеров: упоминание о сетках отсутствует даже в третьем издании книги D.W.Van Krevelen. *Properties of Polymers. Third edition.* Elsevier, Amsterdam, 1990; 3) групповые вклады в свойства не несут никакого физического смысла. Преимуществом подхода Ван Кревелена является простота расчетов.

В данном обзоре проанализированы полученные к настоящему времени результаты работ, посвященных изучению влияния перечисленных выше структурных особенностей сетки на свойства полимеров. При работе над обзором автор использовал не только литературные данные, но и проделал многочисленные дополнительные расчеты свойств частосетчатых полимеров. Это было связано с попыткой

А.А.Аскадский. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полимерных материалов ИНЭОС РАН.
Телефон: (095)135 – 9398, e-mail: andrey@ineos.ac.ru
Область научных интересов: механические релаксационные свойства теплостойких полимеров, синтез и исследование проводящих полимеров, изучение структуры и свойств частых полимерных сеток, получение градиентных полимерных материалов.

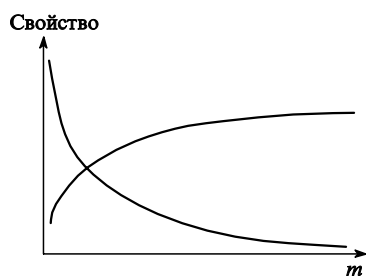


Рис. 1. Примеры зависимостей, иллюстрирующих резкое изменение свойств от числа повторяющихся звеньев (m) между соседними узлами сетки.

ответить на вопросы, наиболее часто возникающие у специалистов и касающиеся влияния частоты сшивки, топологии сетки, химического строения сшивающего агента (т.е. химического строения узлов), «подвешенных» цепей, разветвлений, петель и других особенностей структуры на свойства.

Прежде чем приступить к рассмотрению особенностей структуры и свойств частосетчатых полимеров, необходимо определить такие понятия как узел, частая и редкая сетки. *Узлом сетки является группа атомов, содержащая атом, от которого происходит разветвление цепей, и соседние, химически связанные с ним атомы со своими ближайшими заместителями.*^{5,6} Уменьшение числа повторяющихся звеньев между узлами сшивки, если таких звеньев было несколько десятков единиц, незначительно влияет на изменение температуры стеклования, молярный объем, показатель преломления и некоторые другие характеристики. Однако, когда повторяющихся звеньев между узлами сшивки очень мало (несколько единиц), уменьшение их числа приводит к резкому изменению свойств (рис. 1). Особенно это касается случая, когда между узлами сшивки не остается ни одного «нормального» звена полимера. Такие системы являются наиболее частосетчатыми, примерами могут служить отвержденные эпоксидные смолы, феноло-формальдегидные смолы, графит, алмаз и ряд других соединений.

В работе¹ свойства частосетчатых полимеров подробно проанализированы на примере трех- и четырехфункциональных гипотетических полиэтиленовых сеток, сеток на основе сополимеров стирола и дивинилбензола и др. Резкое изменение свойств всех рассмотренных полимеров происходило, когда количество повторяющихся звеньев в межузловых линейных фрагментах уменьшалось до 4–5. Именно такие сетки мы будем называть частыми. Кардинальные изменения как в структуре, так и в свойствах частых сеток происходят, если сетка практически состоит из одних узлов.

II. Плотность и молярный объем

Понятие «повторяющийся фрагмент сетки» иллюстрирует рис. 2, на котором схематически изображены трех- и четырехфункциональные сетки. Функциональность сетки характеризуется числом цепей, выходящих из одного узла. Молекулярная масса M_f повторяющегося фрагмента трехфункциональной сетки (см. рис. 2,а) определяется из соотношения

$$M_f = M_{c-1} + 1.5M_0m, \quad (1)$$

где M_{c-1} — молекулярная масса узла; M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена линейных фрагментов, соединяющих узлы; m — среднее число повторяющихся звеньев в линейных межузловых фрагментах.

Ван-дер-ваальсов объем повторяющегося фрагмента сетки находится из соотношения

$$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_f = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1} + 1.5\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0 m, \quad (2)$$

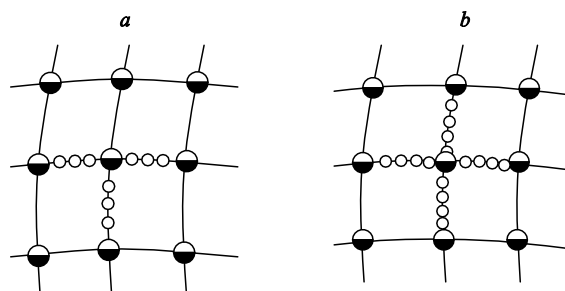


Рис. 2. Трех- (а) и четырехфункциональные (б) сетки с одинаковым химическим строением межузловых фрагментов.

где $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1}$ и $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0$ — ван-дер-ваальсовы объемы узла сетки и повторяющегося звена линейных межузловых фрагментов соответственно.

Соотношения для расчета плотности (ρ_c) и молярного объема (V_c) сетчатого полимера имеют вид

$$\rho_c = \frac{M_f k}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i\right)_f} \quad \text{и} \quad V_c = \frac{N_A \left(\sum_i \Delta V_i\right)_f}{k},$$

где N_A — число Авогадро, k — средняя величина коэффициента молекулярной упаковки.[†]

В работах^{3,7} приведены значения ван-дер-ваальсовых объемов для углерода, кислорода, серы, азота и иных атомов, химически связанных с другими атомами. Имея эти данные, легко подсчитать ван-дер-ваальсов объем повторяющихся фрагментов сеток разной химической природы (табл. 1).

Исследования объемных свойств сетчатых полимеров показали, что среднее значение коэффициента молекулярной упаковки при комнатной температуре k_{25} составляет ~ 0.7 , что несколько выше такого же коэффициента для линейных полимеров (0.681).

Соотношения (1) и (2) справедливы для случая достаточно редких полимерных сеток, в которых число повторяющихся звеньев в линейных межузловых фрагментах превышает 10. Для частосетчатых полимеров справедливы соотношения

$$M_f = M_{c-1} + 3M_0^* + 1.5(m-2)M_0$$

и

$$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_f = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1} + 3\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0^* + 1.5(m-2)\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0, \quad (3)$$

где M_0^* и $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0^*$ — молекулярная масса и ван-дер-ваальсов объем для повторяющихся звеньев линейных цепей, которые непосредственно примыкают к узлу и имеют иное химическое строение по сравнению с «нормальными» звеньями.

Для четырехфункциональных редких сеток (см. рис. 2,б) имеем

$$M_f = M_{c-1} + 2M_0m \quad \text{и}$$

$$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_f = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1} + 2\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0 m.$$

[†] Напомним, что коэффициент молекулярной упаковки представляет собой отношение молярного ван-дер-ваальсова объема тела к его молярному объему.²

Таблица 1. Параметры сеток различной структуры.

Структура сетки	$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1}, \text{Å}^3$	$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_l, \text{Å}^3$	$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_f, \text{Å}^3$	$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_l, \text{Å}^3 \cdot \text{K}^{-1}$	$\left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)_{c-1}, \text{Å}^3 \cdot \text{K}^{-1}$
1	73.4	17.1m – 34.2	5.0 + 34.2m	160.4m – 320.8	102.9
2	39.2	0	39.2	0	54.3
3	5.0	0	5.0	0	5.7
4	62.3	17.1m – 34.2	11.0 + 25.6m	119.9m – 239.8	87.9
5	34.6	0	34.6	0	46.8
6	11.0	0	11.0	0	14.96
7	48.3	152.3m + 252.3	300.6 + 152.3m	519.3 + 490.6m + 175.6	66.1
8	53.3	109.7m – 17.1 + 29.4	109.7m + 64.6	294.0m – 80.2 + 67.6	72.9
9	36.2	29.4	65.6	67.6	48.6
10	35.2	29.4	65.6	67.6	47.4
11	17.1	92.6	109.7	213.8	24.3
12	0	109.7	109.7	294	0
13	198.0	41.8 + 108.1n	239.8 + 108.1n	176.0 + 721.5n	252.3
15	73.4	17.1m – 34.2	11.1 + 34.2m	160.4m – 336.2	102.9
16	0	96.8	96.8	255.8	0
17	62.7	208.8	146.1	401.0	69.9
18a	92.2	0	92.2	0	136.9
18b	111.1	0	111.1	0	172.8
18c	92.2	18.9n – 18.9	73.3 + 18.9n	141.7n – 283.5	172.8
18d	0	81.5	81.5	400.7	0
19	35.0	339.7 + 72.1m	714.4 + 144.2m	2120.6 + 481m	47.6
20a	47.1	54.0	101.1	71.6	21.5
20b	0	123.05	123.05	505.5 – 263.2	0
20c	0	99.05	99.05	331.9 – 123.6	0
20d	47.15	44.1	91.25	120.7	56.5
20e	0	123.05	123.05	505.4 – 94.8	0

Примечания. 1. Параметры приведены с указанием всех составляющих. 2. Структуры сеток 1–13 и 15–20e — см. текст. 3. Приняты следующие обозначения буквенных индексов: c-1 — узел сетки, l — линейный фрагмент, f — повторяющийся фрагмент.

Для частых сеток

$$M_f = M_{c-1} + 4M_0^* + 2(m-2)M_0$$

и

$$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_f = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1} + 4\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0^* + 2(m-2)\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0. \quad (4)$$

В работах ^{7,8} найдено, что для линейных систем коэффициент молекулярной упаковки вблизи абсолютного нуля k_0 примерно одинаков для всех полимеров (независимо от их химического строения) и составляет ~ 0.731 .

При температуре стеклования T_g , разной для каждого полимера, коэффициент молекулярной упаковки также является практически постоянным и оценивается величиной $k_g \simeq 0.667$. Для частосетчатых полимеров $k_g \approx 0.681$ (см.⁴).

Поскольку молярный объем полимера при его температуре стеклования равен

$$V_g = V_0(1 + \alpha T_g),$$

где V_0 — молярный объем вблизи абсолютного нуля, α — термический коэффициент объемного расширения, а

$$V_g = \frac{N_A \left(\sum_i \Delta V_i\right)}{k_g} \quad \text{и} \quad V_0 = \frac{N_A \left(\sum_i \Delta V_i\right)}{k_0},$$

то

$$\frac{k_0}{k_g} = 1 + \alpha T_g \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{k_0/k_g - 1}{T_g}.$$

Коэффициент объемного расширения в высокоэластическом состоянии α_L можно приближенно рассчитать на основе константы φ_f , входящей в уравнение Симхи–Бойера; для отвержденных смол, как показали эксперименты, значение этой константы составляет 0.106, т.е.

$$\varphi_f = (\alpha_L - \alpha)T_g = 0.106.$$

Отсюда

$$\alpha_L = \frac{0.106 + \alpha T_g}{T_g}.$$

Коэффициент молекулярной упаковки при 293 К и плотность при той же температуре могут быть рассчитаны по соотношениям

$$k_{293} = \frac{k_0}{1 + \alpha 293} \quad \text{и} \quad \rho_{293} = \frac{k_{293} M_f}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i\right)_f} = \frac{1}{V_{u293}},$$

где $k_0 = 0.731$, V_{u293} — удельный объем сетки при 293 К.

Расчетные и экспериментальные зависимости ρ_{293} от M_f для ряда оксидных смол на основе бисфенола А, азелаиновой и олеиновой кислот (последние добавляли в композиции для удлинения межузловых фрагментов или для введения «подвешенных» цепей) приведены на рис. 3.

Представляют интерес температурные зависимости коэффициента молекулярной упаковки k для тех же сеток (рис. 4). Эти зависимости вычисляли с использованием значений удельного объема, измеренных при разных температурах,

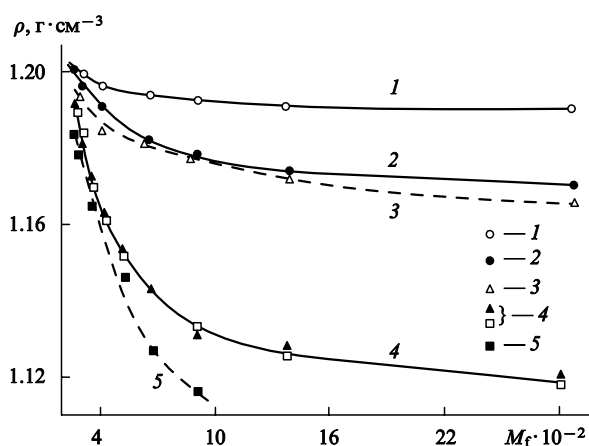


Рис. 3. Зависимости плотности от молекулярной массы повторяющегося фрагмента, полученные методом гидростатического взвешивания (1, 4), расчетом (2, 4) и по данным термодилатации (3, 5) для отвержденных эпоксидных смол, содержащих азелаиновую (1–3) и олеиновую (4, 5) кислоты.

$$k(T) = \frac{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_f}{V_u(T) M_f}$$

Пустой объем ΔV_{ev} (empty volume), представляющий разность между объемом тела при данной температуре и его ван-дер-ваальсовым объемом, вычисляется следующим образом:

$$\Delta V_{ev}(T) = V(T) - N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_f$$

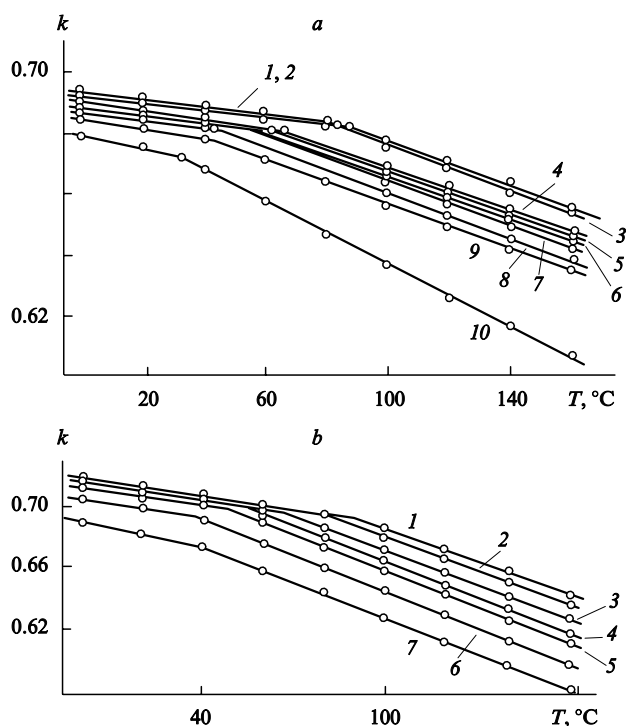


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента молекулярной упаковки для отвержденных эпоксидных смол, содержащих азелаиновую (а) и олеиновую (б) кислоты; отвердитель — изометилтетрагидрофталевый ангидрид.

Содержание азелаиновой кислоты, мол. доля: 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5, 6 — 0.6, 7 — 0.7, 8 — 0.8, 9 — 0.9, 10 — 1.0; содержание олеиновой кислоты, мол. доля: 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5, 6 — 0.6, 7 — 0.7, 8 — 0.8, 9 — 0.9.

где $V(T)$ — молярный объем при температуре T .

При температуре стеклования T_g

$$\Delta V_{ev}(T_g) = V(T_g) - N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_f$$

а доля пустого объема равна

$$\frac{V_{ev}(T_g)}{V(T_g)} = 1 - k_g$$

где k_g — коэффициент молекулярной упаковки при температуре стеклования T_g . Для частосетчатых полимеров эта величина в первом приближении постоянна и равна 0.322.

III. Анализ структуры частосетчатых полимеров

Анализ структуры частосетчатых полимеров затруднен тем, что исходные олигомеры (например, эпоксидные), как правило, являются полидисперсными, содержат различные примеси, а также тем, что химические процессы, происходящие при отверждении, осложняются побочными реакциями. Поэтому при исследовании следует отдать предпочтение прямым спектроскопическим методам, однако и косвенные методы могут быть полезны.

Анализ структур сетчатых полимеров проводят как химическими, так и физическими методами. Среди чисто химических отметим метод, основанный на расщеплении полимерных цепей с помощью однозначно протекающих реакций.⁹ По составу образующихся продуктов можно судить о структуре сетки. Другой химический метод заключается во введении в полимерную матрицу стабильных азотнокислых радикалов, молекулярная подвижность которых оценивается по спектрам ЭПР.¹⁰ Метод ИК-спектроскопии также используется для анализа строения частых сеток.

В работе¹¹ этим методом изучена реакция отверждения диглицидилового эфира бисфенола А *m*-фенилендиамином. Степень отверждения по эпоксидным группам оценивается по убыли полосы поглощения при 914 см⁻¹. При избытке эпоксидных групп по сравнению с аминогруппами на глубоких стадиях отверждения преобладает взаимодействие эпоксидных и гидроксильных групп. Структура сеток устанавливается также методом ЯМР-спектроскопии и элементным анализом. Данные методы использовались, например, авторами работы¹², изучавшими взаимодействие диглицидилового эфира бисфенола А и дифенилкарбоната в присутствии катализаторов различной природы. В реакции эпоксидной смолы и поликарбоната образуются сетчатые полимеры с максимальной температурой стеклования $T_g \approx 120^\circ\text{C}$. Взаимодействие эпоксидных смол и ароматических сложных полиэфиров рассмотрено в работах^{13–15}. Обнаружено, что эпоксидные группы со сложноэфирными группами образуют сетки, обладающие повышенной теплостойкостью.

Метод ЯМР-спектроскопии используется не только для анализа химического строения, но и для оценки топологии структуры сетки. С использованием данных по ядерной магнитной поперечной релаксации в работе¹⁶ изучен ряд эпоксидных полимеров, полученных при разном соотношении эпоксидных и аминных групп (диэпоксид частично заменяли на моноэпоксид при сохранении стехиометрического соотношения). Двухкомпонентный спектр времен поперечной релаксации, значения и характер температурного и концентрационного изменения населенностей выделенных групп протонов обуславливаются топологией сетчатой структуры.

Импульсным методом ЯМР изучены релаксационные свойства ряда модельных эпоксиполимеров на основе диглицидилового эфира резорцина с различными концентрацией сшивок, степенями разветвленности и природой узлового фрагмента. При стекловании молекулярное движение в сетчатых полимерах осуществляется сегментами по крайней

мере двух типов: узлами с примыкающими фрагментами цепей и межузловыми фрагментами.

Новые результаты по исследованию эпоксидных олигомеров и сеток на их основе методом импульсного ЯМР были получены в работах ^{17–20}. Данным методом изучены релаксационные свойства эпоксидных олигомеров.¹⁷ Кинетическая неоднородность этих веществ связана с фазовым разделением или с наличием широкого фракционного состава. Сопоставление данных, полученных методом импульсного ЯМР, и результатов вискозиметрического и диэлектрического методов свидетельствуют, что основное влияние на характер температурной зависимости релаксационных параметров оказывает свободный объем системы. Исследования методами ЯМР поперечной релаксации, дифференциальной микрокалориметрии и ИК-спектроскопии процесса структурообразования полимера на основе диглицидилового эфира бисфенола А и 1,3-бис(аминоме-тил)адамантана показали,¹⁸ что в нативных образцах имеется ансамбль медленно релаксирующих протонов с температурой стеклования, на 20 К превышающей таковую для предельно отвержденного полимера. Температура размораживания подвижности структурных элементов нативных и доотвержденных образцов полимера уменьшается при повышении температуры изотермического отверждения. В работе ²⁰ предложена модель крупномасштабного движения в частосетчатых полимерах и на ее основе объяснены экспериментальные данные, полученные при исследовании эпоксидных сеток методом импульсного ЯМР.

Наиболее распространены физические методы анализа структуры частых сеток.^{21–23} Среди этих методов — набухание, механические измерения, осмометрия, криоскопия, измерение скорости ультразвука, диэлектрические измерения и т.д. Распространение получили методы определения твердости и пенетрации, с помощью которых можно судить о степени отверждения термореактивных смол; аппаратура для таких измерений описана в работе ²⁴. Наиболее часто применяются методы динамического механического анализа.^{25,26} О степени превращения судят по изменению модуля упругости и тангенса угла механических потерь.

В статье ²⁷ описан метод оценки межузлового фрагмента M_c , основанный на измерении понижения температуры замерзания растворителя в набухшей сетке. Имеется также способ оценки степени отверждения по изменению показателя преломления,²⁸ однако этот способ пригоден на начальной стадии отверждения. Другой прием заключается в измерении линейного расширения образца и сравнении этого параметра с эталонным образцом. К этим работам тесно примыкают исследования, связанные с изучением кинетики отверждения сеток.^{29–37} И все же наиболее распространенными способами оценки величины M_c в сетках остаются методы механических измерений (равновесный модуль высокоэластичности) и сорбционные методы (равновесная степень набухания или измерения механических свойств набухших сеток). Возможен и другой способ оценки структуры частосетчатых полимеров, основанный на сравнении расчетных и экспериментальных значений температуры стеклования. Что касается равновесного модуля высокоэластичности, то для частосетчатых систем классическая теория высокоэластичности, как правило, не выполняется, и здесь нужен иной подход, который подробно описан ниже.

IV. Расчет температуры стеклования сетчатых полимеров

Температура стеклования, как и многие другие свойства сетчатых систем, зависит от числа повторяющихся звеньев между узлами сшивки m (см. рис. 1). Если сетка является редкой, то ее температура стеклования слабо зависит от m , но когда число повторяющихся звеньев цепей между соседними узлами существенно уменьшается, температура стеклования

начинает резко возрастать до очень высоких значений. Результаты экспериментов и расчеты показывают, что начало резкого возрастания температуры стеклования наблюдается, когда число звеньев в линейных фрагментах, соединяющих узлы, становится меньше 4–5. Именно при таком значении m , как отмечалось выше, можно говорить о переходе от редких сеток к частым.

Рассмотрим два крайних варианта.

1. Сетка является чрезвычайно редкой, $m \rightarrow \infty$. В этом случае свойства сеток практически не отличаются от свойств линейного полимера того же химического строения. Температура стеклования может быть рассчитана по уравнению ^{7,8}

$$T_g = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j}, \quad (5)$$

где a_i и b_j — параметры, учитывающие соответственно энергию слабого дисперсионного взаимодействия, усредненную для каждого атома, и энергию сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольные взаимодействия различных типов и водородные связи).

2. Сетка является исключительно частой и состоит из одних узлов. В этом случае размягчение сетки может произойти при нагревании только за счет ее термического распада по химическим связям в узлах. Температура размягчения (точнее температура начала интенсивной термической деструкции) такой сетки может быть рассчитана по уравнению ³⁸

$$T_d = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1}}{\sum_i K_i \Delta V_i}, \quad (5a)$$

где K_i — параметр, зависящий от энергии химических связей

$$K_i = \frac{63}{2} \frac{R}{(ad_0E)_i},$$

R — универсальная газовая постоянная, a , d_0 и E — параметры потенциала Морзе

$$\phi(d) = E \{(\exp[-a(d-d_0)] - 1)^2 - 1\},$$

где d — расстояние между химически связанными атомами, d_0 — равновесное расстояние, E — энергия диссоциации связи.

Подробно с расчетами температур стеклования линейных и температур размягчения частосетчатых полимеров можно познакомиться в работах ^{3,7,8}.

Реально имеющиеся сетки в большинстве случаев отвечают промежуточному варианту, поскольку содержат достаточно протяженные, но конечные линейные фрагменты между узлами. Обобщение уравнений (5) и (5a) с учетом влияния как линейных фрагментов, так и узлов сетки на температуру стеклования, привело к следующему соотношению:^{5,6}

$$T_g = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_f}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_1 + \left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)_{c-1}}, \quad (6)$$

где в знаменателе сумма наборов инкрементов для линейных цепей, входящих в повторяющийся фрагмент (нижний индекс 1), и для узла сетки (нижний индекс c-1).

Это уравнение применимо как для чрезвычайно редких и наиболее частых сеток, так и для сеток с промежуточным строением. Действительно, если сетка состоит практически только из линейных фрагментов, влиянием узлов можно пренебречь и уравнение (6) перейдет в уравнение (5). Напротив, если сетка состоит из одних узлов, то уравнение (6)

переходит в (5а). В промежуточных случаях «действуют» оба слагаемых, находящихся в знаменателе уравнения (6).

