

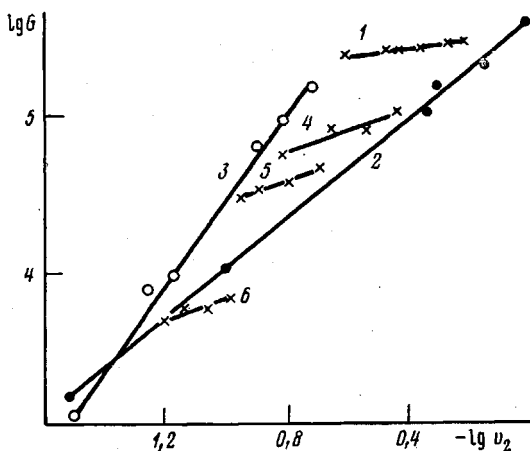
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:539.3

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ ГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НАБУХАНИЕМ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Роговина Л.З., Васильев В.Г., Слонимский Г.Л.

При исследовании структуры и свойств силоксановых сеток, полученных сшиванием  $\alpha, \omega$ -дигидроксиологодиметилсилоксана ( $\bar{M}_n=11\ 000$ ) тетраэтоксисиланом в среде большого количества хорошего растворителя — гептана [1], обнаружена совершенно иная концентрационная зависимость



Концентрационные зависимости модуля упругости силоксановых гелей, полученных различными способами: 1 — гель получен при  $v_0=1$ ,  $G \sim v_2^{1/2}$ ; 2, 3 — исходные гели, полученные при различных  $v_0$ ,  $G \sim v_2^{1,7}$  (2) и равновесно набухшие,  $G \sim v_2^{2,25}$  (3); 4–6 — гели, полученные при  $v_0=0,5$  ( $G \sim v_2^{0,5}$ ); 0,2 ( $G \sim v_2^{0,66}$ ); 0,1 ( $G \sim v_2^{0,8}$ ) соответственно и дополнительно набухшие

модуля упругости таких сеток по сравнению с сетками, формирующимися в отсутствие растворителя.

Как видно из рисунка, при набухании силоксановой сетки, полученной без растворителя, в которой число узлов при набухании не изменяется, показатель степени  $n$  зависимости модуля упругости набухшего геля  $G$  от

концентрации в нем полимера  $v_2$  составляет  $1/3$ , как это и следует из статистической теории высокоэластичности ( $G=ARTv_2v_2^{1/2}$ ). В том же случае, когда сшивание проводится в среде хорошего растворителя (гептана), т. е. различная степень набухания гелей задается концентрацией полимера в растворе  $v_0$ , при которой формируется сетка, показатель степенной зависимости  $G$  от  $v_2=v_0$  составляет 1,7; при равновесном набухании этих сеток в том же растворителе ( $v_2 < v_0$ ),  $n$  становится равным 2,25. Значения показателя степени находятся в соответствии с теми величинами, которые предсказываются скейлинговым подходом к растворам полимеров и гелям в хороших растворителях, исходящим из уменьшения числа образующихся связей при понижении концентрации [2].

В том случае, когда сетки синтезируют в растворах различных концентраций и для каждой из них далее измеряют дополнительное набухание в том же растворителе со временем, в результате чего число связей для каждой сетки не меняется, показатель  $n$  степенной зависимости  $G$  от концентрации  $v_2$  полимера в набухшем геле возрастает с уменьшением концентрации  $v_0$ , при которой сетка образовалась, т. е. с уменьшением числа связей в сетке. Из рисунка видно, что при изменении  $v_0$  от 1 до 0,1  $n$  возрастает от 0,33 до 0,8.

Аналогичная закономерность обнаружена и для частых сеток — полиизоциануратов, для которых  $n$  изменяется с 2,7 до 3 с ухудшением качества растворителя [3].

Обнаруженное явление и описывающие его новые зависимости обусловлены различием структур сеток, синтезированных при разных концентрациях в растворе, вследствие изменения механизма их формирования, в частности возрастания доли внутримолекулярной циклизации при уменьшении концентрации раствора. Практически это означает, что в зависимости от условий получения набухшие полимерные сетки обладают при одном и том же содержании растворителя существенно различными модулями упругости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 254.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 368.
3. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, т. 25, № 1, с. 182.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступило в редакцию  
15.V.1985