

УДК 541.64 : 539.3

**ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ РАВНОВЕСНОГО  
МОДУЛЯ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ И ВЕЛИЧИНЫ  $M_c$ ,  
ДЕЙСТВУЮЩЕЕ ДЛЯ РЕДКИХ И ЧАСТЫХ СЕТОК**

Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Матвеева Т. П.

На основе аддитивной схемы предложено уравнение, позволяющее рассчитывать величину равновесного модуля высокоэластичности и ММ межузлового фрагмента, исходя из химического строения сетки. Это уравнение применимо для редких и частых сеток. Для редких сеток предложенное соотношение переходит в обычное уравнение классической теории высокоэластичности. Предлагаемый подход проверен на сетках на основе эпоксиангидрокислотных полимеров и на основе ПДМС.

Для оценки равновесного модуля высокоэластичности  $E_\infty$  и ММ межузлового фрагмента  $M_c$  в случае сетчатых эластомеров с достаточно редкими шпивками пользуются известным уравнением классической теории высокоэластичности

$$E_\infty = 3\rho \frac{RT}{M_c}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность сшитого эластомера,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Применение уравнения (1) к частым сеткам, межузловой фрагмент которых содержит очень малое количество звеньев вплоть до 1 и даже меньше, приводит к существенным расхождениям экспериментальных и расчетных значений  $E_\infty$ . Введение непредсказуемого фронт-фактора в уравнение (1) не изменяет ситуацию в лучшую сторону, поскольку, сопоставляя расчетные и экспериментальные значения  $E_\infty$ , можно лишь оценить этот фронт-фактор. В связи с этим в данной работе сделана попытка получения обобщенного соотношения для оценки  $E_\infty$  и  $M_c$ , действующего как для редких, так и для частых сеток.

В предыдущем сообщении [1] нами была предложена аддитивная схема для расчета модуля упругости линейных и сетчатых полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Развивая идеи работы [1] применительно к высокоэластическому состоянию, покажем, каким образом можно учесть наличие большого количества узлов в случае частых сеток.

Рассматривая всю систему (сетчатый эластомер) как состоящую из двух подсистем — упругой и поворотной-изомерной, рассмотрим сначала последнюю. В работе [2] было показано, что для определения коэффициента упругости поворотной-изомерной подсистемы необходимо знать разность энергий поворотных изомеров, которая следующим образом зависит от размеров молекулярных дефектов  $l_i^d$  в полимере:

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

где  $D_i$  — усредненная энергия межмолекулярного взаимодействия, характерная для атома данного типа;  $a$  — экспоненциальный множитель в потенциале Морзе.

<sup>1</sup> На понятия молекулярного дефекта остановимся ниже; в дальнейшем будем его называть просто дефектом.

Перепишем соотношение (2) в виде

$$\Delta E_i = 4D_i a^2 R_i^2 \left( \frac{l_i^d}{R_i} \right)^2, \quad (3)$$

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

В работе [2] была сделана оценка величины  $aR_i$ , причем оказалось, что  $aR_i \approx 6$ .

Для того 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. Определим их через коэффициенты молекулярной упаковки, исходя из следующих соображений: будем считать, что в аморфном состоянии

$$K_a = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i + \sum_i \delta_i^a \Delta V_i}, \quad (4)$$

а в кристаллическом

$$K_k = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i + \sum_i \delta_i^k \Delta V_i}, \quad (5)$$

где  $\delta_i^a$  и  $\delta_i^k$  — величины, которые отличают реальную упаковку от упаковки атомов, представленных в виде ван-дер-ваальсовых объемов (индексы «к» и «а» относятся к кристаллическому и аморфному состояниям соответственно).

Расчеты значений  $\delta_i^a$  и  $\delta_i^k$  осуществлялись на основании данных по коэффициентам упаковки для различных полимерных систем методом наименьших квадратов. Для больших групп полимеров разных классов (для аморфных их количество было  $>70$ , для кристаллических  $>30$ ) в соответствии с формулами (4) и (5) были составлены избыточные системы уравнений, правую часть которых в первом случае рассчитывали как  $\sum_i \Delta V_i (1/K_a - 1)$ , а во втором —  $\sum_i \Delta V_i (1/K_k - 1)$ . Величину  $K_a$  с точ-

ностью 1,5%, согласно работе [3], принимали равной 0,681.

При определении инкрементов  $\delta_i^k$ , входящих в выражение для коэффициентов упаковки в кристаллическом состоянии, было также проведено усреднение по коэффициентам упаковки, причем для полимеров, имеющих различную кристаллическую структуру, значения коэффициентов упаковки брались для таких типов структур, образование которых более вероятно [4, 5]. Например, для ПЭ в кристаллическом состоянии характерны три типа элементарной ячейки: ромбическая ( $K_k = 0,736-0,746$ ), псевдомоноклинная ( $K_k = 0,710$ ) и триклинная ( $K_k = 0,745$ ). Значение  $K_k$  для ПЭ было взято равным 0,745, поскольку триклинная структура наиболее распространена из приведенных типов.