Рассмотрим два важных методических вопроса. Первый связан с оценкой ван-дер-ваальсова объема повторяющегося фрагмента сетки. Для рассмотренных выше сеток с четырехфункциональными узлами (см. рис. 2) расчет ван-дер-ваальсова объема повторяющегося фрагмента проводится соответственно по уравнениям (3) и (4).

Еще один тип сетки изображен на рис. 5. В такой сетке сшиваемые цепи и сшивающие мостики имеют различную химическую природу. Формула для расчета ван-дер-ваальсового объема повторяющегося фрагмента сетки имеет вид

$$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_f = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{1,1} (m_1 - 2) + 2 \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{1,1}^* + \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{1,2} \frac{m_2 - 2}{2} + \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{1,2}^* + \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1},$$

где $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{1,1}$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося

звена линейных фрагментов сшиваемых цепей, причем m_1 — среднее количество таких звеньев, заключенных между

узлами сетки; $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{1,1}^*$ — то же для звена, непосредственно примыкающего к узлу (имеющего другое химическое

строение по сравнению с «нормальными» звеньями);

$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{1,2}$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося

звена линейного фрагмента сшивающих мостиков, причем

m_2 — количество таких звеньев; $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{1,2}^*$ — то же для

звена, непосредственно примыкающего к узлу.

Теперь еще раз остановимся на понятии «узел сетки». Чтобы сформулировать это понятие, в работе⁵ была проведена «калибровка» уравнения (6) на основе экспериментальных данных по температурам стеклования для многочисленных и хорошо охарактеризованных сетчатых систем. В результате оказалось, что для наилучшего согласия расчетных и экспериментальных данных необходимо принять определение узла, приведенное нами во Введении.

Оценить молекулярную массу усредненного межузлового фрагмента можно на основе химического строения сетки и экспериментально найденной температуры стеклования. Для этого в уравнение (6) нужно подставить экспериментальную величину T_g и решить его относительно m . Проведем этот анализ в общем виде для различных типов сеток.

Сначала рассмотрим сетку, изображенную на рис. 2,б; из каждого узла этой сетки выходят четыре цепи, все межузло-

вые фрагменты имеют одинаковое химическое строение повторяющегося звена. Для повторяющегося фрагмента сетки на основании соотношения (3) и уравнения (6) можно записать

$$T_g = \left[2(m-2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + 4 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1^* + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} \right] / \left[2(m-2) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1 + 4 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1^* + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_{c-1} \right], \quad (7)$$

где первое слагаемое в знаменателе — набор инкрементов для повторяющегося звена линейных межузловых цепей; второе — то же для крайних звеньев, непосредственно присоединенных к узлам; третье — набор инкрементов для узла сетки.

Молекулярную массу линейных цепей между узлами M_c можно определить по формуле

$$M_c = (m-2)M_0 + 2M_0^* + \frac{1}{2}M_{c-1}, \quad (8)$$

где M_0 — молекулярная масса «нормального» звена, M_0^* — молекулярная масса звена, непосредственно примыкающего к узлу, M_{c-1} — молекулярная масса узла.

Введем следующие обозначения:

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 = A, \quad 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \frac{1}{2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} = B,$$

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1 = C,$$

$$2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1^* + \frac{1}{2} \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right) = D.$$

Тогда соотношения (7) и (8) после некоторых преобразований соответственно принимают вид

$$m-2 = \frac{B - T_g D}{T_g C - A}, \quad M_c = \frac{B - T_g D}{T_g C - A} M_0 + 2M_0^* + \frac{1}{2} M_{c-1}.$$

Теперь проанализируем сетку с трехфункциональными узлами, у которой химическое строение звеньев цепей, выходящих из узла, одинаковое (см. рис. 2,а). Для повторяющегося фрагмента такой сетки можно записать

$$T_g = \left[(m-2) \frac{3}{2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + 3 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1^* + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} \right] / \left[(m-2) \frac{3}{2} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right) + 3 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1^* + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_{c-1} \right]. \quad (9)$$

С учетом введенных обозначений имеем

$$m-2 = \frac{2}{3} \frac{B_1 - T_g D_1}{T_g C - A},$$

где

$$B_1 = 3 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1^* + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1},$$

$$D_1 = 3 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1^* + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_{c-1}.$$

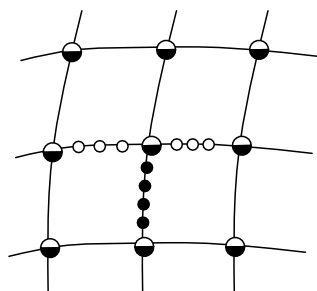


Рис. 5. Сетка, построенная из линейных цепей одной химической природы и сшивающихся мостиков другой химической природы, с трехфункциональным узлом.

Отсюда

$$M_c = (m-2)M_0 + 2M_0^* + \frac{2}{3}M_{c-1} = \\ = \frac{2}{3} \frac{B_1 - T_g D_1}{T_g C - A} M_0 + 2M_0^* + \frac{2}{3} M_{c-1}.$$

Для сетки, изображенной на рис. 5, зависимость T_g от состава имеет вид

$$T_g = \left\{ (m-2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{1,1} + 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{1,1}^* + \right. \\ + \frac{2}{3} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} + \frac{m_2-2}{2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{1,2} + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{1,2}^* + \\ + \frac{1}{3} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} \left. \right\} / \left\{ (m_1-2) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{1,1} + \right. \\ + 2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{1,1}^* + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_{c-1} + \\ + \frac{m_2-2}{2} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{1,2} + \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{1,2}^* \left. \right\},$$

где m_1 и m_2 — числа «нормальных» звеньев сшиваемых цепей и сшивающих мостиков между соседними узлами соответственно; параметры, помеченные индексом *, относятся к звеньям, непосредственно примыкающим к узлам. Отношение m_1 и m_2 равно мольному отношению компонентов 1 и 2

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{q_1}{q_2},$$

где q_1 и q_2 — числа молей компонентов 1 и 2 соответственно. Подставив это соотношение в формулу (10), получим

$$m_1 - 2 = \left[B_2 - 2A_1 - A_2 - T_g(D_2 - 2C_1 - C_2) - \right. \\ - 2T_g \left(C_1 - \frac{q_1}{2q_2} C_2 \right) + 2 \left(A_1 - \frac{q_1}{2q_2} A_2 \right) \left. \right] / \\ / \left[T_g \left(C_1 + \frac{q_1}{2q_2} C_2 \right) - \left(A_1 + \frac{q_1}{2q_2} A_2 \right) \right],$$

где

$$B_2 = 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{1,1} + \frac{2}{3} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{1,2} + \\ + \frac{1}{3} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1};$$

$$A_1 = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{1,1}; \quad A_2 = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{1,2},$$

$$D_2 = 2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{1,1}^* + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_{c-1} + \\ + \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{1,2}^*;$$

$$C_1 = \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{1,1}; \quad C_2 = \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{1,2}.$$

Введем следующие обозначения:

$$B^* = B_2 - 2A_1 - A_2 + 2 \left(A_1 + \frac{q_1}{q_2} A_2 \right),$$

$$D^* = D_2 - C_2 + \frac{q_1}{q_2} C_2, \quad C^* = C_1 + \frac{q_1}{q_2} C_2; \quad A^* = C_1 + \frac{q_1}{q_2} A_2.$$

С учетом этих обозначений

$$m_1 - 2 = \frac{B^* - T_g D^*}{T_g C^* - A^*}. \quad (11)$$

Для сетки, построенной из разнородных фрагментов целесообразно определять два значения молекулярной массы цепей, заключенных между узлами: $M_{c,1}$ — молекулярная масса фрагмента цепи между узлами для сшиваемых цепей, $M_{c,2}$ — то же для сшивающих мостиков

$$M_{c,1} = (m_1 - 2)M_1 + 2M_1^* + M_{c-1,1}, \quad (12)$$

$$M_{c,2} = (m_2 - 2)M_2 + 2M_2^* + M_{c-1,2} = \quad (13)$$

$$= \left(\frac{q_1}{q_2} m_1 - 2 \right) + 2M_2^* + M_{c-1,2},$$

где $M_{c-1,1}$ — молекулярная масса части узла, принадлежащей сшиваемым цепям (см. рис. 5, черное поле на точках); $M_{c-1,2}$ — молекулярная масса части узла, принадлежащей сшивающим мостикам (см. рис. 5, белое поле на точках). Сумма $M_{c-1,1} + M_{c-1,2}$ равна молекулярной массе всего узла M_{c-1} .

С учетом формулы (11) выражения (12) и (13) приобретают вид

$$M_{c,1} = \frac{B^* - T_g D^*}{T_g C^* - A^*} M_1 + 2M_1^* + M_{c-1,1},$$

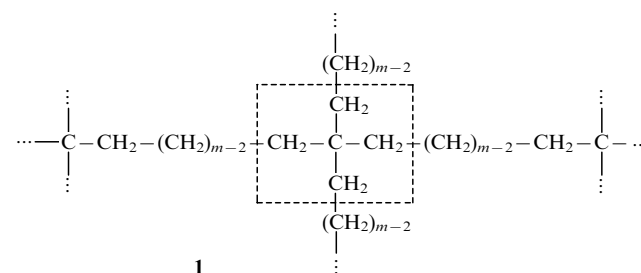
$$M_{c,2} = \frac{q_1}{q_2} M_2 \left(\frac{B^* - T_g D^*}{T_g C^* - A^*} + 1 \right) + 2(M_2^* - M_2) + M_{c-1,2}.$$

Среднее значение молекулярной массы M_a цепи между узлами сетки можно рассчитать по формуле

$$M_a = \alpha M_{c,1} + (1 - \alpha) M_{c,2},$$

где $\alpha = q_1 / (q_1 + q_2)$.

Сетки с четырехфункциональными узлами. Рассмотрим подробнее расчет T_g и M_c для трех типов сеток. В качестве простейшего примера сетки с четырехфункциональным узлом и цепями одинакового химического строения, выходящими из узла, проанализируем гипотетическую сетку на основе полиэтилена (структура 1).



Для такой сетки ван-дер-ваальсов объем повторяющегося фрагмента определится из соотношения

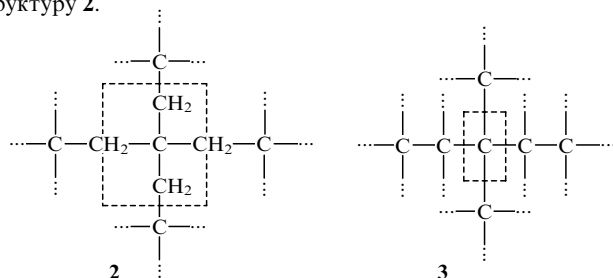
$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_f = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} + 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_0 (m-2),$$

где первое слагаемое — ван-дер-ваальсов объем узла (ограничен пунктирными линиями; второе — ван-дер-ваальсов объем —CH₂-группы. Все значения параметров сетки приведены в табл. 1. Подставив их в уравнение (7), можно найти температуру стеклования

$$T_g = \frac{34.2m + 5}{160.4m - 217.86} \cdot 10^3. \quad (14)$$

Соотношение (14) справедливо при $m \geq 2$. Зависимость T_g от m , рассчитанная по этому соотношению, представлена на рис. 6,а.

Если $m = 1$, картина изменяется. При $m = 1$ сетка имеет структуру 2.



Такая сетка состоит из одних узлов, причем каждая —CH₂-группа принадлежит двум соседним узлам. Для нее рассчитаны обсуждавшиеся выше характеристики (см. табл. 1).

Данная сетка не содержит линейных фрагментов, для нее $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right) = 0$, поэтому размягчение такой сетки может произойти только в результате термической деструкции, т.е. распада по химическим связям. Подстановка всех параметров в уравнение (7) дает

$$T_g = T_d = \frac{39.2}{54.3} 10^3 = 721 \text{ К}.$$

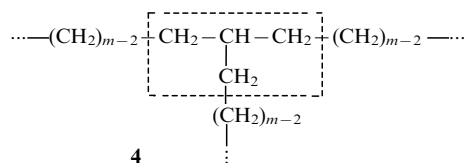
Сетка с $m = 0$ имеет структуру 3 (идеальная структура алмаза). Параметры такой сетки также приведены в табл. 1.

После подстановки численных значений в уравнение (7) имеем

$$T_g = T_d = \frac{5.0}{5.7} 10^3 = 870 \text{ К}.$$

Таким образом, расчетная температура начала термодеструкции алмаза составляет $\sim 873 \text{ К}$; известно, что алмаз полностью сгорает при нагревании до 1273 К .

Сетки с трехфункциональными узлами. Рассмотрим поведение сетки, имеющей трехфункциональный узел сшивки (обведен пунктиром).

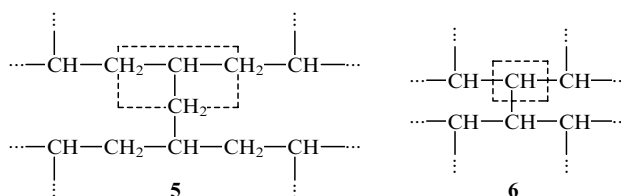


Подставив значения параметров сетки (см. табл. 1) в уравнение (6), получим

$$T_g = \frac{11 + 25.65m}{119.9m - 151.9} 10^3. \quad (15)$$

Зависимость T_g от m представлена на рис. 6,а. Видно, что T_g резко убывает с ростом m , т.е. с увеличением размера линейных межузловых фрагментов.

Формула (15) справедлива при $m \geq 2$. Если $m = 1$, имеем структуру 5.



Сетка 5 состоит только из узлов сшивки, которые и являются ее повторяющимися фрагментами (на схеме выделены пунктирными линиями).

Подставив параметры такой сетки (см. табл. 1) в уравнение (9), получим

$$T_g = T_d = \frac{34.65}{46.88} 10^3 = 740 \text{ К}.$$

При $m = 0$ имеем структуру 6, в которой разветвляющим является каждый атом углерода.

Подставив значения параметров сетки (см. табл. 1) в уравнение (9), получим

$$T_g = T_d = \frac{11.0}{14.96} 10^3 = 735 \text{ К}.$$

Рассмотрим сетку, у которой разное химическое строение сшиваемых цепей и сшивающих мостиков. В качестве при-

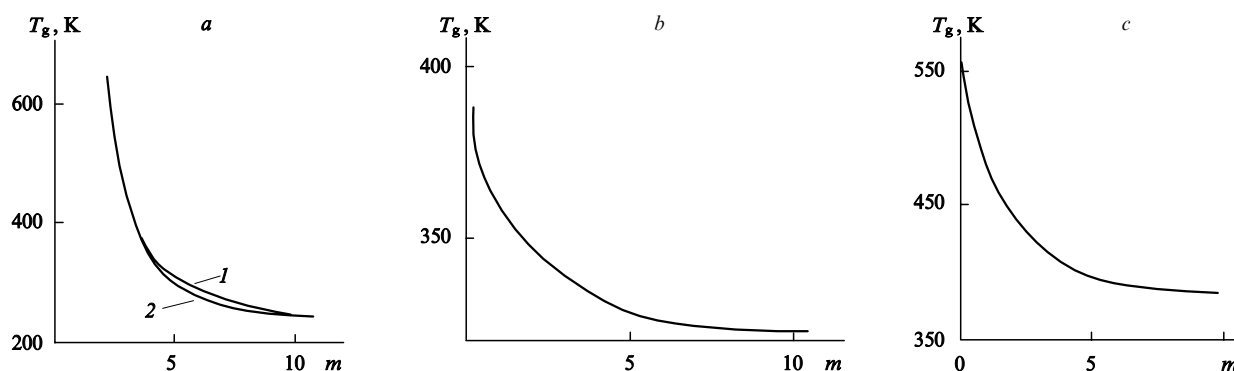
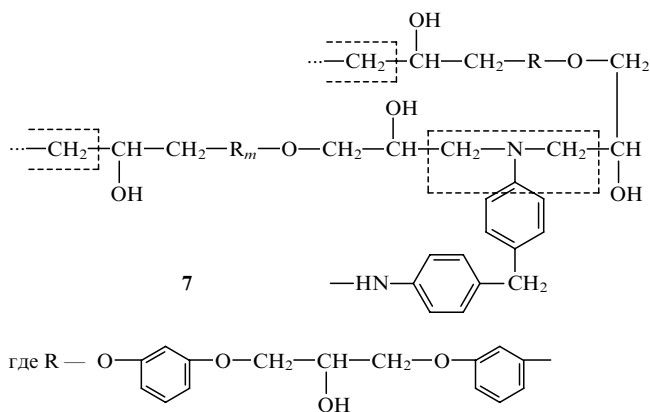


Рис. 6. Зависимость T_g от m для модельной сетки на основе полиэтилена с трех- (1) и четырехфункциональным (2) узлом (а), отвержденной эпоксидной смолы (б) и сетки на основе полистирола и дивинилбензола (с).

мера проанализируем реальную сетку **7** на основе эпоксидной смолы.⁵



Стехиометрический состав сетки: 2 моля эпоксидного олигомера на 1 моль отвердителя (диамина). Узел сетки выделен в структуре **7** пунктирными линиями.

Подставив значения параметров сетки (см. табл. 1) в уравнение (10), получим

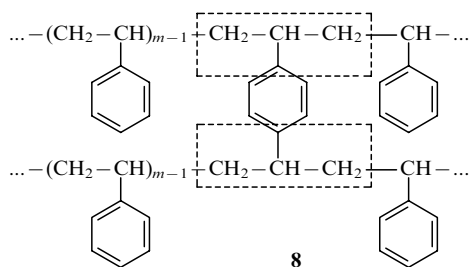
$$T_g = \frac{300.6 + 152.3m}{519.3 + 490.6m + 175.6 + 66.1} 10^3. \quad (16)$$

При $m = 0$ имеем структуру отвержденной эпоксидной смолы на основе диглицидилового эфира соответствующего бисфенола. Для такой смолы расчетное значение $T_g = 395 \text{ K}$; экспериментальное значение T_g составляет 396 K .

Зависимость T_g от m , вычисленная по формуле (16), представлена на рис. 6,б. При уменьшении линейного меж-узлового фрагмента сетки температура стеклования возрастает, особенно интенсивно, когда $m \rightarrow 0$.

1. Влияние распределения сшивок в сетке на температуру стеклования

Проанализируем влияние распределения сшивок вдоль цепей на температуру стеклования сетки. В качестве модельной выберем хорошо изученную сетку **8** на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом. Такая сетка является трехфункциональной, т.е. из каждого узла сетки (выделенного штриховыми линиями) выходят три цепи.



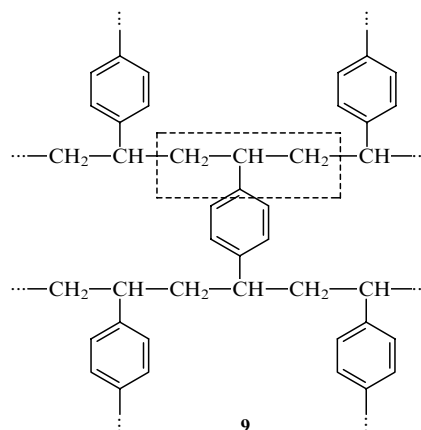
Подставив значения параметров сетки (см. табл. 1) в уравнение (10), получим

$$T_g = \frac{53.3 + 109.7m - 17.1 + 29.4}{72.9 + 294.0m - 80.2 + 67.6} 10^3 = \frac{64.6 + 109.7m}{60.3 + 294.0m} 10^3. \quad (17)$$

Формула (17) справедлива при $m \geq 1$.[‡] Зависимость T_g от m , вычисленная по формуле (17), представлена на рис. 6,с. Видно, что температура стеклования резко возрастает при

уменьшении числа звеньев полистирола между соседними сшивками, когда количество этих звеньев $(m-1) \rightarrow 0$.

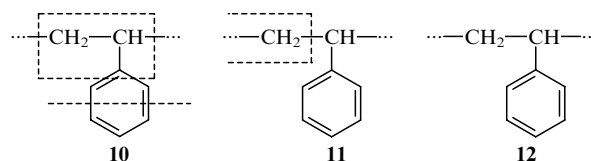
Если $m = 0$ сетка имеет 100%-ную сшивку. В структуре **9** узел такой сетки выделен штриховыми линиями.



Подставив значения параметров сетки (см. табл. 1) в уравнение (10), получим

$$T_g = \frac{36.2 + 29.4}{48.6 + 67.6} 10^3 = 656 \text{ K}.$$

Рассмотрим влияние распределения узлов вдоль цепей на температуру стеклования. Анализ проведен в терминах степени сшивки α .



Для фрагмента сетки **10** определим значения всех параметров уравнения (10) (см. табл. 1).

Необходимо учесть, что в повторяющемся звене полистирола, которое непосредственно примыкает к узлу сетки, группа $-\text{CH}_2-$ (выделена пунктиром) входит в состав узла. Параметры для этого звена приведены в табл. 1. Для «нормального» звена полистирола (**12**) параметры также представлены в табл. 1. После подсчета всех параметров уравнения (10) рассмотрим три варианта.

а. Равномерное распределение сшивок

В случае равномерного распределения сшивок уравнение (10) приобретает вид

$$T_g = \left[\alpha \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{12} \right] / \left[\alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j + \sum_i K_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j + \sum_i K_i \Delta V_i \right)_2^* + (1 - 2\alpha) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{12} \right], \quad (18)$$

где α — степень сшивки, равная $1/m$, характеризующая долю связанных фенильных групп. Подставив в уравнение (18) значения всех параметров сетки, получим

[‡] Следует заметить, если $m \rightarrow \infty$, мы получим расчетную величину T_g для линейного полистирола, равную 373 K .

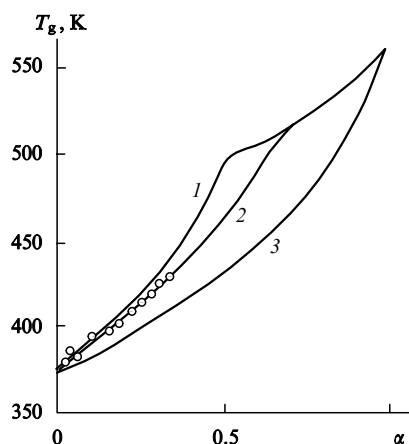


Рис. 7. Зависимость T_g от степени сшивки α для сетки на основе полистирола и дивинилбензола.

Распределение узлов сшивки: 1 — равномерное, 2 — беспорядочное, 3 — наиболее неравномерное. Точки — экспериментальные данные.

$$T_g = \frac{\alpha 65.6 + (1 - \alpha) 109.7}{\alpha 116.2 + \alpha 238.1 + (1 - 2\alpha) 294.0} 10^3. \quad (19)$$

Соотношение (19) справедливо лишь при условии $0 < \alpha \leq 0.5$. Если $\alpha \geq 0.5$, свободных звеньев полистирола не остается и формула (19) видоизменяется

$$T_g = \frac{\alpha 65.6 + (1 - \alpha) 109.7}{\alpha 116.2 + (1 - \alpha) 238.1} 10^3. \quad (20)$$

При $\alpha = 0$ получаем расчетную температуру стеклования линейного полистирола.

Зависимость T_g от степени сшивки α , определенная с помощью уравнений (19) и (20), представлена на рис. 7 (кривая 1). На зависимости можно выделить два участка — с быстрым и медленным возрастанием T_g . Это обусловлено, как следует из проведенного выше анализа, специфическим влиянием узлов сетки на T_g .

6. Случайное распределение сшивок

Функция распределения по расстояниям для случайного поля точек, лежащих на прямой, имеет вид

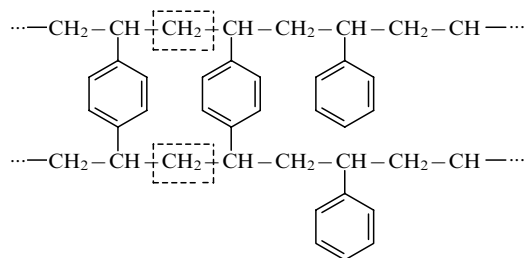
$$\bar{f}(l) = 1 - e^{-l/l_a},$$

где l — расстояние между соседними точками (в нашем случае расстояние между узлами), l_a — среднее расстояние.

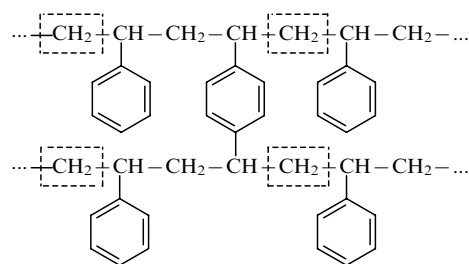
Переходя к степени полимеризации m , получаем

$$\bar{f}(m) = 1 - e^{-m/m_a}.$$

Если узлы расположены рядом друг с другом, то количество $-\text{CH}_2$ -групп, принадлежащих остаткам стирола



(отмечены пунктиром) и одновременно входящих в состав узла, будет меньше, чем в случае, когда узлы разделены линейными фрагментами.



В результате значение $\alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j + \sum_i K_i \Delta V_i \right)_2^*$

уменьшается на величину, пропорциональную количеству сшивок, расположенных рядом. Тогда на ту же величину уве-

личивается значение $(1 - \alpha) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{12}$.

Поскольку нас интересуют узлы, расположенные рядом, $\bar{f}(m)$ при $m = 1$ составляет $\bar{f}(1) = 1 - e^{-1/m}$, а учитывая, что $m_1 = 1/\alpha$, получаем

$$\bar{f}(1) = 1 - e^{-\alpha}.$$

Тогда в знаменателе соотношения (19) вместо α во втором слагаемом следует подставить $\alpha - \alpha(1 - e^{-\alpha}) = \alpha/e^\alpha$, а в третьем слагаемом — вместо $(1 - 2\alpha)$ нужно подставить $1 - 2\alpha + \alpha(1 - e^{-\alpha}) = 1 - \alpha - \alpha/e^\alpha$.

После таких подстановок получим

$$T_g = \left[\alpha \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{12} \right] / \left[\alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j + \sum_i K_i \Delta V_i \right)_1 + \frac{\alpha}{e^\alpha} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j + \sum_i K_i \Delta V_i \right)_2^* + \left(1 - \alpha - \frac{\alpha}{e^\alpha} \right) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{12} \right]. \quad (21)$$

Подставив в уравнение (21) параметры сетки 8, 10–12 (см. табл. 1), найдем

$$T_g = \frac{\alpha 65.6 + (1 - \alpha) 109.7}{\alpha 116.2 + (\alpha/e^\alpha) 238.1 + (1 - \alpha - \alpha/e^\alpha) 294.0} 10^3. \quad (22)$$

Формула (22) справедлива при условии $(\alpha + \alpha/e^\alpha) \leq 1$, что соответствует $\alpha \leq 0.66$.

Если $(\alpha + \alpha/e^\alpha) \geq 1$, свободных звеньев полистирола не остается и формула (22) переходит в соотношение (20). Зависимость T_g от α , полученная с помощью уравнений (22) и (20), представлена на рис. 7 (кривая 2).

в. Наиболее неравномерное распределение узлов

Наиболее неравномерное распределение соответствует случаю, когда большое количество узлов сшивки располагается рядом и образует значительные последовательности узлов, связанные линейными фрагментами полистирольных цепей (рис. 8). При таком расположении узлов количество звеньев полистирола, примыкающих непосредственно к узлу, мало, поэтому можно записать

$$T_g = \left[\alpha \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \alpha) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{12} \right] / \left[\alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j + \sum_i K_i \Delta V_i \right)_1 + \right. \quad (23)$$

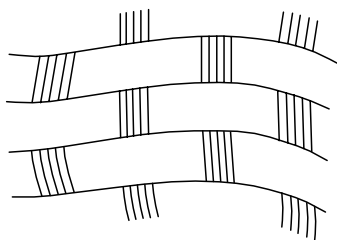


Рис. 8. Наиболее неравномерное распределение узлов.

$$+ (1 - \alpha) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{12}.$$

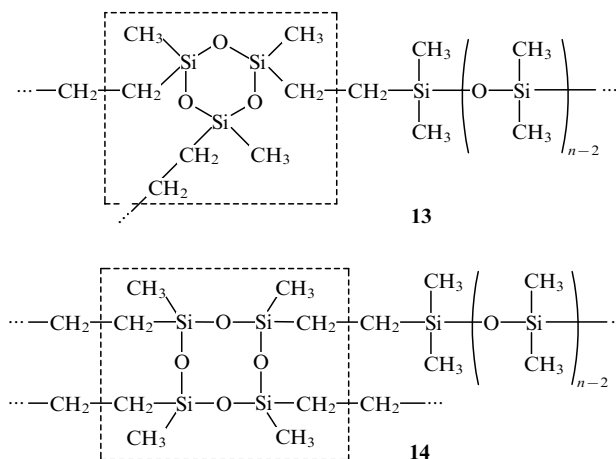
Подставив в формулу (23) все значения параметров сеток (см. табл. 1), получим

$$T_g = \frac{\alpha 65.6 + (1 - \alpha) 109.7}{\alpha 116.2 + (1 - \alpha) 294.0} 10^3. \quad (24)$$

Зависимость T_g от α , найденная с использованием соотношения (24), представлена на рис. 7 (кривая 3). На этом же рисунке приведены экспериментальные данные, полученные в работе³⁹. Экспериментальные точки хорошо «ложатся» на кривую 2; это свидетельствует о том, что узлы в реальной сетке распределены случайным образом.

2. Влияние строения узла на температуру стеклования сетки

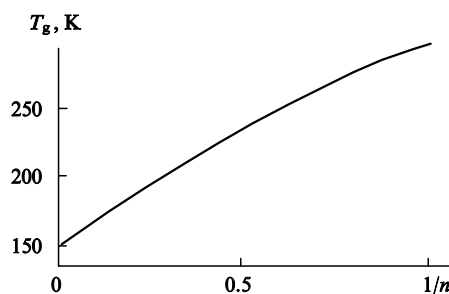
При рассмотрении вопроса о влиянии химического строения сетки на ее температуру стеклования будем анализировать сетки с одинаковым химическим строением межузловых фрагментов, но с разным строением узлов сшивки. Для такого анализа удобны полидиметилсилоксановые сетки, имеющие следующее химическое строение:⁴⁰



Синтез полимеров с частыми сетками (малые значения n) основан на применении индивидуальных соединений с точно заданной величиной n , поэтому при конверсии, близкой к 100%, величина M_c в таких сетках задана с достаточной точностью.

Все значения инкрементов, входящих в уравнение (6), приведены в табл. 1. Подстановка этих величин в уравнение (6) приводит к следующей зависимости температуры стеклования T_g сетки от степени полимеризации

$$T_g = \frac{239.8 + 108.1n}{428.3 + 721.5n} 10^3. \quad (25)$$

Рис. 9. Зависимость T_g от n для структур 13 и 14.

Графически эта зависимость представлена на рис. 9; на нее хорошо укладываются экспериментальные точки, соответствующие температурам стеклования. Для сеток с четырехфункциональными узлами (14) легко показать, что расчетная зависимость $T_g(n)$ такая же, как и соотношение (25), поскольку каждая величина в числителе и знаменателе этого соотношения умножается на одно и то же число — 4/3. Экспериментальная зависимость $T_g(n)$ для сетки 13 такая же, как и для сетки 14.

Рассмотрим влияние строения узла полидиметилсилоксановых сеток на их температуру стеклования.

Для расчета T_g сеток, содержащих различные узлы, целесообразно определить сначала величины $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{lf}$ и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{lf}$ для одного линейного фрагмента сетки, заключенного между двумя соседними узлами. Расчеты приводят к следующим значениям этих величин:

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{lf} = 72.1n - 0.5 \text{ \AA}^3,$$

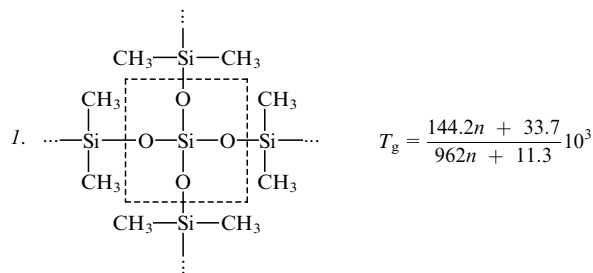
$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{lf} = (481n - 11.5) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{K}^{-1}.$$

Найденные значения $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{lf}$ и $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{lf}$

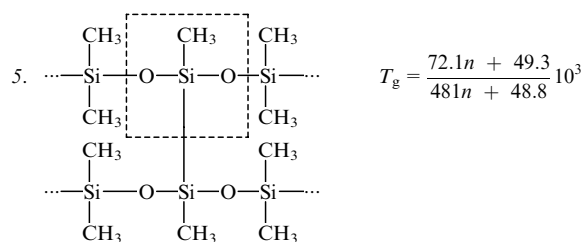
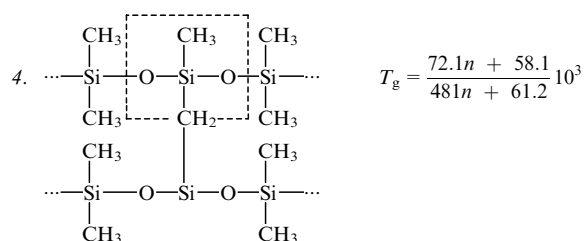
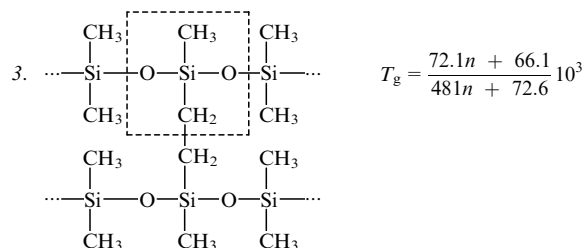
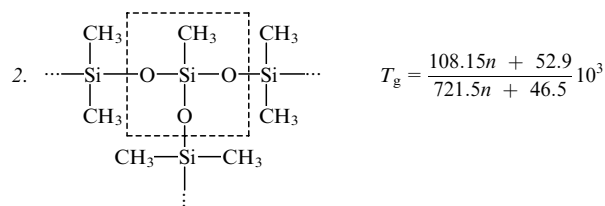
для всех рассматриваемых сеток одинаковы.

На основе уравнения (21) получены соотношения, позволяющие рассчитывать величину T_g в зависимости от числа повторяющихся звеньев n в линейных фрагментах, соединяющих узлы полидиметилсилоксановых сеток.

Зависимости $T_g(n)$ полидиметилсилоксановых сеток согласно этим соотношениям представлены на рис. 10. Видно, что строение узла оказывает существенное влияние на T_g только при $n = 1 \div 4$ ($\alpha = 1 \div 0.25$). С увеличением расстояния между узлами роль последних быстро понижается и уже при $n = 10$ температура стеклования для всех сеток приближается к T_g полидиметилсилоксана (150 K).



$$T_g = \frac{144.2n + 33.7}{962n + 11.3} 10^3$$



3. Влияние подвешенных цепей и других дефектов сетки на температуру стеклования сетчатых полимеров

Среди множества различных вариантов подвешенных цепей детально рассмотрим только два. Первый вариант является модификацией сетки **1** с поперечными мостиками, частично «разорванными» пополам.

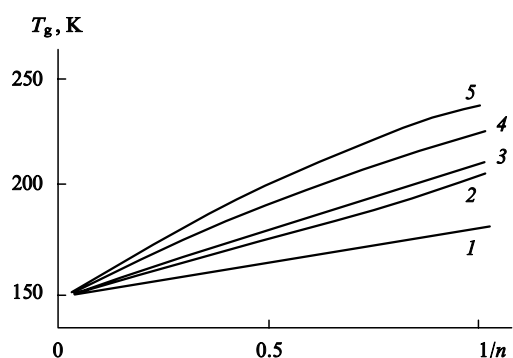
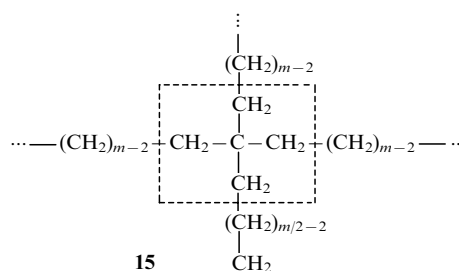


Рис. 10. Зависимости T_g сетчатых полидиметилсилоксанов от n для разных типов узлов. Обозначения узловых фрагментов 1–5 см. текст.



В этом случае узел сетки сохраняется, но он становится трехфункциональным (в данном примере, как видно из схемы, химическое строение узла также остается неизменным).

Повторяющийся фрагмент данной структуры состоит из повторяющегося фрагмента трехфункциональной сетки и подвешенной цепи. Тогда можно записать для ван-дер-ваальсова объема

$$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_f = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1} + 1.5 \left(\sum_i \Delta V_i\right)_0 (m-2) + \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{dc},$$

где первое, второе и третье слагаемые — ван-дер-ваальсовы объемы соответственно узла сетки (ограничен пунктирными линиями на схеме), — CH_2 -группы и подвешенной цепи. При этом

$$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{dc} = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_0 \left(\frac{m}{2} - 2\right) + \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{\text{CH}_3},$$

где последний член — ван-дер-ваальсов объем концевой CH_3 -группы.

Заметим, что в принципе не может быть такой ситуации, когда сетка без подвешенных цепей, и сетка, их содержащая, имеют абсолютно одинаковое химическое строение. Иными словами, появление подвешенных цепей всегда влечет за собой изменение химического строения сетки, что сказывается на температуре стеклования и других свойствах.

Подставив в уравнение (6) значения параметров структуры **15** (см. табл. 1), получим

$$T_g = \frac{\alpha(11.1 + 34.2m) + (1 - \alpha)(5.0 + 34.2)}{\alpha(160.4m - 336.2 + 102.9) + (1 - \alpha)(160.4m - 217.86)} 10^3$$

или

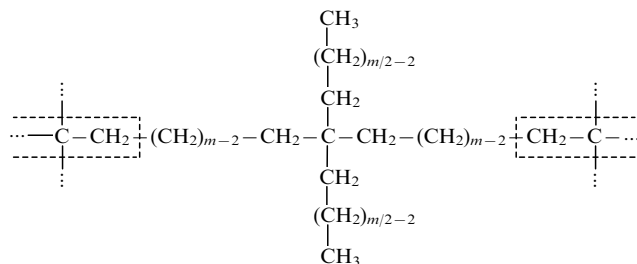
$$T_g = \frac{5.0 + 34.2m + 6.1\alpha}{160.4m - 15.44\alpha - 217.86} 10^3. \quad (26)$$

Соотношение (26) справедливо до $\alpha \leq 0.5$, так как при $m \geq 2$ разрыв каждой линейной цепи приводит к двум узлам сетки, из которых выходят подвешенные цепи.

Зависимость температуры стеклования $T_g(\alpha)$, определенная с помощью формулы (26), представлена на рис. 11,а. Видно, что T_g слабо растет с повышением α , причем при увеличении числа звеньев между сшивками m наклон этой зависимости уменьшается. На первый взгляд, может показаться, что появление дефектов сетки в виде подвешенных цепей должно приводить к снижению, а не к повышению T_g . Однако следует иметь в виду, что в данном случае появление подвешенных цепей не снижает количества узлов и даже не

изменяет их химического строения. Кроме того, появление каждого разветвления требует введения инкремента b_j , что способствует повышению T_g .

Если в результате «разрыва» цепей узел утрачивает свою первоначальную функцию, т.е. больше не является узлом сетки, температура стеклования будет, естественно, снижаться. Вариант такой сетки приведен ниже



При «разрыве» линейных фрагментов сетки образуется линейная цепь и при расчете для бывшего узла нужно использовать инкременты a_i и b_j вместо K_i , т.е.

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{c-1} = 320.9 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{ K}^{-1}.$$

С учетом этого обстоятельства, на основе уравнения (6) получаем

$$T_g = \frac{\alpha(17.2 + 34.2m) + (1 - \alpha)(5.0 + 34.2m)}{\alpha(80.2m + 160.4m) + (1 - \alpha)(160.4m - 217.86)} 10^3$$

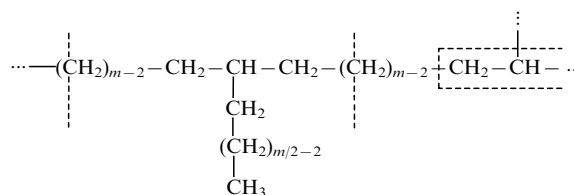
или

$$T_g = \frac{5.0 + 12.2\alpha + 34.2m}{160.4m + 298.1\alpha - 217.86} 10^3, \quad (27)$$

где α — доля бывших узлов сетки, из которых выходят две разорванные цепи.

Соотношение (27) справедливо при $\alpha \leq 0.25$. Зависимость $T_g(\alpha)$, вычисленная по соотношению (27), представлена на рис. 11, б. Видно, что с увеличением доли узлов, из которых выходят две разорванные цепи, температура стеклования быстро снижается. Это объясняется тем, что место разветвления перестает играть роль узла и линейный фрагмент, заключенный между соседними узлами, увеличивается вдвое.

Рассмотрим трехфункциональную сетку с подвешенными цепями. Схема такой гипотетической сетки на основе полиэтилена представлена ниже.



В данном случае при разрыве поперечных цепей узел, из которого выходит подвешенная цепь, перестает играть свою роль и входит в состав линейного фрагмента, имеющего разветвление.

С учетом уравнения (6) получаем

$$T_g = \frac{\alpha(25.652m + 17.1) + (1 - \alpha)(25.65m + 11)}{\alpha(24.8 + 120.3m) + (1 - \alpha)(120.3m - 152.76)} 10^3$$

или

$$T_g = \frac{6.1\alpha + 25.65m + 11.0}{177.56\alpha + 120.3m - 152.76} 10^3,$$

где α — доля структур с подвешенными цепями.

Зависимости $T_g(\alpha)$ для сетки с подвешенными цепями представлены на рис. 11, с. С ростом доли подвешенных цепей температура стеклования сетки быстро убывает, особенно при малых m .

Выше были рассмотрены гипотетические сетки на основе полиэтилена, в которых фрагменты между узлами сшивок и подвешенные цепи имеют одинаковое химическое строение. Теперь рассмотрим систему, в которой подвешенные цепи имеют иное химическое строение по сравнению с цепями, образующими сетку. Такая система, полученная на основе эпоксидной смолы, синтезирована и исследована в работе⁴. Эпоксидная смола ЭД-20 отверждалась метилтетрагидрофталевым ангидридом. Для получения сетки с подвешенными цепями часть метилтетрагидрофталового ангидрида заменялась олеиновой кислотой. Детально с результатами расчетов и экспериментов, проведенных для таких сеток, можно ознакомиться в работах^{4, 6}.

Помимо подвешенных цепей сетка может содержать и такие дефекты, как изолированные петли. Рисунок 12 иллюстрирует дефекты различного типа. Узлами являются только те места разветвления, в которых выходящие из них цепи присоединены к соседним цепям, т.е. образуют сшивку. Такие структуры помечены знаком «плюс»; если же из места разветвления выходит цепь, которая не образует сшивку, а представляет собой просто отщепление, или эта цепь образует изолированную петлю за счет присоединения своим концом по месту выхода или в другом месте той же цепи, то эти места не являются узлами; они помечены знаком «минус».

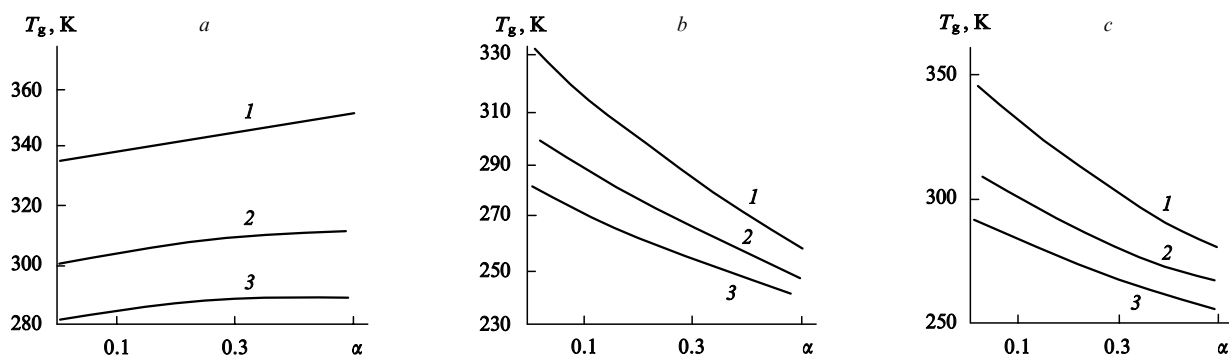


Рис. 11. Зависимости T_g от α (при разных m) для четырехфункциональной полиэтиленовой сетки с подвешенными цепями с постоянным (а) и переменным (б) числом узлов, а также для трехфункциональной полиэтиленовой сетки с подвешенными цепями (с). m : 1 — 4, 2 — 5, 3 — 6.

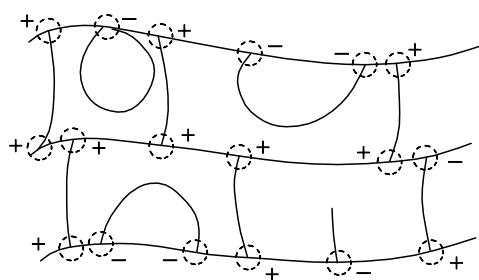
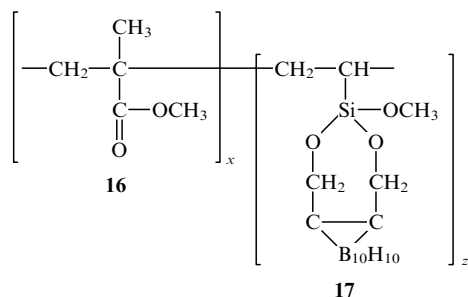


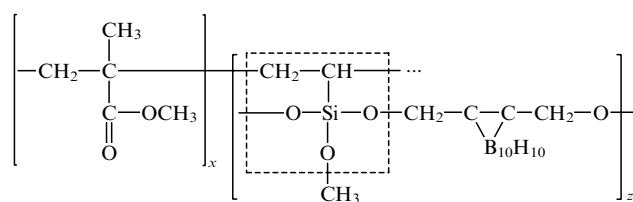
Рис. 12. Схематическое изображение различных дефектов сетки.

При использовании соотношения (6) для расчета температуры стеклования такие дефекты необходимо учитывать. Если место разветвления — узел (в том смысле, как это отмечено выше), при использовании соотношения (6) надо брать инкременты K_i . Если же место разветвления не играет роль узла, для тех же атомов нужно подставить в соотношение (6) инкременты a_i и b_j .

Сопоставляя расчетные и экспериментальные значения T_g , можно оценивать количество дефектов в реальной сетчатой системе. Проведем такой анализ на примере сетки, образованной на основе сополимера метилметакрилата и 1-метокси-1-винил-1-сила-2,7-диокса-4,5-(1,2-карборано)циклоптана. Химическое строение этого сополимера имеет вид⁴¹



При термическом воздействии на сополимер цикл во фрагменте 17 раскрывается и образуется сетка следующего химического строения:



Узел выделен пунктиром.

Значения $\left(\sum_i \Delta V_i\right)$, $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)$ и $\left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)$

для данной сетки для фрагментов 16 и 17 приведены в табл. 1.

Рассмотрим в общем виде зависимость температуры стеклования от химического строения сетки, учитывая, что сетка имеет дефекты структуры и разветвления (см. рис. 12). Тогда соотношение (6) можно записать в виде

$$T_g = \left(\sum_i \Delta V_i\right) / \left[\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_1 + y \left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)_{c-1} + (1-y) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_1 \right], \quad (28)$$

где y — доля разветвляющихся мест, выполняющих функцию узлов. Сопоставляя расчетную и экспериментальную температуры стеклования, можно найти величину y из соотношения, вытекающего из выражения (28):

$$y = \left[T_g^{-1} \left(\sum_i \Delta V_i\right) - \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_1 - \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{c-1} \right] / \left[\left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)_{c-1} - \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_1 \right],$$

где T_g — экспериментальная температура стеклования.