По такому же типу были отобраны коэффициенты упаковки и у других полимеров, которые характеризуются несколькими типами кристаллических структур. Далее по выбранным таким образом значениям коэффициентов упаковки полимеров различных классов было найдено среднее значение  $K_k = 0,724$ , используя которое провели расчеты инкрементов  $\delta_i^k$ . Так как среднее значение коэффициента упаковки в кристаллическом состоянии  $\langle K_k \rangle$  имеет максимальное отклонение от значений коэффициентов упаковки реальных кристаллических полимеров  $\pm 5\%$ , то, принимая среднее значение равным 0,724, получаем значение коэффициента

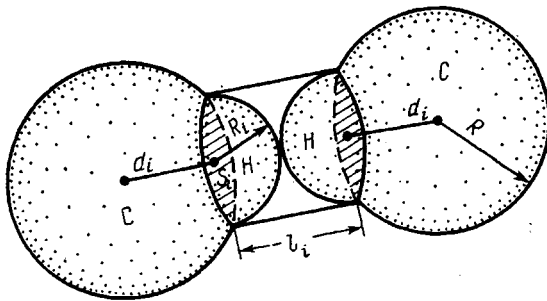


Рис. 1

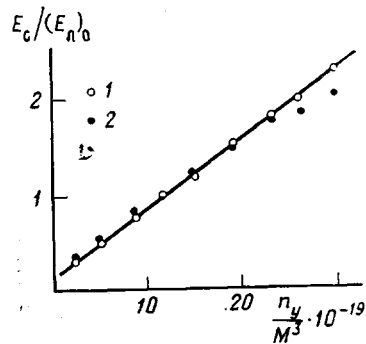


Рис. 2

Рис. 1. Ван-дер-ваальсовы поверхности, через которые осуществляется межмолекулярное взаимодействие в случае атомов водорода, валентносвязанных с атомами углерода («цилиндр взаимодействия»)

Рис. 2. Расчетные (1) и экспериментальные (2) зависимости  $E_c/(E_n)_0$  от плотности узлов для эпоксиангидрокислотных полимеров

упаковки конкретного полимера с погрешностью  $\pm 5\%$ . Найденными значениями инкрементов  $\delta_i^k$  будем пользоваться в дальнейшем для определения разности энергий поворотных изомеров. Так как погрешность определения разности энергий  $\Delta E$  по спектроскопическим данным [6, 7] составляет  $\pm 20\%$ , то получаемой нами погрешностью  $\pm 5\%$  можно пренебречь и ориентироваться на среднее значение  $K_n$ . Расчетные значения  $\delta_i^a$  и  $\delta_i^k$  приведены в табл. 1.

Выражая относительный свободный объем как  $[\sum_i (\delta_i^a - \delta_i^k) \Delta V_i] / \sum_i \Delta V_i$  и используя найденные значения  $\delta_i^a$  и  $\delta_i^k$ , получаем для ряда

полимеров следующие результаты: 0,114 для ПЭ, ПП, ПБ; 0,113 для ПТФЭ; 0,115 для полихлоропрена; 0,119 для ПВХ и т. д. Эти данные согласуются со значением  $(\alpha_L - \alpha_G) T_c = 0,115$ , предложенным Симхой и Бойером, где  $\alpha_L$  и  $\alpha_G$  — коэффициенты объемного расширения в высокоэластическом и стеклообразном состояниях соответственно;  $T_c$  — температура стеклования.

Для определения размера дефекта  $l_i^d$  рассмотрим «цилиндр взаимодействия» (рис. 1), понятие о котором было введено в работе [1]. Его объем складывается из объемов взаимодействующих атомов  $\Delta V_i$  и собственно объема дефекта, характеризуемого  $\delta_i \Delta V_i$

$$V_n^k = 2\Delta V_i + \delta_i^k \Delta V_i$$

$$V_n^a = 2\Delta V_i + \delta_i^a \Delta V_i$$

Отсюда величина дефекта равна

$$l_i^d = \frac{V_n^a - V_n^k}{2S_n} = \frac{\delta_i^a - \delta_i^k}{2} \frac{\Delta V_i}{S_n}, \quad (6)$$

где  $\Delta V_i$  — часть ван-дер-ваальсового объема  $i$ -го атома, которая не пере-

Таблица 1

Значения  $\delta_i^a$  и  $\delta_i^k$  для ряда атомов

Атом	$\delta_i^a$	$\delta_i^k$	Атом	$\delta_i^a$	$\delta_i^k$
Углерод	0,45	0,35	Хлор	0,47	0,34
Кислород	0,49	0,35	Фтор	0,47	0,35
Водород	0,50	0,34	Сера	0,41	0,35
Азот	0,30	0,28			