При использовании сополимеров для образования сетки, как это имеет место в нашем случае, картина усложняется. Допустим, что один из компонентов сополимера не образует сетки. Тогда в идеальном случае (сшивка 100%)

$$T_g = \left[(1-n) \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{16} + n \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{17} \right] / \left\{ (1-n) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{16} + n \left[\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right) + \left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)_{17} \right] \right\}$$

(n — доля структуры 17).

Если часть мест разветвления не выполняет роль узлов, то

$$T_g = \left[(1-n) \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{16} + n \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{17} \right] / \left\{ (1-n) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{16} + n \left[\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_1 + y \left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)_{c-1} + (1-y) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{17} \right] \right\}. \quad (29)$$

Воспользуемся соотношением (29) для расчета доли активных y и неактивных $(1-y)$ узлов. По результатам нашего расчета величина

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{c-1,16} = 490.4 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{K}^{-1}.$$

Подставив значения $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{16}$, $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{17}$, $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_1$, $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{17}$, $\left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)_{c-1}$, $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{c-1,17}$ (см. табл. 1) в формулу (29), получим

$$T_g = \frac{96.8 + 112.1n}{255.8 - 420.5ny + 635.6n} 10^3. \quad (30)$$

Экспериментальные зависимости T_g от составов компонента 17 и рассчитанные зависимости T_g от содержания второго компонента при разных долях работающих узлов y представлены на рис. 13. Расчет проведен по формуле (30). Из рисунка видно, что, например, при доле компонента 17, равной 20%, число активно работающих узлов составляет 58%, неактивных — 42%; при 10%-ном содержании этого компонента доля активных узлов составляет ~55% и т.д. Таким образом, полученные в работе⁴¹ сетки, хотя и являются частными, но обладают значительной дефектностью. При содержании структуры 17 в сополимере в

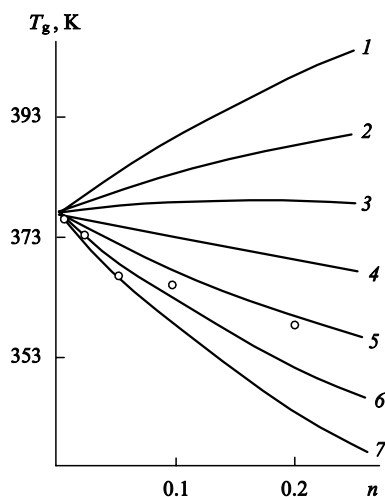
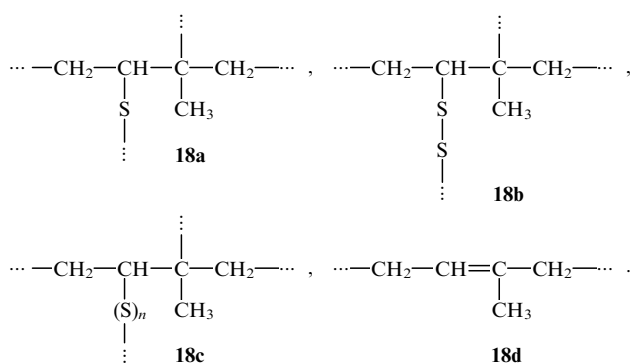


Рис. 13. Зависимости T_g от доли 1-метокси-1-винил-1-сила-2,7-диоксо-4,5-(1,2-карборано)циклопентана (n) в сополимере 16–17. Доля активных узлов: 1 — 1, 2 — 0.9, 3 — 0.8, 4 — 0.7, 5 — 0.6, 6 — 0.5, 7 — 0.4. Точки — эксперимент.

количестве 20% доля золь-фракции составляет 18.5%. Следовательно, часть неработающих узлов содержится в разветвленном сополимере, который «вымывается» из системы. Оставшаяся часть неработающих узлов ($42 - 18.5 = 23.5\%$) находится в составе сетки и образует структуру типа разветвлений или изолированных петель.

Приведем еще один пример оценки структуры сетки на основе сопоставления расчетных и экспериментальных температур стеклования T_g .⁴² Рассмотрим эбониты, поскольку в них можно реализовать различные типы сеток, а также потому, что накоплены значительные, но противоречивые экспериментальные данные об их структуре и механических свойствах. Проведем расчет T_g эбонита на основе полиизопрена. Будем исходить из того, что количество серы, взятое в реакцию, соответствует одному атому серы на повторяющееся звено полиизопрена. Рассмотрим несколько вариантов образования сетки, в состав которой могут войти структуры четырех типов.



Структуры **18a–c** содержат моно- и дисульфидные мостики соответственно, структура **18d** представляет исходные звенья полиизопрена. В **18a** все атомы входят в состав узла сетки, поэтому для нее $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right) = 0$. Значения

всех параметров структур **18a–d** представлены в табл. 1. Для **18a** температура стеклования T_g , вычисленная по уравнению (6), совпадает с температурой начала интенсивной термической деструкции T_d (поскольку все атомы входят в узел сетки)

$$T_g = T_d = 673 \text{ K}.$$

Следовательно, если вся сера расходуется на вулканизацию полиизопрена таким образом, что образуются только моносulfидные связи, то T_g должна совпадать с температурой начала интенсивной термодеструкции, и она составляет 673 К. На практике эбониты имеют температуру стеклования 333–493 К (см.⁴³), поэтому вероятно, что помимо моносulfидных должны возникать ди- и, возможно, полисulfидные мостики. Рассчитаем T_g сетчатой системы, в которой присутствуют различные типы мостиков между цепями полиизопрена.

Найдем соотношение, связывающее T_g эбонита с мольными долями мостиков, содержащих моно-, ди- и полисulfидные группы. Пусть $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ — мольные доли узлов (мостиков), содержащих моно-, ди- и n -сulfидные группы. При заданном стехиометрическом соотношении серы и полиизопрена возникновение одной дисульфидной связи приводит к тому, что одно звено полиизопрена не будет сшито; возникновение трисульфидной связи приводит к двум несшитым звеньям полиизопрена и т.д. Следовательно, доля несшитых звеньев полиизопрена будет равна

$$\beta_u = \beta_2 + 2\beta_3 + \dots + (n-1)\beta_n = \sum_{i=2}^{i=n} \beta_i(i-1).$$

Тогда на основе изложенного выше с учетом данного соотношения получаем

$$\begin{aligned}
 T_g = & \left[\beta_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \beta_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \beta_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_3 + \right. \\
 & \left. + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_4 \sum_{i=2}^{i=n} \beta_i(i-1) \right] / \left\{ \beta_1 \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_1 + \right. \\
 & + \beta_2 \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \beta_n \left[\left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_3 + \right. \\
 & \left. \left. + \left(\sum_i a_i \Delta V_i \right)_3 \right] + \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right) \sum_{i=2}^{i=n} \beta_i(i-1) \right\}. \quad (31)
 \end{aligned}$$

При этом учитывается, что

$$\sum_{i=2}^{i=n} \beta_i(i-1) = 1 - \beta_1 - \beta_2 - \dots - \beta_n = 1 - \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i.$$

Рассмотрим ряд частных случаев. Допустим, что сетка образована только моно- и дисульфидными связями. Тогда

$$\begin{aligned}
 T_g = & \left[\beta_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \beta_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \right. \\
 & \left. + (1 - \beta_1 - \beta_2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_4 \right] / \left[\beta_1 \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_1 + \right. \\
 & \left. + \beta_2 \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_2 + (1 - \beta_1 - \beta_2) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_4 \right].
 \end{aligned}$$

Учитывая, что $\beta_2 = 1 - \beta_1 - \beta_2$, окончательно получаем

$$\begin{aligned}
 T_g = & \left[(1 - 2\beta_2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \beta_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \right. \\
 & \left. + \beta_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_4 \right] / \left[(1 - 2\beta_2) \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_1 + \right. \\
 & \left. + \beta_2 \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_2 + \beta_2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_4 \right]. \quad (32)
 \end{aligned}$$

Соотношение (32) связывает T_g сетки эбонита с мольной долей дисульфидных мостиков β_2 . Подставив в него численные значения всех инкрементов, найдем

$$T_g = \frac{92.2 + 8.2\beta_2}{136.9 + 299.7\beta_2} 10^3.$$

Зависимость T_g от β_2 представлена на рис. 14. С увеличением доли дисульфидных связей T_g плавно снижается и при $\beta_2 = 0.5$ (имеются только дисульфидные мостики) становится равной 330 К.

В литературе имеются данные об образовании мостиков лишь с ограниченным числом атомов серы (среднее число принимают равным 2.6).⁴³ С учетом этого оценим влияние доли мостиков разной длины (вплоть до трех атомов серы) на T_g .

Обозначим число связанных звеньев

$$m_c = m_1 + m_2 + m_3,$$

где m_1 , m_2 и m_3 — числа звеньев, связанных моно-, ди- и трисульфидными мостиками соответственно. Общее число звеньев (как связанных, так и свободных) равно

$$\begin{aligned} m_c + m_2 + 2m_3 &= m_1 + m_2 + m_3 + m_2 + 2m_3 = \\ &= m_1 + 2m_2 + 3m_3. \end{aligned}$$

Тогда

$$\beta_1 = \frac{m_1}{m_1 + 2m_2 + 3m_3}, \quad \beta_2 = \frac{m_2}{m_1 + 2m_2 + 3m_3},$$

$$\beta_3 = \frac{m_3}{m_1 + 2m_2 + 3m_3}, \quad \beta_4 = \frac{m_2 + 2m_3}{m_1 + 2m_2 + 3m_3}.$$

Разделив числитель и знаменатель этих выражений на m_3 и подставив полученные соотношения в уравнения (31), найдем

$$\begin{aligned} T_g &= 10^3 \left[92.2 \frac{m_1}{m_3} + 111.1 \frac{m_2}{m_3} + 130.0 + 81.5 \left(\frac{m_2}{m_3} + 2 \right) \right] / \\ &/ \left[136.9 \frac{m_1}{m_3} + 172.8 \frac{m_2}{m_3} + 239.5 + 413.25 \left(\frac{m_2}{m_3} + 2 \right) \right]. \end{aligned}$$

Рассмотрим треугольник, аналогичный треугольнику Гиббса, на сторонах которого отложены доли мостиков с различными связями, а изолинии представляют линии равных T_g (рис. 15). Видно, что T_g эбонитов может меняться в очень широких пределах при наличии моно-, ди- и трисульфидных мостиков. Максимальная температура размягчения (присутствуют только моносulfидные связи), совпадающая в этом случае с температурой интенсивной деструкции, составляет 673 К; минимальная величина T_g , равная 263 К,

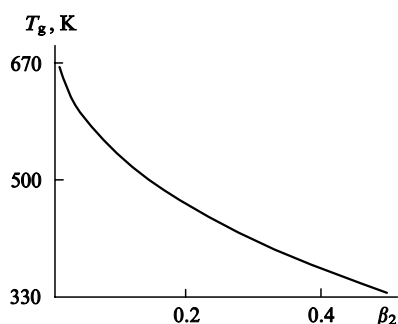


Рис. 14. Расчетная зависимость T_g эбонитов, содержащих только моно- и дисульфидные поперечные связи, от доли дисульфидных связей.

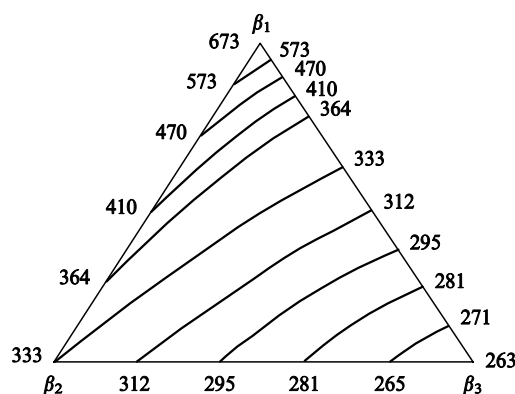


Рис. 15. Треугольная диаграмма, характеризующая влияние состава сетки эбонитов на T_g .

Числа у изолиний — значения T_g , К.

характерна для сетки, содержащей только трисульфидные мостики.

Можно представить также случаи, когда серные мостики могут иметь различную длину и в реальной системе имеется определенное распределение по длинам. Такие варианты были рассмотрены в работе⁴², где температура стеклования эбонитов рассчитывалась с учетом функции распределения по длинам поперечных мостиков, построенных из атомов серы. В результате был сделан вывод, что в мостиках не может содержаться большое количество атомов серы, и утверждение авторов других исследований о том, что мостики образованы преимущественно дисульфидными цепочками, справедливо.

Из приведенных выше данных следует, что во всех случаях при сшивании полимера его температура стеклования повышается. Особенно заметно это проявляется, когда межузловые фрагменты содержат небольшое количество повторяющихся звеньев. Однако и при большом количестве последних наблюдается некоторое увеличение T_g при сшивке. Причины повышения T_g в этих условиях рассматривались во многих работах.^{6, 44, 45} Одной из причин, по мнению авторов статьи³⁹, является снижение концентрации концевых групп, что приводит к полной утрате подвижности цепей. Другие причины связаны с исчезновением молекул с низкой молекулярной массой с образованием точек ответвлений и сшивков, негауссовой статистикой цепей и образованием циклов.^{46–53}

Согласно теории, предложенной Хале, Макоско и Бэйером, температура стеклования сетчатого полимера определяется с помощью уравнения

$$T_g = \frac{T_{g,u}}{(1 - K_2 X_c)/(1 - Y X_c^2)},$$

где K_2 — константа Ди Марцио, зависящая от химического строения полимерной сетки, X_c — плотность активных узлов сшивки, Y — параметр, учитывающий негауссовое «поведение». Величина $T_{g,u}$ определяется из уравнения

$$\frac{1}{T_{g,u}} = \frac{1}{T_{g,\infty}} + \frac{K_1}{M_n},$$

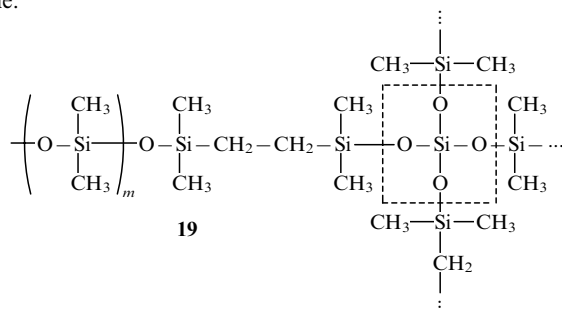
где $T_{g,\infty}$ — температура стеклования полимера с бесконечной молекулярной массой, M_n — среднечисловая молекулярная масса.

Согласно теории, предложенной Штутцем, Иллерсом и Мертерсом, величина T_g описывается уравнением⁴⁴

$$T_g = T_{g,u} \left(1 + \frac{K_2 X_c}{1 - X_c} \right),$$

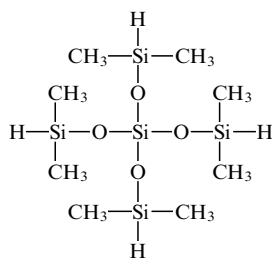
где X_c — плотность шивков, определяемая как молярная доля всех шивков в системе, деленная на функциональность сетки.

Авторы работы⁴³ изучали изменение температуры стеклования сеток, полученных шивкой по концевым группам, при некотором нарушении стехиометрического соотношения. Сетчатая система имела следующее химическое строение:



Экспериментальные результаты относительного изменения T_g при исчерпании концевых групп в результате реакции со сшивающим агентом представлены на рис. 16. В качестве сшивающего агента был выбран следующий:

Авторы цитируемой работы заключают, что полученные ими данные соответствуют теории Хале, Макоско и Бэйера, в соответствии с которой изменения T_g проявляются сильнее после гелевой точки, что обусловлено вкладом эластически активных узлов, не присутствующих в предгелевый период. Можно сказать, что такой результат соответ-



ствует выводу теории Гиббса – Ди Марцио: основной вклад в T_g вносят эластически активные узлы, а не любые точки разветвления.

Теория Хале, Макоско и Бэйера, модифицированная Шефером и Готтлибом, позволяет провести аппроксимацию

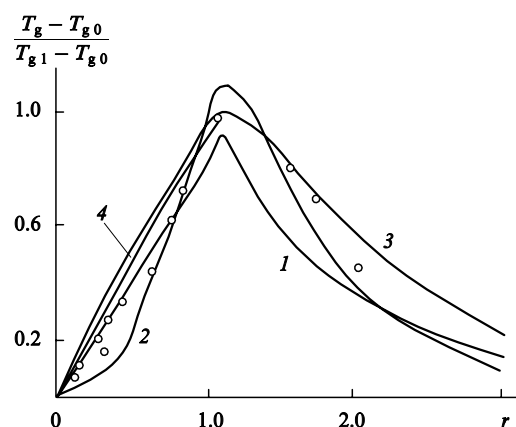


Рис. 16. Относительное изменение температур стеклования сетчатых полимеров, оцененное различными методами (r — стехиометрическое соотношение).

1 — метод Штутца, Иллера и Мертеза, 2 — метод Хале, Макоско и Бэйера, 3 — метод Хале, Макоско и Бэйера, модифицированный Шефером и Готтлибом, 4 — метод Аскадского и Матвеева; точки — экспериментальные данные.

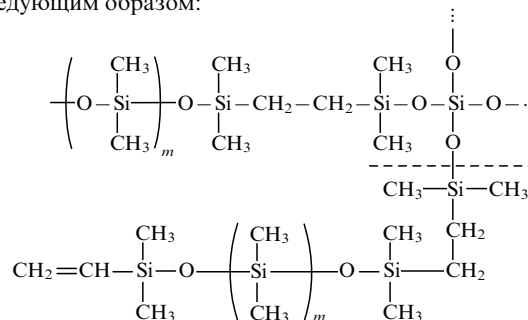
зависимости температуры стеклования T_g от стехиометрического соотношения r .

Рассмотрим возможности описанного выше подхода для анализа изменения T_g при шивании. Уравнение (6) может быть использовано для описания экспериментальной зависимости $(T_g - T_{g0}) / (T_{g1} - T_{g0})$ от стехиометрического соотношения r , где T_g — температура стеклования полимерной сетки; T_{g0} — температура стеклования исходного линейного полимера, T_{g1} — температура стеклования сетки при $r = 1$. Исходный линейный полимер в данном случае представлял собой полидиметилсилоксан с концевыми винильными группами, среднечисловая молекулярная масса которого была равна $M_n = 3500$.

Рассмотрим вариант, когда $r = 1$. В этом случае образуется чертырехфункциональный узел. Рассчитанные параметры сетки с такими узлами приведены в табл. 1. Подставив эти величины в уравнение (6), найдем зависимость температуры стеклования T_g от числа повторяющихся звеньев m полидиметилсилоксана, заключенных между узлами шивки

$$T_g = \frac{714.4 + 144.2m}{4289 + 962m} \cdot 10^3. \quad (33)$$

Если $r < 1$ (недостаток сшивающего агента), образуются «подвешенные» цепи в результате реакции между одной функциональной группой линейного полидиметилсилоксана и сшивающим агентом. Структура такой системы выглядит следующим образом:



Для одной подвешенной цепи, ограниченной пунктирной линией, найдены следующие параметры:

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{dc} = 274 + 72.1m,$$

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{dc} = (1634 + 481m) \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{ K}^{-1}.$$

Согласно принципу расчета T_g (см. выше), если цепь выходит из точки разветвления и не попадает в другую точку разветвления, а остается в подвешенном виде, т.е. не сшивает две цепи, то точка разветвления не рассматривается как узел. В этом случае для атомов, входящих в точку разветвления, нужно использовать инкременты a_i и b_j в уравнении (6), а не K_i . Для данного случая получаем

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{c-1} = 319.8 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{ K}^{-1}.$$

В присутствии подвешенных цепей уравнение (6) записывается в общем виде следующим образом:

$$T_g = \left\{ \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} + 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 r + \right. \right. \quad (34)$$

$$\left. \left. + 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{dc} (1-r) \right] / \left[\left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_{c-1} r + \right. \right.$$

$$+ \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{c-1} (1-r) + 2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right) r + 2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{dc} (1-r) \Bigg\}; \quad r \leq 1.$$

Естественно, когда $r = 1$, уравнение (34) переходит в соотношение (33). После подстановки значений всех предварительно найденных нами параметров в уравнение (34) получим

$$T_g = \frac{583.0 + 131.4r + 144.2m}{3588 + 701r + 96.2m} 10^3. \quad (35)$$

Заметим, что изменение температуры стеклования, появляющееся в результате сшивки полидиметилсилоксановых цепей достаточно большой молекулярной массы ($M_n = 3500$) по концевым группам, приводит к очень незначительному повышению температуры стеклования.

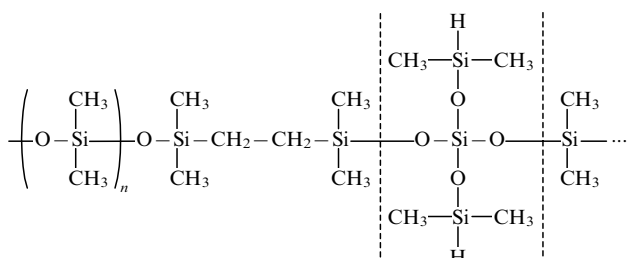
Выразим отношение $(T_g - T_{g0})/(T_{g1} - T_{g0})$ с помощью соотношений (33) и (35). Учитывая, что при $r = 1$ значение T_{g0} , согласно уравнению (35), равно 150.88 К, получаем при $r \leq 1$

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g1} - T_{g0}} = \frac{(41.6 + 25.63r - 0.95m)(4289 + 962m)}{(3588 + 701r + 962m)(67.3 - 0.95m)}. \quad (36)$$

Результаты расчета по соотношению (36) представлены на рис. 16. Здесь же приведены экспериментальные данные, а также три теоретические зависимости, найденные методами Штутца, Иммерса и Мартеса; методом Хале, Макоско и Бэйера, а также последним методом, модифицированным Шефером и Готлибом. Видно достаточно хорошее согласие экспериментальных и расчетных зависимостей, однако следует обратить внимание на то, что в уравнении (36) нет никаких подгоночных параметров; все величины определяются в нем исходя из химического строения сетки, и привлечения каких-либо экспериментальных величин не требуется.

Рассмотрим ситуацию, когда сшивающий агент взят в избытке, т.е. $r > 1$. В этом случае возможно несколько вариантов: могут образовываться, во-первых, трех-, а не четырехфункциональные узлы, во-вторых, длинные цепи между узлами сшивки, в-третьих, сетка с узлами, функциональность которых изменяется от 0 до 4. Естественно, что часть сшивающего агента не вовлекается в реакцию с концевыми группами и это вещество действует как пластификатор.

Рассмотрим только один случай, когда образуются длинные цепи между узлами сшивки. Такой вариант возможен при $r = 2$. Химическое строение системы имеет вид



Для части сшивающего агента, входящего в цепь и образующего данную структуру, параметры для фрагмента, заключенного между пунктирными линиями, имеют следующие значения:

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} = 184.1 \text{ Å}^3;$$

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right) = 1353.2 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{K}^{-1}.$$

Для полидиметилсилоксановых (PDMS) цепей вместе с концевыми группами $-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ имеем

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{PDMS}} = 339.7 + 72.1m \text{ Å}^3;$$

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{\text{PDMS}} = (2120.6 + 481m) \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{K}^{-1}.$$

Если $r = 2$, температура стеклования определяется из соотношения

$$T_g = \frac{523.8 + 72.1m}{3473.8 + 481m} 10^3. \quad (37)$$

Если $m = 44$, что соответствует $M_n = 3500$, отношение $(T_g - T_{g0})/(T_{g1} - T_{g0})$ получается отрицательным. Однако экспериментальное значение этого отношения, как видно из рис. 16, равно 0.5 при $r = 2$, а это означает, что образование полностью линейных цепей невозможно. Помимо линейных цепей, система должна содержать также и сшивки. Долю этих сшивок можно определить на основании соотношений (35) при $r = 1$ и (37), причем для данной сетки ($m = 44$) получаем

$$T_g = \frac{7059.2\alpha + 3696.2(1-\alpha)}{46617\alpha + 24637.8(1-\alpha)} 10^3. \quad (38)$$

Зная экспериментальное значение отношения $(T_g - T_{g0})/(T_{g1} - T_{g0}) = 0.5$, по уравнению (38) находим $\alpha = 0.7$. Следовательно, данная система содержит смесь линейных и сетчатых фрагментов. Таким образом, описываемый подход позволяет решать и обратную задачу: по экспериментальным данным об изменении температуры стеклования определять степень сшивки α .

Таким образом, все изменения в топологии сетки приводят к изменению химического строения всей системы, что в случае частых сеток имеет решающее значение и существенно отражается на свойствах. В рамках данного подхода все изменения в строении сетки учитываются, что позволяет с хорошей точностью описывать свойства. При этом для такого расчета не требуется введения так называемых подгоночных параметров, которые заранее не известны и требуют для своего нахождения знания экспериментальных зависимостей. На ряде конкретных примеров проанализированы альтернативные подходы к описанию температуры стеклования сеток, и хотя с их помощью можно с хорошей точностью описать, например, зависимость температуры стеклования от степени сшивки, они требуют введения подгоночных параметров, т.е. не обладают предсказательной способностью.

V. Равновесный модуль высокоэластичности сетчатых полимеров

1. Расчетные способы оценки равновесного модуля

Для оценки равновесного модуля высокоэластичности E_∞ и молекулярной массы межузлового фрагмента M_c в случае сетчатых эластомеров с достаточно редкими сшивками пользуются известным уравнением классической теории высокоэластичности

$$E_\infty = 3\rho \frac{RT}{M_c}, \quad (39)$$

где ρ — плотность шнитога эластомера, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Применение уравнения (39) к частым сеткам, межузловой фрагмент которых содержит очень мало звеньев (вплоть до одного и даже меньше), приводит к существенным расхождениям экспериментальных и расчетных значений E_∞ .

Чтобы уравнение (39) «работало» при описании свойств частых сеток, в него вводят так называемый фронт-фактор ϕ

$$E_\infty = \phi 3\rho \frac{RT}{M_c}.$$

Однако введение фронт-фактора не изменяет ситуацию в лучшую сторону, поскольку, сопоставляя расчетные и экспериментальные значения E_∞ , можно лишь оценить этот фронт-фактор. Поэтому предпринята попытка получить обобщенное уравнение для оценки E_∞ и M_c , справедливое как для редких, так и для частых сеток.⁵⁴

Проведем детальный анализ влияния большого количества узлов сетки на равновесный модуль высокоэластичности. Предварительно заметим, что ван-дер-ваальсов объем узлов для редких сеток несоизмеримо меньше, чем линейных межузловых фрагментов, и поэтому при оценке сжимаемости сетчатой системы им можно пренебречь. В случае частых сеток этого сделать нельзя, так как суммарные ван-дер-ваальсовы объемы узлов и линейных фрагментов примерно одинаковы (первый даже может превосходить второй).

Рассматривая сетчатый эластомер как систему, состоящую из двух подсистем — упругой и поворотной-изомерной, проанализируем сначала последнюю. В работе⁷ показано, что для определения коэффициента упругости поворотной-изомерной подсистемы необходимо знать разность энергий поворотных изомеров, которая зависит от размеров «молекулярных дефектов» l_i^d в полимере следующим образом:

$$\Delta E_i = 4D_i a^2 (l_i^d)^2, \quad (40)$$

где D_i — усредненная энергия межмолекулярного взаимодействия, характерная для атома данного типа; a — константа потенциала Морзе

$$\varphi(R) = D[(e^{-a(R-r_0)} - 1)^2 - 1],$$

где D — глубина потенциальной ямы, r_0 — равновесное расстояние между атомами в гармоническом приближении.

Для определения размера молекулярного дефекта l_i^d рассмотрим «цилиндр взаимодействия» двух атомов водорода, присоединенных к атомам углерода (рис. 17).⁵⁵ Объем цилиндра складывается из объемов взаимодействующих атомов ΔV_i и собственно объема дефекта. Объемы цилиндров взаимодействия для кристаллического (V_c^k) и аморфного (V_c^a) полимеров равны соответственно

$$V_c^k = 2\Delta V_i + \delta_i^k \Delta V_i, \quad V_c^a = 2\Delta V_i + \delta_i^a \Delta V_i,$$

где ΔV_i — ван-дер-ваальсов объем i -го атома; величины δ_i^k и δ_i^a входят в соотношения для коэффициентов молекулярной упаковки для кристаллического и аморфного полимеров

$$k_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i + \sum_i \delta_i^k \Delta V_i}, \quad k_a = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i + \sum_i \delta_i^a \Delta V_i}.$$

Значения δ_i^k и δ_i^a для каждого атома можно найти в статье⁵⁴.

Величина дефекта равна

$$l_i^d = \frac{V_c^a - V_c^k}{2S_c} = \frac{\delta_i^a - \delta_i^k}{2} \frac{\Delta V_i}{S_c},$$

где ΔV_i — часть ван-дер-ваальсова объема i -го атома, которая перекрывается ван-дер-ваальсовым объемом атома, хи-

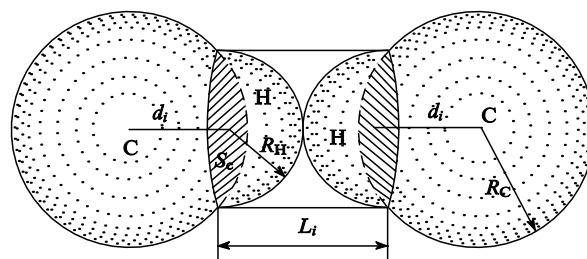


Рис. 17. «Цилиндр взаимодействия» двух атомов водорода.

d_i — длина химической связи между атомами H и C; L_i и S_c — соответственно высота и площадь основания цилиндра взаимодействия.

мически с ним связанного; число 2 в знаменателе появляется вследствие того, что амплитуда перескока i -го атома равна половине размера дефекта; S_c — площадь основания цилиндра взаимодействия.

Оценим величину l_i^d . Рассмотрим предельный вариант, когда радиус основания цилиндра взаимодействия равен ван-дер-ваальсову радиусу i -го атома. В этом случае

$$l_i^d = \frac{1}{3} R_i (\delta_i^a - \delta_i^k).$$

Для углеводородных полимеров $R_i = R_H$ (R_H — ван-дер-ваальсов радиус атома водорода, равный 1.17 Å), следовательно, размер дефекта — постоянная величина $l_i^d = 0.053 R_H$. Подставив полученное значение l_i^d в выражение (40), определим вклад атома водорода в разность энергий поворотных изомеров: $\Delta E_H = 4.56$ кДж·моль⁻¹. Найденное значение по порядку величины соответствует спектроскопическим данным (относительно разности энергий поворотных изомеров).

Для дальнейшего анализа перепишем соотношение (40) в виде

$$\Delta E_i = 4D_i a^2 R_i^2 \left(\frac{l_i^d}{R_i} \right)^2, \quad (41)$$

где R_i — ван-дер-ваальсов радиус i -го атома; l_i^d — размер дефекта, образуемого данным атомом.

Оценка величины aR_i в работе⁷ показала, что она составляет ~6.

Чтобы оценить вклад поворотной-изомерной подсистемы в температурную зависимость модуля упругости полимера в переходной области и в области высокоэластического состояния, необходимо найти величины l_i^d для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия.

Расчеты температуры плавления полимеров T_m показали,⁷ что энергия межмолекулярного взаимодействия D_i для атома данного типа зависит от того, входит ли он в состав группы атомов, образующих водородную связь или диполь-дипольное взаимодействие. Поэтому при расчете ΔE_i по формуле (41) влияние специфического взаимодействия будет проявляться в основном через энергию межмолекулярного взаимодействия D_i атома данного типа, а на инкременты δ_i^a и δ_i^k , водородные связи и диполь-дипольное взаимодействие влияния не оказывает.

Если повторяющееся звено состоит из набора атомов разного типа, необходимо ввести понятие эффективной разности энергии ΔE_{eff} поворотных изомеров, которую можно найти следующим образом. Используем соотношение, полученное в работе⁷, для оценки модуля упругости аморфных полимеров

$$E = \left(\sum_i \Delta V_i \right) / \sum_i \frac{\Delta V_i S_i}{\alpha_i l_i}, \quad (42)$$

где ΔV_i — ван-дер-ваальсов объем i -го атома повторяющегося звена; S_i — ван-дер-ваальсова поверхность i -го атома, через которую происходит межмолекулярное взаимодействие (см. рис. 17); α_i — коэффициент упругости связи i -го атома; l_i — характерный размер связи.

Для высокоэластического состояния в знаменателе выражения (42) коэффициент α_i необходимо заменить на коэффициент упругости поворотно-изомерной подсистемы α_{pi} (см. 7)

$$\alpha_{pi} = \frac{RT}{q_i(l_i^d)^2}, \quad (43)$$

где $q_i = \exp(\Delta E_i/RT)$; ΔE_i — разность энергий поворотных изомеров. С учетом соотношения (43) знаменатель уравнения

$$(42) \text{ примет вид } \sum_i \Delta V_i (l_i^d)^2 S_i q_i / RT l_i^d.$$

Введем эффективную величину q_{ef} таким образом, чтобы она определялась из условия

$$\sum_i \frac{(l_i^d)^2 S_i q_i}{l_i} \Delta V_i = \frac{(l_{ef}^d)^2 q_{ef} S_{ef} \sum_i \Delta V_i}{l_{ef}}. \quad (44)$$

С учетом соотношения (40) найдем формулу для l_{ef}

$$(l_{ef}^d)^2 = \frac{\Delta E_{ef}}{4D_{ef}a^2},$$

где $D_{ef} = \alpha RT_m$, а $S_{ef} = \langle S \rangle$ и $l_{ef}^d = \langle l \rangle$. Условие (44) можно записать следующим образом:

$$\sum_i \frac{(l_i^d)^2 S_i q_i}{l_i} \Delta V_i \Big|_{T=T_m} = \frac{\Delta E_{ef} q_{ef} \langle S \rangle}{4\alpha RT_m a^2 \langle l \rangle} \sum_i \Delta V_i. \quad (45)$$

Левая часть выражения (45) известна, в правой части $\langle S \rangle$ и $\langle l \rangle$ также известны. Поэтому задача сводится к поиску решения уравнения типа $b = xe^x$, где $x = \Delta E_{ef}/RT_m$, а b включает все известные члены уравнения (45). На основании такого решения можно определить, как влияют атомы различного типа на ΔE_{ef} . Если в качестве исходного, наиболее типичного атома, входящего в полимеры, взять атом водорода и соответствующую ему величину ΔE_H , то появление в структуре повторяющегося звена атомов другого типа с ΔE_i приведет к изменению ΔE_{ef} , причем изменение зависит от того, с каким весовым коэффициентом входит этот атом в повторяющееся звено. Величина ΔE_{ef} будет либо возрастать, либо уменьшаться: $\Delta E_{ef} > \Delta E_H$, если $\Delta E_i > \Delta E_H$, и $\Delta E_{ef} < \Delta E_H$, если $\Delta E_i < \Delta E_H$.

Рассмотрим теперь, как влияет степень сшивки на модуль упругости сетчатого полимера в высокоэластическом состоянии. Представив сетчатый полимер как смесь линейных фрагментов и узлов, запишем

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\gamma}{E_l} + \frac{1-\gamma}{E_{c-1}} \quad \text{или} \quad E_c = \frac{E_l}{\gamma + (1-\gamma)E_l/E_{c-1}}, \quad (46)$$

где E_l и E_{c-1} — модули для линейных фрагментов и узлов соответственно, γ — концентрация (доля) линейных фрагментов.

Формула (46) получена путем суммирования сжимаемостей линейных фрагментов полимерной цепи и узлов, значит

$$\gamma = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_l / \left(\sum_i \Delta V_i \right)_f.$$

Отношение $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_l / \left(\sum_i \Delta V_i \right)_f$ может быть записано в виде

$$\frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_l}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_f} = \frac{n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_l^0}{n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_l^0 + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1}},$$

где n — число повторяющихся звеньев, приходящихся на

один узел; $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_l^0$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного фрагмента.

Введем следующие обозначения: $\zeta = E_l/E_{c-1}$ и $\beta = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} / \left(\sum_i \Delta V_i \right)_l^0$, где E_l — модуль упругости

линейного полимера; E_{c-1} — модуль упругости сетчатого полимера, состоящего из одних узлов. Получим следующее соотношение:

$$\gamma = \frac{n}{n + \beta}.$$

Выражение (46) преобразуется к виду

$$\frac{E_l}{E_c} = \gamma + (1-\gamma) \frac{E_l}{E_{c-1}} = \frac{n}{n + \beta} + \frac{\beta \zeta}{n + \beta}. \quad (47)$$

Так как полимер, построенный из одних узлов, имеет модуль, на много десятичных порядков превышающий модуль линейного эластомера, то $\zeta \ll 1$ и для частых сеток $\zeta \ll \beta$. Поэтому вторым слагаемым в выражении (47) можно пренебречь, т.е.

$$\frac{E_l}{E_c} = \frac{n}{n + \beta}. \quad (47a)$$

Вернемся теперь к эффективным значениям l_{ef} , q_{ef} , l_{ef}^d и S_{ef} . Учитывая, что коэффициент упругости поворотно-изомерной подсистемы пропорционален среднестатистическому числу звеньев, заключенных в линейных фрагментах между узлами (n), соотношение (42) можно записать в виде

$$E_l = \frac{l_{ef} RT}{(l_{ef}^d)^2 q_{ef} S_{ef} n},$$

а для случая $n_0 = 1$ и температуры T_0 поворотно-изомерный модуль такого гипотетического полимера равен

$$(E_l)_0 = \frac{l_{ef} RT_0}{(l_{ef}^d)^2 q_{ef}^0 S_{ef}}.$$

Отношение этих модулей равно

$$\frac{E_l}{(E_l)_0} = \frac{T}{T_0} \frac{q_{ef}^0}{q_{ef} n}, \quad (48)$$

где $q_{ef} = \exp(\Delta E_{ef}/RT)$ и $q_{ef}^0 = \exp(\Delta E_{ef}/RT_0)$.

После подстановки выражения (48) в соотношение (47a) имеем

$$\frac{E_c}{(E_l)_0} = \frac{n + \beta}{n^2} \frac{T}{T_0} \frac{q_{ef}^0}{q_{ef}}. \quad (49)$$

Для практических расчетов необходимо учитывать, что повторяющийся фрагмент сетки состоит из $n\Phi/2$ повторяющихся звеньев, поэтому выражение (49) с учетом функциональности Φ необходимо записать в виде

$$\frac{E_c}{(E_l)_0} = \frac{2(n + \beta)}{\Phi n^2} \frac{T q_{ef}^0}{T_0 q_{ef}}. \quad (50)$$

Проанализируем более детально уравнение (50), сопоставив его с уравнением классической теории высокоэластичности (39). Видно, что эти уравнения аналогичны, причем (50) описывает модуль как для редких, так и для частых сеток. Действительно, записав $n = M_c/M_0$, из уравнения (50) получаем

$$E_c = (E_1)_0 \frac{2}{\Phi} \frac{M_c/M_0 + \beta}{(M_c/M_0)^2} \frac{T}{T_0} \frac{q_{ef}^0}{q_{ef}},$$

где M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена.

Для редких сеток $\beta \ll M_c/M_0$, тогда

$$E_c = (E_1)_0 \frac{2}{\Phi} \frac{M_0}{M_c} \frac{T}{T_0} \frac{q_{ef}^0}{q_{ef}}. \quad (51)$$

Сопоставив формулы (39) и (51), найдем

$$(E_1)_0 = \frac{3\rho R \Phi T_0 q_{ef}^0}{2M_0 q_{ef}^0}. \quad (52)$$

Если измерения модуля проводить при $T = T_0$, то $q_{ef} = q_{ef}^0$, уравнение (50) упрощается и примет вид

$$E_c = (E_1)_0 \frac{2(n + \beta)}{\Phi n^2}. \quad (53)$$

При наличии больших фрагментов цепей между узлами (редкие сетки) соблюдается условие $\beta \ll n$ и уравнение (53) переходит в соотношение

$$E_c = (E_1)_0 \frac{2}{\Phi n},$$

с учетом соотношений $T_0/T = q_{ef}^0/q_{ef}$ и $M_0 n = M_c$ получаем

$$E_c = \frac{3\rho R T}{M_c}, \quad (54)$$

т.е. уравнения (54) и (39) совпадают.

Соотношение (53) удобно для практических расчетов модуля частых сеток, причем величина $(E_1)_0$ может быть рассчитана либо по уравнению (52), либо определена на основе экспериментальных данных по равновесному модулю для редких сеток, когда $n \gg 1$.

Сделаем еще ряд преобразований. При $T = T_0$, $q_{ef} = q_{ef}^0$ выражение (52) принимает вид

$$(E_1)_0 = \frac{3\rho R \Phi T}{2M_0}. \quad (55)$$

Из соотношений (53) и (55) имеем

$$E_c = \frac{3\rho R T (n + \beta)}{M_0 n^2}, \quad (56)$$

а из (56), учитывая, что $M_c = M_0 n$, получаем

$$E_c = \frac{3\rho R T (n + \beta)}{M_c n}. \quad (57)$$

Разделим числитель и знаменатель формулы (57) на n

$$E_c = \frac{3\rho R T (1 + \beta/n)}{M_c}. \quad (58)$$

или

$$M_c = \frac{3\rho R T (1 + \beta/n)}{E_c}. \quad (59)$$

Для редкой сетки $\beta \ll 1$ и $n \gg 1$, поэтому $\beta/n \rightarrow 0$ и обобщенное уравнение (58) трансформируется в обычное уравнение (39).

Для оценки величины M_c в случае частых сеток можно воспользоваться формулой (59). Для удобства ее можно преобразовать (с учетом того, что $n = M_c/M_0$)

$$E_c = \frac{3\rho R T (1 + \beta M_0/M_c)}{M_c}.$$

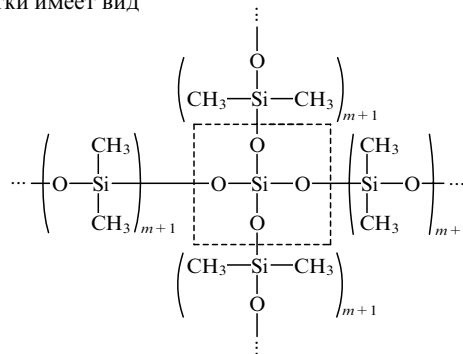
Из этого уравнения получаем

$$M_c = \frac{3\rho R T + \sqrt{3\rho R T (3\rho R T + 4E_c M_0 \beta)}}{2E_c}. \quad (60)$$

Для редких сеток $\beta \rightarrow 0$ и формула (60) переходит в уравнение (39).

2. Равновесный модуль высокоэластичности модельных сеток

В качестве примера рассмотрим модельные сетки на основе полидиметилсилоксана, исследованные в работе⁵⁶. Строение сетки имеет вид

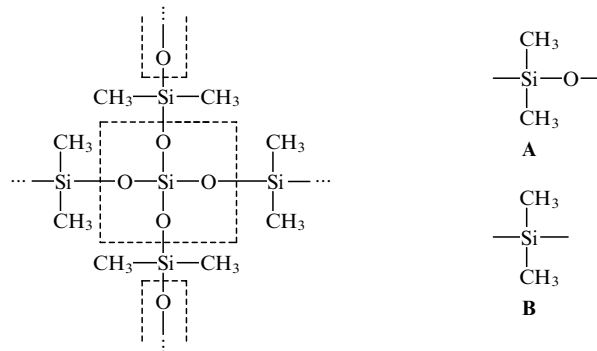


Узел сетки обведен пунктирными линиями. Для такой сетки

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{c-1} = 34.7 \text{ \AA}, \quad \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 = 72.1 \text{ \AA},$$

$$\beta = \frac{34.7}{72.1} = 0.481.$$

При расчете равновесного модуля высокоэластичности частых сеток по уравнению (53), а также при расчете температуры стеклования T_g по формуле (6) необходимо учитывать все детали химического строения сетки. Дело в том, что при $m = 0$ структура данной сетки приобретает вид



В этом случае только часть звена А остается в качестве линейного фрагмента между соседними узлами сетки, так как атом кислорода этого звена входит в состав соседнего узла.

Определив n как отношение $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1^* / \left(\sum_i \Delta V_i\right)_1^0$, где в числителе — ван-дер-ваальсов объем группы **B**, получим $n = 0.99$. Если $m = 1$, то $n = 1.99$ и т.д. Это особенно важно учитывать при расчете температуры стеклования T_g , которая вычисляется по уравнению (6). В данном случае уравнение (6) трансформируется в формулу

$$T_g = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{c-1} + m \left(\sum_i \Delta V_i\right)_1^0 + \left(\sum_i \Delta V_i\right)_1^*}{\left(\sum_i K_i \Delta V_i\right)_{c-1} + m \left(\sum_i a_i \Delta V_i\right)_1^0 + \left(\sum_i a_i \Delta V_i\right)_1^*},$$

где второе и третье слагаемые в знаменателе — наборы инкрементов соответственно для звеньев **A** и **B** (заметим, что в случае рассматриваемой сетки $\sum_j b_j = 0$).

Для расчета равновесного модуля высокоэластичности E_c по уравнению (53) необходимо сначала оценить величину $(E_i)_0$. Выше отмечено, что это можно сделать двумя способами. Первый заключается в использовании формулы (55), т.е. величина $(E_i)_0$ определяется чисто расчетным путем. Подставив в эту формулу $\rho = 1.169 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $\Phi = 4$, $M_0 = 74.15$, $T = 293 \text{ К}$, найдем, что $(E_i)_0 = 230 \text{ МПа}$.

Второй способ заключается в применении формулы (53) и экспериментального значения E_c для редкой сетки. Если использовать экспериментальное значение E_c , полученное в работе⁵⁶, то из уравнения (53) определим $(E_i)_0 = 197 \text{ МПа}$. Расчеты E_c по формуле (53) с использованием этого значения $(E_i)_0$ приводят к величинам равновесных модулей, приведенным в табл. 2. Видно, что при уменьшении расстояния между соседними узлами сетки величина E_c быстро возрастает и для очень частой сетки ($n = 1$) достигает больших значений. При этом температура стеклования остается ниже комнатной.

Выше были рассмотрены возможности оценки равновесного модуля высокоэластичности для частых сеток на основе их химического строения. Однако можно решать и обратную задачу — оценивать состав микрофазы, образующей эффективные узлы сетки.

Действительно, если сшивающий агент имеет существенно иное химическое строение по сравнению со сшиваемыми цепями, вероятен процесс микрофазового расслоения. Проведем такой анализ для ряда систем. В последнее время существенное влияние уделяется так называемым бимодальным сеткам.^{57–59} Механическое поведение таких сеток изучено в работе⁶⁰. Эти сетки могут быть получены различными методами, например, сшиванием полидиметилсилоксановых цепей, содержащих реакционноспособные метилвинилсилоксановые звенья, беспорядочно вдоль цепи. Если сшивающий агент имеет химическое строение

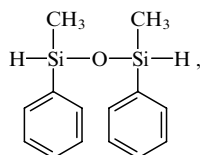


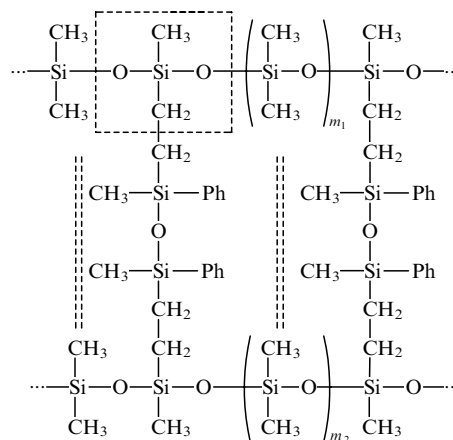
Таблица 2. Характеристики полидиметилсилоксановых сеток.

m	n	β	E_c , МПа	T_g , К
0	0.99	0.482	148	183
1	1.99	0.241	61.5	166
2	2.99	0.160	38.2	161
3	3.99	0.120	27.6	158
4	4.99	0.096	21.6	156
6	6.99	0.069	15.0	154
9	9.99	0.048	10.3	153

то образуются бимодальные сетки следующего вида:^{61, 62}

В качестве сшивающего агента используется также тетра-кисдиметилсилоксисилан.^{63–65} Механические свойства сеток с таким сшивающим агентом изучены в работах^{61–65}, причем показано,^{63–65} что экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием теории Флори–Эрмана.^{66–68} Однако авторы работ^{61, 62} нашли, что величина модуля эластичности существенно (на 10–15%) превосходит значения, предсказанные теорией Флори–Эрмана на основе плотности сшивки. Различие может быть связано с игнорированием вклада активных зацеплений.⁶⁰ При учете этого вклада в теории Флори–Эрмана расчетные и экспериментальные величины совпадают.^{61, 62}

Возможны и другие подходы, объясняющие расхождение между расчетными и экспериментальными данными. Например предлагается следующее объяснение упомянутого различия. Оно основано на высказанных в работах^{57–59} предположениях о том, что короткие сегменты между сшивками, расположенными вдоль сшиваемой молекулы, могут



сами действовать как эластическо-активные цепи. В соответствии с этим было постулировано бимодальное распределение цепей сетки по длинам.^{57–59} Большие значения модуля при небольшой деформации некоторые исследователи интерпретируют как следствие вкладов коротких цепей, образованных сшивающим агентом (рис. 18,а).⁶⁰

Другое объяснение экспериментального факта увеличения модуля (при прочих равных условиях) за счет присутствия коротких цепей между сшивками может быть основано на подходе, описанном выше. Согласно этому подходу, равновесный модуль высокоэластичности рассчитывается с помощью обобщенных уравнений (56) или (58). При этом определение узла сетки принимается таким, как изложено во Введении. Однако, когда химическое строение линейных цепей и сшивающего агента существенно различается, понятие «узел сетки» может усложниться. Если придерживаться первоначального понятия «узел сетки», справедливого при расчете температуры стеклования, то такой узел заключается внутри пространства, ограниченного пунктирными линиями. Но при анализе и расчете равновесного модуля высокоэластичности необходимо рассматривать возможность микрофазового расслоения. В данном случае одной из микрофаз является полидиметилсилоксановая микрофаза, а другой — микрофаза, образованная сшивающим агентом (см. рис. 18,б). При этом химическое строение узла сетки включает сшивающий агент и примыкающие к нему группы CH_2 ; химическое строение такого узла заключено в пространство, ограниченное двойными пунктирными линиями.

Чтобы микрофаза выполняла роль узла сетки, она должна быть жесткой. С подобной ситуацией сталкиваются в случае блоксополимеров. Например, для блоксополимеров полистирола с полибутадиеном роль узлов выполняют полистирольные домены, а роль каучуковой матрицы играет



Рис. 18. Схема топологической структуры полидиметилсилоксановых сеток, сшитых короткоцепным сшивающим агентом.

a — образование бимодальных сеток, согласно работе⁶⁰; *b* — топологическая структура той же сетки в случае микрофазового расслоения.

полибутадиеновая часть. Возможность микрофазового разделения может быть определена расчетным путем по разности поверхностных энергий каждой из микрофаз. Если рассчитать поверхностные энергии для полидиметилсилоксановых цепей и для усложненного узла сшивки (см. рис. 18, *b*), воспользовавшись методом, предложенным в работах^{69,70}, то получим, что поверхностная энергия для полидиметилсилоксановых цепей составляет $20.7 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$, а для сшивающего агента она равна $30 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$. Разности этих энергий вполне достаточно для микрофазового расслоения.

Если предположить, что жесткие домены играют роль узлов сшивки, то ван-дер-ваальсов объем такого узла оценивается величиной $315.8 \text{ \AA}^3$. В то же время ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полидиметилсилоксана равен $108.15 \text{ \AA}^3$, следовательно, значение β в уравнении (56) будет равно 2.92. Теперь следует оценить величину $(E_1)_0$ в соответствии с уравнением (55). Подставив в него все необходимые параметры, получим, что при комнатной температуре $(E_1)_0 = 149 \text{ МПа}$. Тогда, уравнение (56) запишется следующим образом:

$$E_c = 149 \frac{2(173 - a \cdot 2.92)}{3 \cdot 173^2},$$

где *a* — число структур **1** в усложненном узле сшивки.

В работе⁵⁶ молярная доля метилвинилсилоксановых единиц составляла 0.0057, поэтому в последнем соотношении появляется величина 173. Факт, что экспериментальные модули на 15–25% выше, чем предсказанные теорией, свидетельствует о том, что усложненный узел сшивки содержит 9–15 остатков сшивающего агента. Данный пример показывает, что с помощью подхода, описанного выше, можно решать и обратную задачу, — сравнивая расчетные и экспериментальные значения модуля, оценивать структуру сетки и определять строение узла сшивки.

Таким образом, при переходе к частым сеткам, когда межузловой фрагмент содержит менее пяти повторяющихся звеньев, учет влияния химического строения узла становится необходимым для правильной оценки равновесного модуля высокоэластичности. С помощью данного подхода можно избавиться от непредсказуемого фронт-фактора, который обычно вводится в классическое уравнение теории высокоэластичности для того, чтобы добиться совпадения расчетных и экспериментальных значений равновесного модуля высокоэластичности. Применение обобщенного уравнения (58) позволяет с хорошей точностью прогнозировать величину равновесного модуля, что дает возможность выбирать химическое строение сетки для получения полимерных материалов с необычными свойствами.

VI. Разномодульные и градиентные полимеры на основе частых сеток

В данном разделе рассмотрим применение расчетных схем, позволяющих оценивать температуру стеклования T_g и равновесный модуль высокоэластичности E_∞ частых сеток, для создания полимерных материалов с необычными свойствами. Речь пойдет о получении упругих разномодульных полимерных материалов двух типов: 1) материалы с постоянным модулем упругости для каждого образца, но меняющимся в очень широких пределах при переходе от одного образца к другому; 2) материалы, у которых модуль упругости плавно меняется в пределах одного и того же образца в заданном направлении и при этом в веществе отсутствуют какие-либо слои или границы раздела.

Например, необходимо получить плавный переход от резины к пластмассе или наоборот в объеме одного и того же материала. Такой переход позволит создать сложные разномодульные конструкции без применения традиционных методов соединения — склейки, сварки и т.д. Сложность реализации этой идеи связана с двумя основополагающими особенностями поведения полимерных материалов, которые требуют разъяснения.

На рис. 19 схематически изображена температурная зависимость модуля упругости для типичного полимера: в области стеклообразного состояния модуль упругости, к сожалению, мало зависит от химического строения полимера и колеблется в пределах $(2-3) \cdot 10^3 \text{ МПа}$. В этом заключается первая трудность получения разномодульных и градиентных материалов. В области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое модуль упругости резко падает в узком интервале температур ($\Delta T = 20-30^\circ$). В связи с этим, на первый взгляд, может показаться, что задача получения полимеров с различными модулями упругости, лежащими, например, в интервале от $3 \cdot 10^3$ до 3 МПа, является простой — нужно получить полимеры, у которых температура стеклования близка к комнатной (если разномодульные материалы должны работать при комнатной температуре). Однако, как известно, материалы в переходной зоне проявляют ярко выраженное вязкоупругое поведение, и кроме того, их механические свойства резко меняются при очень небольшом изменении температуры как в сторону понижения (переход к пластмассе), так и в сторону повышения (переход к резине). В этом заключается вторая трудность получения разномодульных материалов, которые наряду с широким интервалом изменения модуля упругости должны обладать упругими, а не вязкоупругими свойствами, а кроме того, они должны сохранять заданный градиент свойств в широком интервале температур.

Теоретически изменения модуля упругости в широком диапазоне без применения каких-либо пластификаторов или наполнителей можно достичь, создав частосетчатые структуры, содержащие объемистые жесткие узлы, связанные гибкими линейными цепями регулируемой длины (рис. 20). Это вытекает из обобщенного уравнения (58), которое можно

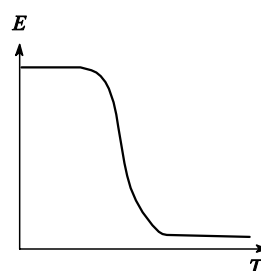


Рис. 19. Зависимость модуля упругости от температуры.

использовать для оценки равновесного модуля высокоэластичности E_∞ для сетчатых систем.

Согласно уравнению (58), большого значения E_∞ можно достичь, переходя к частым сеткам с объемистыми узлами сшивки, когда $n \rightarrow 1$, а величина $\beta > 1$. При этом, чтобы сохранить низкую температуру стеклования, линейные фрагменты между узлами должны быть очень гибкими.

В качестве структур, содержащих жесткие объемистые узлы, связанные межузловыми гибкими цепочками ($-R-$), были синтезированы сетчатые полиизоцианураты следующего химического строения:^{71–77}

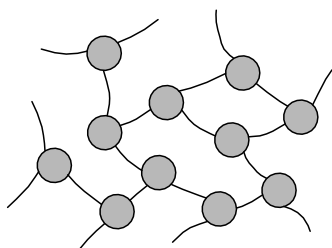
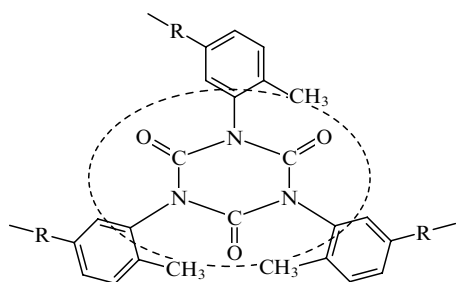
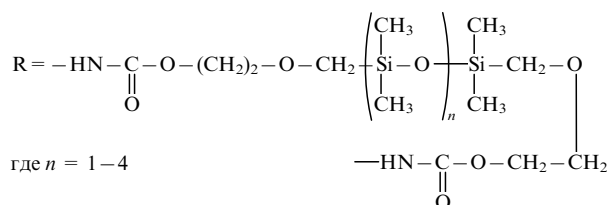


Рис. 20. Схема структуры сетки, содержащей объемистые узлы сшивки, а также короткие и гибкие цепочки в качестве межузловых фрагментов.



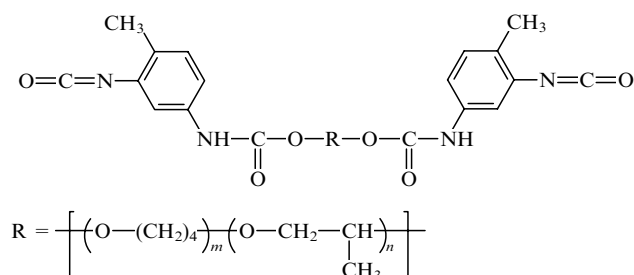
Роль узла (выделен пунктиром) выполняет изоциануратный цикл, имеющий функциональность, равную трем.

В качестве межузловых фрагментов были использованы короткие кремнийорганические цепочки^{71, 72}



В других исследованиях получали сетчатые сополимерные полиизоцианураты.^{73–76}

При синтезе данных материалов в качестве одного из исходных компонентов использовали олигомерные диолы. В результате взаимодействия этих диолов с диизоцианатом, в частности с 2,4-толуилendiизоцианатом, по реакции уретанообразования получали макродиизоцианаты



В качестве диолов можно использовать промышленные олигомерные каучуки с концевыми гидроксильными группами, например, полиэфир ПФ-ОП-15, представляющий собой олигомерный сополимер тетрагидрофурана и оксида пропилена.

Полученные из олигомерных каучуков макродиизоцианаты образуют сетчатые полимеры по реакции полициклотримеризации *in situ*, а также сополимеризуются с диизоцианатами любого строения (ароматическими, алициклическими или алифатическими), способными с достаточной скоростью образовывать сетчатые полиизоцианураты. Реально получается смешанная сополимерная структура. Полимер одновременно может содержать сетку, построенную из продуктов гомополициклотримеризации олигомера и диизоцианата, и сетку с произвольным расположением связывающих цепочек в структуре, вследствие взаимодействия олигомера и диизоцианата.

С увеличением избытка диизоцианата по отношению к олигомерному макродиизоцианату в исходной реакционной смеси возрастает содержание жестких циклических структур в образующейся сетке. Таким образом, можно по желанию изменять соотношение гибких (полиэфирных) и жестких (изоциануратных циклов с примыкающими к ним циклическими ядрами диизоцианата) фрагментов и этим регулировать в широких пределах механические свойства. Для проверки возможности такого регулирования свойств сетчатых полимеров предварительно был проведен расчет T_g исследуемых сетчатых систем в зависимости от их химического состава с использованием уравнения (6). На рис. 21 видно плавное уменьшение T_g с повышением доли гибкого каучукового фрагмента.

Проведенные расчеты равновесного модуля упругости по уравнению (53) показали,⁷⁴ что при T_g ниже комнатной равновесный модуль E_∞ может принимать высокие значения, промежуточные между значениями модулей для резины и пластмассы. Такие предварительные расчеты были проведены для сеток с кремнийорганическими межузловыми фрагментами.^{71, 72} В результате для рассматриваемой структуры получено выражение, связывающее T_g сетки с количеством диметилсилоксановых звеньев n в линейном фрагменте

$$T_g = \frac{751 + 108.15n}{2450 + 721.5n} 10^3. \quad (61)$$

Расчеты, проведенные по выражению (61), представлены в табл. 3. Видно, что температура стеклования лежит ниже комнатной и убывает по мере роста n , приближаясь к температуре стеклования полидиметилсилоксана.

В табл. 3 приведены также величины равновесных модулей, которые принимают разнообразные значения в интервале от 3 до 886 МПа в зависимости от величины n .

Исследование синтезированных сетчатых полимеров с рассмотренной выше структурой подтвердило правильность сделанных предположений и расчетов.^{71, 72} Так, E_∞ полученных сеток с кремнийорганическими межузловыми фрагментами изменяется в пределах от 3 до $3 \cdot 10^3$ МПа (рис. 22) в зависимости от длины межузлового фрагмента.

Для таких материалов очень важным является процесс микрофазового расслоения, связанный с существенно различной поверхностной энергией кремнийорганических цепочек ($\sim 21 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$) и изоциануратных узлов ($\sim 35 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$). Процесс микрофазового расслоения был подтвержден методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной микроскопии и динамического механического анализа.^{71, 72}

Процесс микрофазового расслоения может происходить как в линейных блоксополимерах или смесях полимеров, так и в сетках. В этих случаях на температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$ наблюдаются два отчетливо выраженных максимума.

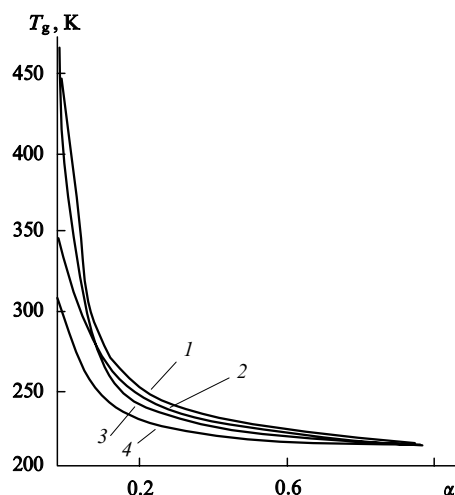
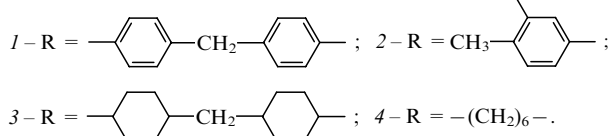


Рис. 21. Зависимость расчетной температуры стеклования T_g полиизоциануратных полимеров на основе диизоцианатов с различной структурой в зависимости от мольной доли α каучука ПФ-ОП-15.



На рис. 23 представлена температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$ для блочных образцов рассматриваемых полиизоциануратов с различной длиной межзвучных кремнийорганических фрагментов. Низкотемпературный пик смещается в сторону низких температур при увеличении длины межзвучного фрагмента, приближаясь к T_g полидиметилсилоксана. Высокотемпературный максимум, связанный с расстекловыванием системы в целом, практически не зависит от величины n , начиная с $n = 2$.

Таким образом, имеются две достаточно отчетливо выраженные температуры перехода, одну из них можно считать температурой расстекловывания полидиметилсилоксановой микрофазы в полимерной сетке, а вторую — температурой расстекловывания микрофазы, содержащей изоциануратные узлы с примыкающими к ним развязками. Это дает основание признать, что в системе существует микрофазовое расслоение, обусловленное несовместимостью полидиметилсилоксановых фрагментов и изоциануратных узлов и примыкающих к ним развязок.

Учитывая, что температуры переходов в обеих микрофазах смещены навстречу друг другу, можно рассчитать состав микрофаз, исходя из условия, что температура перехода должна совпадать с температурой стеклования микрофаз данного состава. Поскольку температура перехода в

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные характеристики отверженных макродиизоцианатов.

n	T_g , К	E , МПа	
		расчет	эксперимент
0	310	—	—
1	271	884	886
2	268	249	283
3	232	123	149
6	206	40	43
9	193	22	24
19	174	8	7
43	161	3	3
∞	150	—	—

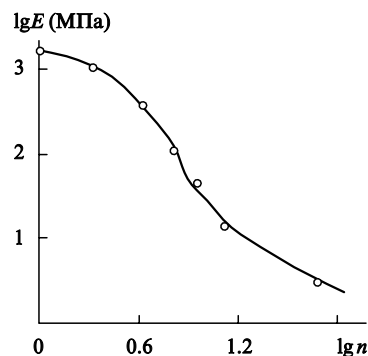


Рис. 22. Зависимость модуля упругости E от числа диметилсилоксановых звеньев n в межзвучных фрагментах полиизоциануратных сеток.

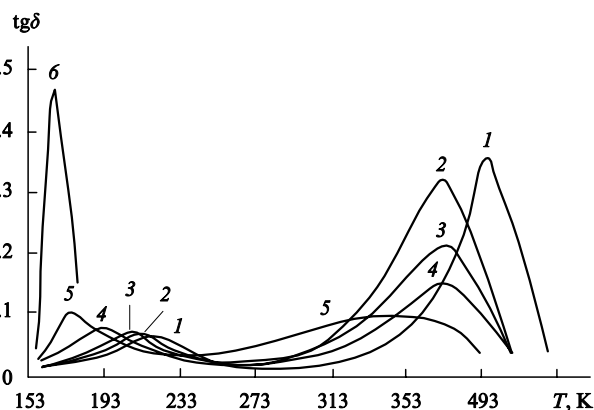
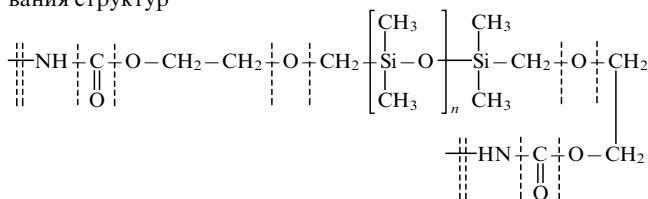


Рис. 23. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$ для блочных образцов полиизоциануратных сеток с различной длиной межзвучных кремнийорганических фрагментов. n : 1 — 1.2; 2 — 2.1; 3 — 3.2; 4 — 5.4; 5 — 9.2; 6 — 22.

микрофазе, построенной в основном из кремнийорганических фрагментов, выше температуры стеклования полидиметилсилоксана, то очевидно, что в полидиметилсилоксановой микрофазе содержатся соседние фрагменты.

Каково строение этих фрагментов? Для ответа на этот вопрос в работе⁷² проведены расчеты температуры стеклования структур



Расчет температуры стеклования проводился по формуле (6), причем осуществлялся поэтапный расчет T_g полидиметилсилоксанового фрагмента с различным n и примыкающих к нему отрезков цепей, отмеченных штриховыми линиями. Эти отрезки «наращивались» до тех пор, пока расчетная температура стеклования не начинала совпадать с экспериментально определенной температурой первого перехода. В результате оказалось, что совпадение расчетной и экспериментальной температур перехода наблюдается, когда полидиметилсилоксановые домены содержат отрезки цепей, отмеченные двумя штриховыми линиями, при этом структура этих отрезков не зависит от величины n , т.е. от длины кремнийорганической цепочки. Такой прием оценки состава микродоменов может быть распространен на любые объекты, характеризующиеся микрофазовым расслоением.

Если в системе происходит микрофазовое расслоение, то при расчете равновесного модуля высокоэластичности понятие «узла сетки», с точки зрения его химического строения, должно быть расширено. Действительно, наличие жесткой микрофазы (например, включающей изоциануратные узлы с примыкающими развязками) приводит к тому, что сама микрофаза играет роль узлов сетки. При этом нужно лишь убедиться, что температура стеклования данной микрофазы лежит выше комнатной. Наличие такого «макроузла» приводит к значительному повышению величины β в уравнении (53), а это способствует увеличению равновесного модуля высокоэластичности.

В работе⁷² такой анализ был проведен для системы, рассмотренной выше. В результате найдено, что температура T_g жестких доменов составляет 306 К, а их ван-дер-ваальсов объем — $751 \text{ \AA}^3$.

Учитывая, что ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полидиметилсилоксана равен $180.15 \text{ \AA}^3$, величина $\beta = 751/180.15 \approx 4.2$.

Экспериментально равновесные модули высокоэластичности определяли⁷² с помощью кривых релаксации напряжения, которые аппроксимировались с привлечением физически обоснованных ядер релаксации.^{78–81}

На рис. 22 представлена зависимость модуля упругости полиизоциануратных сеток от среднего числа повторяющихся звеньев полидиметилсилоксановых цепей, соединяющих узлы. Модуль упругости таких сеток, как было отмечено выше, перекрывает диапазон модулей, характерных для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Однако несмотря на это, механическое поведение данных материалов является не вязкоупругим, как для всех полимеров в переходной зоне, а упругим, характерным для полимерных стекол. Это подтверждают кривые релаксации напряжения (рис. 24). Первый образец — обычная отвержденная эпоксидная смола ЭД-20 (отвердитель — метилтетрагидрофталевый ангидрид). Температура стеклования такой системы составляет 120°C , поэтому при комнатной температуре это — стеклообразный полимер. Напряжение σ быстро релаксирует в начальный период, а затем спад σ замедляется и становится малозаметным. Второй образец — эпоксидная смола ЭД-20, отвержденная смесью полисебацеинового ангидрида и азелаиновой кислоты в такой пропорции, что переходная зона для этого образца лежит в интервале от -5 до 34°C . Кривая релаксации напряжения характерна для переходной зоны: напряжение быстро релаксирует практически вплоть до нуля.

Третий образец — полиизоциануратная сетка с линейными кремнийорганическими фрагментами с $n = 6.2$. При таких размерах линейных цепей начальное напряжение σ_0 примерно совпадает с σ_0 для вязкоупругого материала (7.5 МПа), но механическое поведение коренным образом отличается: напряжение быстро релаксирует на небольшую величину в начальный период времени, а затем спад напряжения практически прекращается, т.е. материал ведет себя как упругий стеклообразный полимер.[§]

Рассмотрим свойства градиентных материалов, полученных на основе олигомерного каучука ПФ-ОП-15 и 2,4-толуилндиизоцианата.

Для получения градиентных материалов производится плавная дозировка исходных компонентов, чем достигается направленное регулирование химического состава сетки в пределах одного и того же образца.

Таким путем в работах^{75,76} были получены образцы, в которых модуль упругости меняется от 4.5 (что характерно для резин) до 2000 МПа (что характерно для пластиков). Изменение проходило плавно в пределах одного и того же материала (без наличия границ раздела и промежуточных слоев).

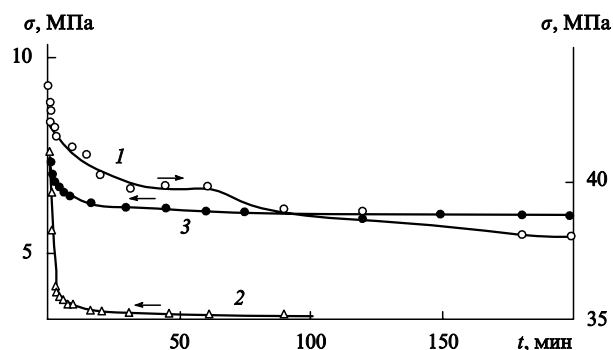


Рис. 24. Кривые релаксации напряжения для эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной изометилтетрагидрофталевым ангидридом (1), смесью полисебацеинового ангидрида и азелаиновой кислоты (2), а также для полиизоциануратной сетки с линейными кремнийорганическими фрагментами с $n = 6.2$ (3).

На рис. 25 в качестве примера приведена зависимость модуля упругости от содержания 2,4-толуилндиизоцианата в исходной реакционной смеси. Видно, что по длине образца модуль упругости меняется линейно и, таким образом, осуществляется плавный переход от резины к пластмассе без всяких границ раздела, как отмечено выше.

Для анализа характера механического поведения полученных материалов определяли кривые релаксации напряжения для микрообразцов, вырезанных из исходного макрообразца в различных областях градиента модуля упругости (рис. 26). Для сравнения на рисунке приведена кривая релаксации напряжения для вязкоупругого материала — эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной ангидридом полисебацеиновой кислоты в присутствии азелаиновой кислоты. Температура стеклования такой сетки находится вблизи комнатной температуры. (Такая же температура характерна для материала, релаксационное поведение которого иллюстрирует рис. 24 (образец 2).) Кривые релаксации напряжения строились в координатах относительное напряжение — время; относительное напряжение вычислялось как σ/σ_0 , где σ — текущее релаксирующее напряжение, σ_0 — начальное напряжение, которое развивается в момент окончания «мгновенного» задания деформации.

Относительное напряжение для обычного вязкоупругого материала быстро релаксирует практически до нуля, для полученных в работах^{75,76} сетчатых полимеров наблюдается более медленный спад напряжения, характерный для полимерных стекол или резин, с последующим переходом к очень малой скорости релаксации напряжения.

Таким образом, несмотря на то что для определенной части материала в пределах одного и того же образца характерны величины модуля переходной зоны, механическое поведение этой части является упругим, как у стекол или резин, а не вязкоупругим, характерным для всех полимеров в переходной области.

Динамический механический анализ полученных сеток показывает, что $\tan \delta$ для них, как и у упругих материалов, очень мал, значение модуля накопления E' характерно для переходной зоны.

На основе сетчатых полиизоциануратов получены пленки с градиентом модуля упругости, направленным перпендику-

[§] Следует иметь в виду, что абсолютно упругих полимерных материалов не бывает (за исключением идеальных кристаллов). Поэтому термины «упругое поведение» и «упругий материал» применительно к полимерам являются условными. Под упругим поведением подразумевается такое, при котором напряжение релаксирует очень медленно.

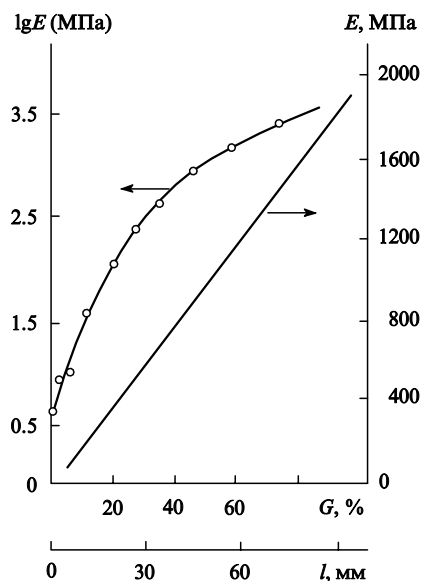


Рис. 25. Зависимость модуля упругости, изменяющегося по длине образца (l), от содержания 2,4-толуилendiоцианата (G) в его смеси с олигомерным макродиизоцианатом.

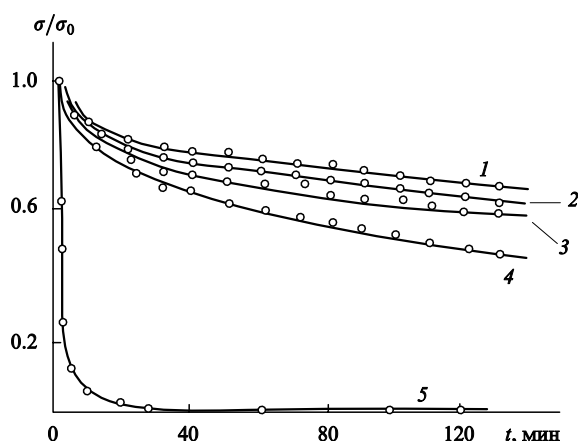


Рис. 26. Кривые релаксации напряжения для сетчатых полиизоциануратов, полученных из олигофурдиизоцианата, толуилendiоцианата при содержании последнего 6 (1), 46 (2), 27 (3); для эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденного метилтетрагидрофталевым ангидридом (4); для эпоксидного вязкоупругого полимера на основе ЭД-20, отвержденного смесью полиангидрида себаиновой (27.3%) и азелаиновой (13.8%) (5) кислот.

лярно плоскости пленки. Эти пленки, образованные из частосетчатых полимеров, обладают хорошими механическими свойствами (прочность 50 МПа, удлинение при разрыве 90%). Такие градиентные материалы лишены основного недостатка частосетчатых полимеров — хрупкости.

Таким образом, используя принципы молекулярного дизайна сетчатых полимеров и проводя целенаправленный синтез сеток, можно получать полимерные материалы с новыми свойствами. Кривые, приведенные на рис. 27, иллюстрируют механическое поведение обычных и новых полимерных материалов в широком интервале температур. Как отмечалось выше, для обычных материалов в стеклообразном состоянии наблюдается примерно один и тот же модуль упругости независимо от химического строения материала ($2-3 \cdot 10^3$ МПа). При нагревании материала до его температуры стеклования модуль упругости резко падает в узком интервале температур $\Delta T \approx 20-30^\circ$ и материал переходит в резиноподобное состояние.

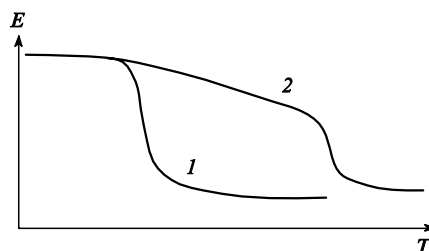


Рис. 27. Зависимость модуля упругости от температуры для обычных полимеров (1) и сеток с объемистыми узлами сшивок, а также короткими и гибкими межузловыми фрагментами (2).

Для новых материалов наблюдается совершенно иная картина. При низких температурах материал также находится в стеклообразном состоянии, как и обычный. Однако при нагревании до температуры первого релаксационного перехода модуль упругости уменьшается очень медленно (вплоть до температуры второго релаксационного перехода). Лишь после прохождения этой температуры модуль упругости резко уменьшается и материал переходит в обычное высокоэластическое состояние. При этом температурный интервал, в котором наблюдается медленное снижение модуля упругости, составляет $\sim 200^\circ$. Этот интервал является основной рабочей областью для данных материалов. Внутри этого интервала, несмотря на то что модули упругости принимают значения, характерные для переходной зоны из стеклообразного в высокоэластическое состояние, материалы проявляют упругое, а не вязкоупругое поведение. Возможно, в данном случае мы наблюдаем новое физическое состояние, отличное от стеклообразного и высокоэластического. Разумеется, это предположение является дискуссионным, хотя отличие механического поведения обычных и рассматриваемых материалов не вызывает сомнения.

VII. Оптическая чувствительность частосетчатых полимеров

Одной из характеристик оптической чувствительности материалов является коэффициент оптической чувствительности по напряжению C_σ , который представляет собой коэффициент пропорциональности между двойным лучепреломлением Δn и механическим напряжением σ , индуцирующим появление двойного лучепреломления

$$\Delta n = C_\sigma \sigma.$$

Коэффициент оптической чувствительности по напряжению C_σ является фундаментальной характеристикой материалов, используемых в поляризационно-оптическом методе исследования напряжений. Согласно этому методу, модель натурной конструкции, изготовленную из прозрачных оптически чувствительных материалов, нагружают соответствующими нагрузками. В результате в материале модели появляется двойное лучепреломление, по картине полос которого можно судить о напряженно-деформированном состоянии конструкции. В случае объемных моделей весьма эффективен метод замораживания деформаций. Модель нагревают до температуры, при которой материал модели переходит в высокоэластическое состояние, затем нагружают и под нагрузкой охлаждают до комнатной температуры, которая для обычных оптически-чувствительных материалов примерно на $80-100^\circ$ ниже температуры стеклования. Возникшие при нагружении модели деформации и оптическую анизотропию замораживают. Дальше модель распиливают на тонкие пластинки, которые затем исследуют.

Не останавливаясь на других разновидностях поляризационно-оптического метода исследования напряжений, заметим, что успешное их развитие возможно только при создании новых полимерных материалов с требуемыми оптико-механическими свойствами. Для решения различных задач требуются материалы двух типов — упругие и вязкоупругие. При исследовании методом динамической фотоупругости полей напряжений в слоистых упругих средах необходимы разномодульные полимерные материалы с отношением модулей упругости от 2 до 10, обладающие упругими свойствами как при статических, так и при динамических нагрузках. В практике метода динамической фотоупругости такие материалы появились недавно.⁷¹ Трудность их получения заключается в том, что все полимерные стекла независимо от химического строения имеют примерно одинаковый модуль упругости ($\sim 10^3$ МПа).

Казалось бы, что для получения разномодульных материалов можно синтезировать полимеры, которые при температуре испытания (например, комнатной) находились бы в переходной зоне из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Поскольку в этой зоне модуль упругости резко снижается, всегда можно подобрать материал с нужным модулем упругости. Однако материалы в переходной зоне обладают чрезвычайно сильно выраженной вязкоупругостью, в то время как для поляризационно-оптического метода исследования напряжений для решения данной задачи требуются упругие материалы. Этим двум несовместимым требованиям удовлетворяют сетчатые полимеры определенного химического строения (частые сетки, обладающие чрезвычайно большим модулем высокоэластичности, имеют низкие температуры стеклования, значительно ниже комнатной). Уровень современных исследований в области прогнозирования свойств таких систем позволяет предсказать строение частых сеток, которые удовлетворяли бы этим двум противоречивым требованиям.^{72, 82}

С использованием изложенного выше подхода спрогнозированы температуры стеклования и модули упругости сетчатых карбофункциональных кремнийорганических полиизоциануратов с различной, но малой длиной межузловых фрагментов.^{71, 72} Структура этих сеток представлена на стр. 779. Релаксационные свойства данных материалов в сравнении со свойствами вязкоупругого материала продемонстрированы выше. Рассмотрим механические и оптические свойства сеток в условиях ползучести.

На рис. 28 представлены зависимости механической и оптической ползучести от времени. Видно, что после нагру-

жения вязкоупругого материала наблюдается плавный рост значений податливости, а для кремнийсодержащих сетчатых полиизоциануратов, в отличие от типичного вязкоупругого полимера, ползучесть быстро затухает.

Таким образом, можно отметить, что для карбофункциональных кремнийорганических полиизоциануратов характерно упругое поведение, осложненное лишь слабыми признаками вязкоупругости.^{71, 72}

В табл. 4 приведены значения равновесных модулей упругости (E_∞), полученные в результате аппроксимации кривых релаксации напряжения с привлечением новых ядер релаксации,⁷⁸ обеспечивающих, наряду с высокими коэффициентами корреляции, получение ряда физических характеристик материала (количество микродефектов, начальная энтропия системы и др.). В этой же таблице помещены величины цены полосы материала по напряжению $\sigma_0^{1.0}$. Как видно из таблицы, в ряду полиизоциануратов, различающихся только количеством диметилсилоксановых звеньев между узлами сетки, оптическая чувствительность ($\sim 1/\sigma_0^{1.0}$) по напряжению с ростом величины межузловых фрагментов n возрастает. Очевидно, повышение оптической чувствительности, несмотря на уменьшение концентрации групп с большой анизотропией поляризуемости (изоциануратный цикл, ароматические кольца), связано с увеличением подвижности макроцепи, зависящей как от концентрации узлов в сетке, так и от количества диметилсилоксановых звеньев, обладающих низкой потенциальной энергией вращения связи Si—O—Si (см.⁸³).

Динамические характеристики оптико-механических свойств полимеров в значительной мере могут отличаться от статических из-за влияния временного фактора. Так, под действием кратковременных импульсных нагрузок процессы, связанные с регистрацией в модели оптической картины полос, длятся от нескольких до сотен микросекунд. В этом случае обычные квазистатические испытания на ползучесть и релаксацию напряжения не могут отразить сути происходящих при динамическом воздействии явлений, протекающих в полимерном материале.

Анализ фотограмм показывает, что продольные и поперечные волны распространяются по стержню из сетчатых полиизоциануратов с постоянной скоростью. Значения скорости распространения продольной волны C_p и динамического модуля упругости E_d , рассчитанного по уравнению

$$E_d = \rho C_p^2,$$

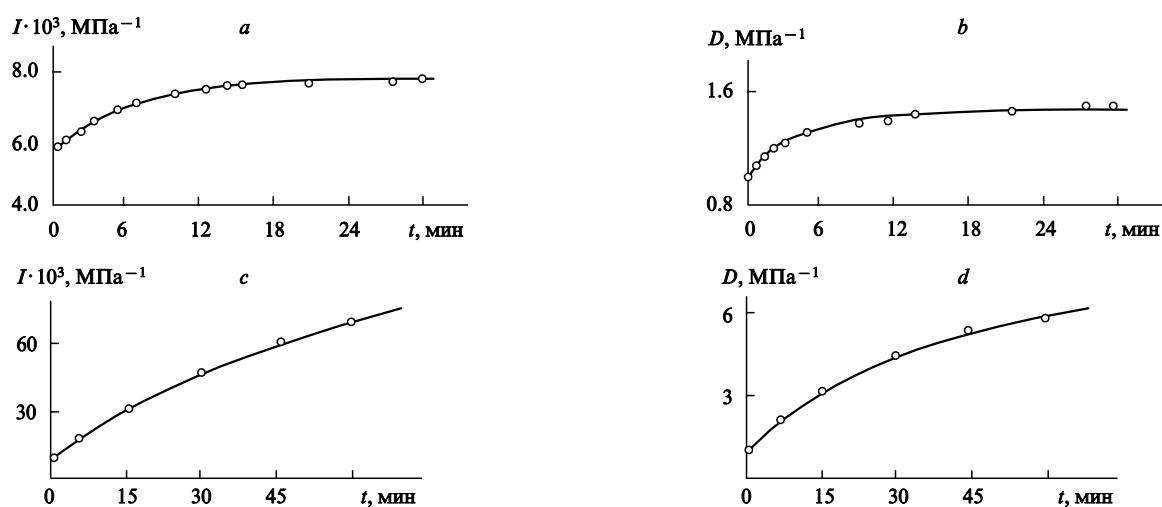


Рис. 28. Кривые механической $I(t)$ (a, c) и оптической $D(t)$ (b, d) ползучести сетчатых полиизоциануратов при $n = 6.2$, $\sigma = 1.4$ МПа (a, b) и вязкоупругого полимера на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденного смесью полиангидрида себадиновой (27.3%) (c, d) и азелаиновой (13.8%) кислот.

Таблица 4. Оптико-механические характеристики сшитых макродиизоцианатов.

n	Статическое нагружение		Динамическое нагружение		
	E_{∞} , МПа	$\sigma_0^{1.0}$, МПа (295 K)	C_p , м·с ⁻¹	E_d , МПа	$\sigma_0^{1.0}$, МПа
1.2	866	1.26	1980	4822	2.6
2.5	283	1.14	1700	3454	2.3
3.8	149	1.08	1270	1897	2.1
5.4	—	0.80	1000	1140	1.8
6.2	43	0.69	800	727	1.6
9.2	24	0.41	570	357	1.0

где ρ — плотность материала, представлены в табл. 4. Как видно, для данных материалов наблюдаются широкие диапазоны значений скорости продольной волны и динамического модуля упругости.

Таким образом, оптически чувствительные материалы на основе сетчатых полиизоциануратов с короткими цепями между узлами сетки существенно отличаются от традиционно используемых. При различном статическом модуле упругости для последних характерны практически одинаковые значения динамического модуля, а это ограничивает круг их применения при решении ряда динамических задач.

Для оценки вязкоупругих свойств сетчатых полиизоциануратов в условиях динамического воздействия рассмотрим картины импульсного нагружения полос $m(t)$ в различных сечениях l стержней.⁸² Для сопоставления значения импульсов $m(t)$ нанесены на один график (рис. 29) со сдвигом по времени, учитывающим скорость распространения волны в материалах. В отличие от типичного вязкоупругого полимера для образцов сетчатых полиизоциануратов с $n = 1-9$ характерно незначительное изменение формы импульсов и их длительностей, наблюдаемое с увеличением пройденного в стержнях расстояния, что свидетельствует о их небольшой вязкоупругости при импульсном нагружении. Следовательно, оптически чувствительные сетчатые полиизоцианураты пригодны для исследования напряженно-деформированного состояния слоистых сред методом динамической фотоупругости.

Выше были рассмотрены упругие полимерные материалы. Однако для решения ряда задач требуются оптически-чувствительные материалы, обладающие вязкоупругостью. Естественно, что вязкоупругое поведение наиболее характерно для переходной (из стеклообразного в высокоэластическое состояние) зоны.

Существующие в настоящее время способы моделирования ползучести поляризационно-оптическим методом (метод фотоползучести) основаны на специальном подборе материалов, которые обладают наряду с высокой оптической чувствительностью отчетливо выраженными вязкоупругими свойствами. Для решения этой задачи необходимо иметь сетчатые полимеры, находящиеся при температуре испытания в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Вязкоупругость материалов будет возрастать по мере приближения температуры испытания к температуре стеклования. Поэтому необходимо иметь ряд полимерных материалов с заданной T_g , разнородной от температуры испытания. Такие материалы были получены в работах⁸⁴⁻⁸⁸.

Помимо рассмотренных выше физических характеристик, таких как плотность (молярный объем), температура стеклования и равновесный модуль высокоэластичности, для частотесетчатых полимеров можно рассчитать также молярную (или удельную) теплоемкость, коэффициент термического расширения в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, диэлектрическую проницаемость,

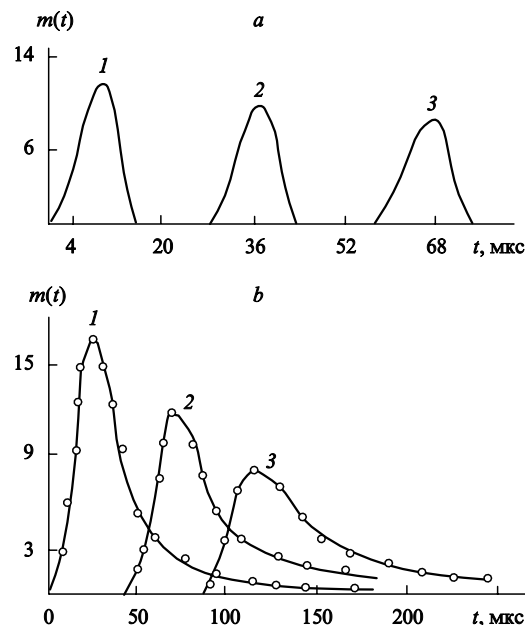


Рис. 29. Изменение картины импульсов полос $m(t)$ в различных сечениях l стержней из сетчатого полиизоцианурата при $n = 2.5$ и $l = 50$ (1); 100 (2); 150 (3) мм (a) и вязкоупругого полимера на основе ЭД-20, отвержденного смесью полиангида себациновой (27.3%) и азелаиновой (13.8%) кислот, при $l = 60$ (1); 110 (2); 160 (3) мм (b).

показатель преломления, энергию межмолекулярного взаимодействия и др. Такие свойства рассчитывают по тем же соотношениям, что и для линейных полимеров, учитывая, что в случае сеток повторяющейся единицей является не «мономерное» звено полимера, а повторяющийся фрагмент сетки.

Умение рассчитывать указанные выше характеристики дает возможность решать обратную задачу — по экспериментальным значениям характеристик оценивать структуру сетки, особенно в случаях, когда она сложная. Одним из примеров такого подхода является анализ структуры феноло-формальдегидных смол.⁸⁹

VIII. Анализ структуры сетчатых полимеров (на примере отвержденных феноло-формальдегидных смол)

Феноло-формальдегидные смолы (ФФС) — один из старейших представителей частотесетчатых полимеров, и интерес к их структуре и свойствам сохранился до сих пор.⁹⁰ Анализ структуры и свойств ФФС посвящено большое число работ, однако единого мнения о химическом строении сетки, образованной этими смолами, до сих пор не существует. Это, вероятно, обусловлено тем, что в зависимости от хода реакции отверждения ФФС структура сетки может быть различной. Помимо этого, в структуре сетки присутствуют ОН-группы, способные к образованию водородных связей. Водородные связи могут проявляться как при межмолекулярном взаимодействии ОН-групп, расположенных в соседних цепях ФФС, так и за счет взаимодействия ОН-групп, расположенных в пределах одного и того же повторяющегося звена.

Смысл таких понятий, как меж- и внутримолекулярное взаимодействие с позиций излагаемого подхода удобно пояснить с помощью упрощенной схемы (рис. 30). Рисунок 30, а иллюстрирует случай, соответствующий межмолекулярному взаимодействию, приводящему к образованию сетки физических (водородных) связей между цепями. Есте-

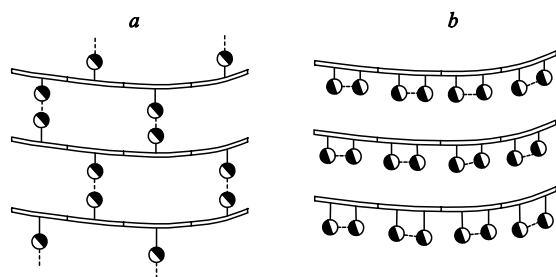
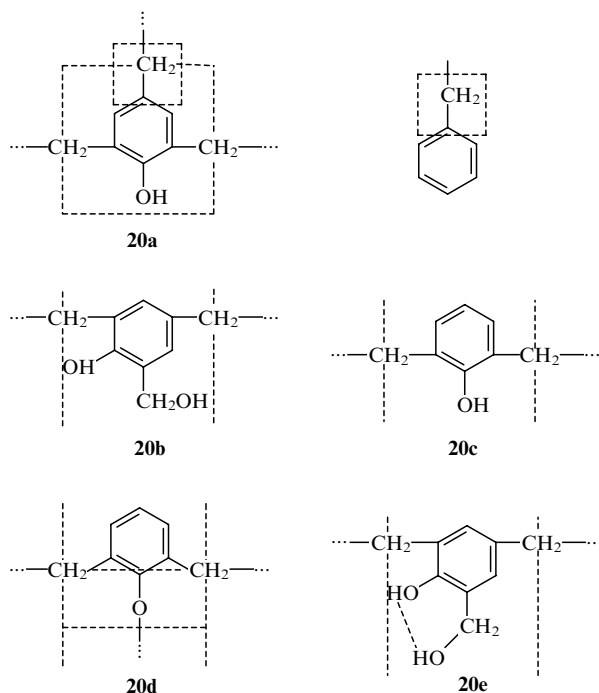


Рис. 30. Схема сетки водородных связей.

a — водородное связывание между соседними цепями; b — водородное связывание в пределах одного повторяющегося звена.

венно, что образование этой сетки способствует повышению температуры стеклования. Рисунок 30, b иллюстрирует ситуацию, когда две ОН-группы находятся в пределах одного и того же звена линейного фрагмента ФФС и тогда водородное связывание происходит в пределах этого звена, а сетка физических связей между соседними цепями не образуется. Разумеется, реально могут сосуществовать различные типы межмолекулярного взаимодействия (водородного связывания), оказывающие, как будет показано ниже, существенное влияние на свойства ФФС.

В отвержденной ФФС могут присутствовать следующие структуры (рядом со структурой 20a изображен узел сетки):



Структура 20a входит только в состав сетки, повторяющийся фрагмент которой отмечен пунктиром. Внутри фрагмента выделен узел (в соответствии с принятым нами определением химического строения узла).

Расчет температуры стеклования сетки проведем по соотношению (6). Естественно, что весь узел сетки содержит три таких набора атомов. Данные для структуры 20a представлены в табл. 1.

Подставив значения параметров в уравнение (6) для идеальной структуры 20a, получим

$$T_g = \frac{101.1}{21.5 \cdot 3 + 71.6} 10^3 = 743 \text{ К.}$$

Расчетная величина T_g существенно превышает интервал экспериментальных значений T_g . Экспериментальные значения параметров следующие: $T_g = 343\text{--}433 \text{ К}$, $\rho = 1.24\text{--}1.33 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $n = 1.57\text{--}1.63$, $\alpha = (18.0\text{--}22.5) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $C_p^s = 29\text{--}48 \text{ кал} \cdot (\text{моль} \cdot \text{град})^{-1}$.

Следовательно, реальная сетка по своей структуре отличается от идеальной.

Возможная структура ФФС 20b относится к линейному полимеру (пунктиром отмечено повторяющееся звено). Данные для этой структуры приведены в табл. 1.

Если обе ОН-группы участвуют в образовании водородных связей между цепями (см. рис. 30), то

$$\sum_j b_j = 2b_h + b_m;$$

$$\sum_j b_j = (-139.6 \cdot 2 + 16.0) \cdot 10^{-3} = -263.2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{ К}^{-1}.$$

Подстановка всех значений параметров в уравнение (5) приводит к следующему значению T_g идеальной линейной структуры 20b:

$$T_g = \frac{123.05}{505.4 - 263.2} 10^3 = 508 \text{ К}.$$

Это значение, как и для структуры 20a, выше экспериментального температурного интервала, в котором наблюдается α -переход для ФФС.

Структура 20c образует только линейные цепи, повторяющееся звено которых заключено между пунктирными линиями. Для такой структуры справедливо

$$\begin{aligned} \sum_j b_j &= b_h + b_m = (-139.6 + 16.0) \cdot 10^{-3} = \\ &= -123.6 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{ К}^{-1}. \end{aligned}$$

Подставив значения параметров в уравнение (5), найдем T_g идеальной структуры 20c

$$T_g = \frac{99.05}{331.9 - 123.6} 10^3 = 476 \text{ К}.$$

Это значение несколько превышает температурный интервал α -перехода для ФФС.

Структура 20d образует сетку, повторяющийся фрагмент которой заключен между пунктирными линиями (прямоугольником из пунктирных линий выделен узел сетки). Все параметры для структуры 20d приведены в табл. 1. Подставив значения параметров в уравнение (6), найдем значение T_g идеальной сетки, построенной из структуры 20d

$$T_g = \frac{91.25}{56.5 + 120.7} 10^3 = 515 \text{ К}.$$

Таким образом, температура стеклования такого частотного полимера достаточно высокая.

Брутто-формула структуры 20e та же, что и структуры 20b, но водородное связывание происходит внутри одного повторяющегося звена. Такая структура описана в работе⁹¹.

Если водородные связи образуются между соседними ОН-группами, расположенными в одном повторяющемся звене, то физическая сетка между цепями, обусловленная водородными связями, не образуется. Тогда при расчете

температуры стеклования при определении величины $\sum_j b_j$

необходимо принять во внимание следующее: поскольку эта структура — линейная, то нужно ввести инкремент b_m , учитывающий m -замещение в ароматическом ядре; кроме

того, имеются два ответвления от ароматического ядра, что требует введения двух инкрементов b_d . Тогда

$$\sum_j b_j = b_m + 2b_d = 16.0 - 2 \cdot 55.4 = -94.8 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \text{ K}^{-1}.$$

После подстановки значений всех параметров в уравнение (6) для структуры **20e** получаем

$$T_g = \frac{123.05}{505.4 - 94.8} 10^3 = 300 \text{ K}.$$

Это значение T_g лежит ниже температурного интервала α -перехода для отвержденных ФФС.

Расчетные температуры стеклования ни для одной из возможных идеальных структур ФФС не попадают в интервал экспериментальных. Это дает основание предположить более сложную структуру отвержденной ФФС, чем рассмотренные идеальные, что и отмечает большинство исследователей. Вероятнее всего, реальная структура ФФС состоит из набора рассмотренных идеальных структур.

С целью установления наиболее вероятной реальной структуры ФФС рассчитаем, кроме T_g , такие характеристики отвержденных ФФС, как плотность ρ , показатель преломления n , коэффициент объемного расширения α_G и молярную теплоемкость C_p^s . При выборе этих характеристик принимались во внимание их чувствительность к изменению структурной формулы вещества и факт, что с ростом температуры стеклования для разных идеальных структур ФФС может наблюдаться как рост, так и снижение значений остальных характеристик. Последнее важно для поиска наиболее вероятной структуры ФФС с помощью метода планирования эксперимента.

Вычисленные значения плотности ФФС для структур **20a–20e** приведены в табл. 5.

Для расчета показателя преломления n использовали уравнение⁷

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{k R_f}{N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_f}, \quad (62)$$

в которое входит молярная рефракция повторяющегося фрагмента R_f , складывающаяся из рефракций R_i отдельных атомов и инкрементов для разных типов связей (двойные, тройные).

Значения величин n для различных структур, найденные с помощью уравнения (62), приведены в табл. 5.

Расчеты молярной теплоемкости C_p^s в стеклообразном состоянии полимера проводили по соотношению⁹²

$$C_p^s = \sum_i C_{p,i}^s \Delta V_i - 0.77,$$

где $C_{p,i}^s$ — парциальные теплоемкости, характерные для каждого атома, ΔV_i — ван-дер-ваальсовы объемы атомов.

Коэффициент объемного расширения α связан с температурой стеклования соотношением⁷

$$\alpha = \frac{0.096}{T_g}.$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений характеристик ФФС для возможных идеальных структур (см. табл. 5) позволяет сделать вывод, что отвержденная ФФС не представляет собой идеальную сетку, а содержит набор структур. Для установления такого набора в работе⁸⁹ воспользовались методом планирования эксперимента для многокомпонентных систем с построением симплексных решеток и полиномиальных моделей «состав–свойство».

Таблица 5. Расчетные характеристики для идеальных структур отвержденных ФФС.

Структура ФФС	T_g , К	ρ , г·см ⁻³	n	$\alpha \cdot 10^4$, К ⁻¹	C_p^s , кал·моль ⁻¹ ·град ⁻¹
20a	743	1.253	1.621	1.30	31.9
20b	508	1.250	1.583	1.89	42.4
20c	476	1.205	1.604	2.02	31.4
20d	515	1.301	1.645	1.86	26.1
20e	300	1.250	1.583	3.20	42.4

В работе⁸⁹ было найдено, что одно из возможных соотношений между относительным содержанием идеальных структур, отвечающим области допустимого набора структур сеток, имеет вид: $\alpha_1 = \alpha_5 = 0.345$, $\alpha_3 = 0.2$ и $\alpha_4 = 0.11$, где α_1 , α_3 , α_4 и α_5 — молярные доли структур **20a**, **20c**, **20d** и **20e** соответственно.

Для реальной сетки найдено: $T_g = 429 \text{ K}$, $\rho = 1.248 \text{ г·см}^{-3}$, $n = 1.6057$, $\alpha = 2.238 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $C_p^s = 34.8 \text{ кал·(моль·град)}^{-1}$. Все эти величины попадают в интервал экспериментальных значений (см. табл. 5).

Учитывая наличие узкой области допустимого набора идеальных структур отвержденной ФФС, можно заключить, что рассмотренная реальная структура сетки близка к наиболее вероятной.

Таким образом, определенные выводы о строении сложных частосетчатых систем можно сделать, основываясь на сравнении экспериментальных и расчетных характеристик сетки.

IX. Заключение

Изучение влияния химического строения частых полимерных сеток на их свойства показывает, что переход от редких сеток к частым происходит, когда число повторяющихся звеньев между узлами сшивки снижается до 4–5. Особенно заметно изменение свойств, если число звеньев уменьшается до 1–2, или становится меньше 1. Основная причина кардинального изменения свойств — химическое строение частой сетки изменяется настолько, что лишь отдаленно напоминает строение исходной сетки.

Многочисленные исследования структуры и свойств частых сеток показали, что для описания зависимости равновесного модуля высокоэластичности от расстояния между узлами сшивки классическая теория высокоэластичности становится не применимой. То же самое справедливо и при решении обратной задачи — оценки расстояния между узлами сшивки на основании экспериментально измеренного равновесного модуля высокоэластичности. Все это потребовало разработки новых подходов и способов для оценки структуры и свойств частосетчатых полимеров. Анализ возможностей предложенных уравнений и расчетных схем показывает, что расстояние между узлами сшивки может быть с хорошей точностью оценено при сравнении экспериментальных и расчетных температур стеклования. Предложенное обобщенное уравнение для оценки модуля высокоэластичности позволяет рассчитывать его с хорошей точностью как для частых, так и для редких сеток. Все соотношения, рассмотренные в обзоре, не требуют никаких подгоночных параметров, а позволяют проводить анализ свойств только на основании химического строения сетки. Отметим еще одно важное обстоятельство: всякое изменение топологии сетки (появление подвешенных цепей, разветвлений, изолированных петель, циклов) приводит к изменению ее химического строения, и как следствие — к изменению физических свойств.

Большое значение имеет данный подход для прогнозирования сетчатых полимеров, обладающих необычными свой-

ствами. Прежде всего это относится к градиентным полимерным материалам, в которых модуль упругости меняется в 1000–10 000 раз в пределах одного и того же материала в заданном направлении. При этом удалось преодолеть основной недостаток полимеров, находящихся в переходной зоне из стеклообразного в высокоэластическое состояние и обладающих ярко выраженной вязкоупругостью. Полученные новые материалы, обладая модулями упругости, характерными для переходной зоны, обнаруживают упругое, а не вязкоупругое поведение.

Другой пример — использование данного подхода для предсказания необычных свойств и последующего синтеза сетчатых полимеров, которые нашли применение в методе фотоупругости.

Литература

1. А.А.Аскадский. *Высокомол. соединения*, **32А**, 2149 (1990)
2. А.И.Китайгородский. *Органическая кристаллохимия*. Изд-во АН СССР, Москва, 1955
3. А.Аскадский. *Physical Properties of Polymers, Prediction and Control*. Gordon and Breach, Langhorne, 1996
4. А.А.Аскадский, А.В.Пастухов, А.С.Маршалкович. *Высокомол. соединения*, **26А**, 160 (1984)
5. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев, А.В.Пастухов, Б.А.Розенберг, Т.И.Пономарева, Н.А.Щеголевская, А.С.Маршалкович. *Высокомол. соединения*, **25А**, 56 (1983)
6. А.А.Аскадский. *Analysis of the Structure and Properties of High-Crosslinked Polymer Networks*. (Sov. Sci. Rev. B. Chem.). Vol. 16. Pt. 3. (Ed. M.E.Vol'pin). Harwood Acad. Publ., Chur, 1992
7. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. Химия, Москва, 1983
8. А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский, Ю.И.Матвеев, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **18А**, 2097 (1976)
9. D.Braun. *Angew. Makromol. Chem.*, **76–77**, 351 (1979)
10. Пат. 2528840 РФ; *Бюлл. изобрет.*, (12), (1996)
11. D.W.Schiering, V.E.Katon, L.T.Drzal, V.B. Gupta. *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2367 (1987)
12. Y.Yu, J.P.Bell. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **26**, 247 (1988)
13. Л.И.Комарова, С.Н.Салазкин, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **16Б**, 718 (1974)
14. Ю.С.Кочергин, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, И.А.Булгакова, В.Ф.Алексеев, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **20А**, 88 (1980)
15. А.А.Аскадский, Л.Н.Белкина, К.А.Бычко, С.Н.Салазкин, И.А.Булгакова, Л.И.Комарова, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **22А**, 1383 (1982)
16. В.М.Ланцов, М.К.Петкер, А.А.Абдурахманова, И.Н.Закиров, Ю.М.Парамонов, Ю.С.Зайцев. *Высокомол. соединения*, **28А**, 1047 (1986)
17. И.Н.Закиров, В.М.Ланцов, В.С.Дериновский, Ю.Н.Смирнов, А.И.Ефремова, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомол. соединения*, **28А**, 1719 (1986)
18. В.М.Ланцов, М.К.Петкер, В.И.Иржак, Л.А.Абдурахманова, Е.И.Абрамова, И.Н.Закиров, Г.И.Васильев, Ю.С.Зайцев. *Высокомол. соединения*, **29А**, 2297 (1987)
19. В.М.Ланцов, В.Ф.Строганов, Л.А.Абдурахманова, В.М.Михальчук, Г.И.Васильев, Ю.С.Зайцев, Е.В.Сидоренко. *Высокомол. соединения*, **29А**, 1986 (1987)
20. И.Н.Закиров, В.И.Иржак, В.М.Ланцов, Б.А.Розенберг. *Высокомол. соединения*, **30А**, 915 (1988)
21. I.E.Mark. *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 762 (1982)
22. K.-G.Hausler, K.-F.Arndt, P.Zander. *Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem., Leuna-Merseburg*, **29**, 345 (1987)
23. K.Kishore, M.Joseph, M.N.Vojayshree. *J. Sci. Ind. Res.*, **47**, 662 (1988)
24. G.Ciecierski, Z.Kohman. *Polim.-Tworz. Wielkocząsteczk.*, **25**, 400 (1980)
25. T.Izumo, S.Yamamoto. *J. Coat. Technol.*, **56**, 45 (1984)
26. А.А.Щербаченко, В.В.Коновалов, А.Л.Панин, А.Г.Гроздов, М.С.Акутин. *Высокомол. соединения*, **25Б**, 44 (1983)
27. K.-F.Arndt, K.-G.Hausler. *Plast. Kautsch.*, **31**, 91 (1984)
28. К.С.Болотина, Д.С.Бадалов, В.Д.Щудов. *Механика композит. материалов*, 937 (1983)
29. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопян. *Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979. 248 с.
30. I.Havlicek, K.Dusek. In *Crosslinked Epoxies. (Proceedings of the 9th Discussion Conference)*. Prague, 1986
31. I.Alig, K.G.Hausler, W.Tanzer, S.Unger. *Acta Polym.*, **39**, 269 (1988)
32. C.Gramelt. *Int. Lab.*, **14**, 48 (1984)
33. Р.Н.Винник. *Хим. физика*, **3**, 576 (1984)
34. Т.И.Пономарева, Е.А. Джавадян, Е.Е.Альянова, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Механика композит. материалов*, 92 (1989)
35. А.М.Носков, И.И.Новиков. *Журн. прикл. химии*, **55**, 2733 (1982)
36. М.А.Маркевич, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения*, **28А**, 60 (1986)
37. Л.А.Жорина, М.И.Кнунянц, Л.В.Владимиров, А.Н.Зеленецкий, В.В.Иванов. *Высокомол. соединения*, **28А**, 1310 (1986)
38. Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский, И.В.Журавлева, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **23А**, 1347 (1981)
39. A.Shefer, M.Gottlieb. *Macromolecules*, **25**, 4036 (1992)
40. А.А.Аскадский, В.М.Литвинов, А.А.Жданов, Г.Л.Слонимский. *Высокомол. соединения*, **27А**, 2408 (1985)
41. А.А.Аскадский, В.В.Казанцева, О.А.Мельник, К.А.Бычко, А.А.Сахарова, Г.Л.Слонимский, Т.М.Фрунзе. *Высокомол. соединения*, **30А**, 1286 (1988)
42. Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский. *Высокомол. соединения*, **28А**, 1014 (1986)
43. А.С.Кузьминский, Л.В.Боркова. *Журн. физ. химии*, **32**, 2051 (1958)
44. H.Stutz, K.H.Illers, J.Mertes. *J. Polym. Sci., Part B, Polym.-Phys.*, **28**, 1483 (1990)
45. A.Hale, C.W.Macosko, H.E.Bair. *Macromolecules*, **24**, 2610 (1991)
46. T.G.Fox, P.J.Flory. *J. Appl. Phys.*, **21**, 581 (1950)
47. T.G.Fox, P.J.Flory. *J. Polym. Sci.*, **14**, 315 (1954)
48. K.Ueberreiter, G.Kanig. *J. Colloid Sci.*, **7**, 569 (1952)
49. A.T.Di Benedetto. *J. Polym. Sci., Part B, Polym.-Phys.*, **25**, 1949 (1987)
50. T.G.Fox, S.Loshaek. *J. Polym. Sci.*, **25**, 371 (1955)
51. E.A.Di Marzio. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **68**, 611 (1964)
52. A.T.Benedetto. Quoted by N.E.Neilsen. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C3**, 69 (1969)
53. S.J.Clarson, K.Dodson, J.A.Semlyen. *Polymer*, **26**, 930 (1985)
54. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев, Т.П.Матвеева. *Высокомол. соединения*, **30А**, 2542 (1988)
55. Т.П.Матвеева, Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Механика композит. материалов*, 201 (1986)
56. J.E.Mark, J.L.Sullivan. *J. Chem. Phys.*, **66**, 1006 (1977)
57. M.A.Sharaf, J.E.Mark. *J. Macromol. Sci., Macromol. Rep.*, **28**, (1), 67 (1991)
58. M.A.Sharaf, J.E.Mark. *Prepr. Polym. Mater., Sci. Eng.*, **62**, 644 (1990)
59. M.A.Sharaf, J.E.Mark. *Polym. Prepr.*, **32**, 57 (1991)
60. M.A.Sharaf, J.E.Mark. *Polym., Gels, Networks*, **1**, 33 (1933)
61. M.Gottlieb, C.W.Macosko, T.P.Lepsch. *J. Polym. Sci., Part B, Polym.-Phys.*, **19**, 1603 (1981)
62. M.Gottlieb, C.W.Macosko, G.S.Benjamin, K.O.Meyers, E.W.Merrill. *Macromolecules*, **14**, 1039 (1981)
63. J.R.Falender, G.S.Y.Yeh, J.E.Mark. *J. Chem. Phys.*, **70**, 534 (1979)
64. J.R.Falender, G.S.Y.Yeh, J.E.Mark. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7353 (1979)
65. J.R.Falender, G.S.Y.Yeh, J.E.Mark. *Macromolecules*, **12**, 1207 (1979)
66. P.J.Flory. *J. Chem. Phys.*, **66**, 5720 (1977)
67. P.J.Flory, B.Erman. *Macromolecules*, **15**, 800 (1982)
68. B.Erman, P.J.Flory. *Macromolecules*, **15**, 806 (1982)
69. А.А.Аскадский, М.С.Матевосян, Г.Л.Слонимский. *Высокомол. соединения*, **29А**, 753 (1987)
70. А.А.Аскадский, Т.В.Размадзе. *Высокомол. соединения*, **33А**, 1141 (1991)

71. А.А.Аскадский, Г.В.Суров, В.А.Панкратов, Ц.М.Френкель, А.А.Жданов, Л.И.Макарова, А.С.Маршалкович, Л.Г.Радченко. *Высокомол. соединения*, **32А**, 1517 (1990)
72. А.А.Аскадский, Г.В.Суров, В.А.Панкратов, Ц.М.Френкель, Л.И.Макарова, А.А.Жданов, И.В.Благодатских, А.В.Пастухов. *Высокомол. соединения*, **32А**, 1528 (1990)
73. А.А.Askadskii. In *The 3rd International Symposium on Structure and Functional Gradient Materials*. Lausanne, 1955. P.685
74. А.А.Askadskii, А.Е.Shvorak, Ts.M.Frenkel, Т.М.Babtschinitzer, К.А.Bychko, О.В.Kovriga, V.A.Pankratov, R.A.Varada. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1173 (1995)
75. А.А.Askadskii, L.M.Goleneva. *Macromol. Symp.*, **106**, 9 (1966)
76. А.А.Аскадский, Л.М.Голенева, К.А.Бычко. *Высокомол. соединения*, **37А**, 829 (1955)
77. А.А.Аскадский, Л.М.Голенева. В кн. *Фундаментальные проблемы науки о полимерах. (К 90-летию академика В.А.Каргина)*. (Тез. докл. Междунар. конф.). Москва, 1997. С.1-4
78. А.А.Аскадский. *Механика композит. материалов*, 403 (1987)
79. А.А.Аскадский, Г.В.Суров, В.В.Немчинов, А.Л.Блюменфельд, З.С.Вихаускас. *Высокомол. соединения*, **31А**, 1320 (1989)
80. А.А.Аскадский, А.Л.Блюменфельд, Е.Г.Гальперн, А.Л.Чистяков. *Высокомол. соединения*, **30А**, 886 (1988)
81. А.А.Аскадский. *Высокомол. соединения*, **37Б**, 332 (1995)
82. А.А.Аскадский, Г.В.Суров, А.С.Маршалкович, В.В.Двалишвили, В.А.Панкратов, Ц.М.Френкель. *Механика композит. материалов*, 3 (1991)
83. Г.М.Бартенев. *Докл. АН СССР*, **302**, 115 (1988)
84. А.А.Аскадский, Г.И.Сидорова, А.С.Маршалкович, Л.М.Голенева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **34** (4), 70 (1991)
85. А.А.Askadskii, A.S.Marshalkovich, E.G.Latysh, L.M.Goleneva, A.V.Pastukhov, G.I.Sidorova. *Appl. Solid Mech., Pt. 1*, 426 (1991)
86. А.А.Аскадский, А.В.Пастухов, А.С.Маршалкович, Л.М.Голенева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **33** (11), 100 (1990)
87. А.А.Аскадский, А.С.Маршалкович, Л.М.Голенева, Г.И.Сидорова, А.В.Пастухов. *Механика композит. материалов*, 337 (1987)
88. Л.М.Голенева, А.С.Маршалкович, А.А.Аскадский, Е.Г.Латыш. *Высокомол. соединения*, **28А**, 2582 (1986)
89. А.А.Аскадский, В.И.Кондращенко. *Высокомол. соединения*, **39А**, 1625 (1997)
90. B.L.Schuermann, In *Macromolecular Symposia. Nano-Structures and Self-Assemblies in Polymer Systems. (Abstracts of Reports at the International Conference)*. St.-Petersburg; Moscow, 1995. OL 70
91. А.Ф.Николаев. *Синтетические полимеры и пластические массы на их основе*. Химия, Москва; Ленинград, 1966
92. А.А.Аскадский, А.Ф.Клиных. *Высокомол. соединения*, **40А**, (1998) (в печати)
93. И.Г.Зедчинидзе. *Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем*. Наука, Москва, 1976

THE PECULIARITIES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-CROSSLINKED POLYMER NETWORKS

A.A.Askadskii

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5083*

The data were summarised on the structure and properties of high-crosslinked polymer networks in which the distance between crosslinked points amounted to a few repeating units or even less than one unit. The polymer networks consisting only of the crosslinked points (e.g. without linear fragments between points) have been analysed. An analysis has been made of the influence of the density of crosslinked points and various defects (branches, dangled chains) on the physical properties (glass transition temperature, modulus of elasticity, etc.). It was shown that the transition from sparse networks to the high-crosslinked networks leads to a fairly sharp change in properties, and these properties can be calculated based on chemical structure of the network. An analysis has been made of the influence of chemical structure of the crosslinked point on the properties. Non-traditional methods for assessing M_c values are given. Spacial attention is paid to the recently prepared polymer networks around which the gradient modulus materials have been prepared. These materials show a smooth variation of the modulus and refractive index within the same material.

Bibliography — 93 references.

Received 10th June 1997