Исходные данные и результаты расчета  $\Delta E_i$ 

Тип атома	$\Delta V_i, \text{Å}^3$	$S_i, \text{Å}^2$	$D_i$ [2], кДж/моль	$l_i^d, \text{Å}$	$\Delta E_i,$ кДж/моль
$\text{H} \begin{array}{ c } \hline 1,08 \\ \hline \end{array} \text{C}$	2,0	4,0	3,7	0,04	0,113
$\text{H} \begin{array}{ c } \hline 1,08 \\ \hline \end{array} \text{O}$	4,7	4,3	3,86	0,088	0,569
$\text{H} \begin{array}{ c } \hline 1,08 \\ \hline \end{array} \text{N}$	3,5	4,5	3,86	0,06	0,262
$\text{O} \begin{array}{ c } \hline 1,28 \\ \hline \end{array} \text{C}$	5,85	5,8	2,94	0,07	0,201
$\text{C} \begin{array}{ c } \hline 1,50 \\ \hline \end{array} \text{O} \begin{array}{ c } \hline 1,50 \\ \hline \end{array} \text{C}$	3,4	2,27	2,35	0,105	0,362
$\text{H} \begin{array}{ c } \hline 1,08 \\ \hline \end{array} \text{O} \begin{array}{ c } \hline 1,50 \\ \hline \end{array} \text{C}$	5,6	3,4	2,94	0,115	0,543

крывается ван-дер-ваальсовым объемом атома, химически с ним связанного; величина 2 в знаменателе появляется вследствие того, что величина амплитуды перескока  $i$ -го атома равна половине размера дефекта.

Оценим величину  $l_i^d$ . Для этого рассмотрим предельный случай, когда радиус основания «цилиндра взаимодействия» равен радиусу ван-дер-ваальсового объема  $i$ -го атома. Тогда

$$l_i^d = (\delta_i^a - \delta_i^n) \frac{1}{3} R_i \quad (7)$$

Для углеводородных полимеров  $R_i = R_H$  и размер дефекта — постоянная величина  $l_i^d = 0,053 R_H$ . Подставив полученное значение  $l_i^d$  в выражение (3), найдем величину вклада атома водорода в разность энергий поворотных изомеров  $\Delta E_H = 4,56$  кДж/моль. Найденное значение по порядку величины соответствует спектроскопическим данным относительно величины разности энергий поворотных изомеров. В дальнейшем значение  $\Delta E_H$  будет учтено по более точному соотношению (6).

Как показали проведенные ранее [2] расчеты температуры плавления  $T_m$ , энергия межмолекулярного взаимодействия  $D_i$ , которая входит в выражение (3), для атома данного типа зависит от того, входит ли он в состав группы атомов, образующих водородную связь или диполь-дипольное взаимодействие. Поэтому при расчете  $\Delta E$  по формуле (3) влияние указанных типов специфического взаимодействия будет проявляться в основном через энергию межмолекулярного взаимодействия  $D_i$  атома данного типа, а инкременты  $\delta_i^a$  и  $\delta_i^n$ , как показывают расчеты, не зависят от влияния водородных связей и диполь-дипольного взаимодействия. Значения  $\Delta E_i$  для водорода и кислорода, рассчитанные по формуле (5) приведены в табл. 2.

В случае, когда повторяющееся звено состоит из набора атомов разного типа, введем понятие эффективной разности энергии  $\Delta E_{эф}$  поворотных изомеров, которую можно найти следующим образом. Используем соотношение, полученное в работе [2], для оценки модуля упругости аморфных полимеров<sup>2</sup>

$$E = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \frac{\Delta V_i S_i}{\kappa_i l_i}} \quad (8)$$

где  $\Delta V_i$  — ван-дер-ваальсов объем  $i$ -го атома повторяющегося звена;  $S_i$  — ван-дер-ваальсова поверхность  $i$ -го атома, через которую происходит межмолекулярное взаимодействие (рис. 1);  $\kappa_i$  — коэффициент упругости связи  $i$ -го атома;  $l_i$  — характерный размер связи (рис. 1).

<sup>2</sup> В работе [2] при написании уравнения (5.90) допущена опечатка; это уравнение следует читать, как уравнение (8) в данной работе.

Для высокоэластического состояния знаменатель выражения (8) равен  $\sum_i \frac{S_i \Delta V_i}{\kappa_{ri} l_i}$ , где  $\kappa_{ri}$  — коэффициент упругости поворотно-изомерной подсистемы. Величина  $\kappa_{ri}$ , согласно работе [2],

$$\kappa_{ri} = \frac{RT}{q_i (l_i^d)^2}, \quad (9)$$

где  $q = \exp\left(\frac{\Delta E_i}{RT}\right)$ ;  $\Delta E_i$  — разность энергий поворотных изомеров. С учетом соотношения (9) знаменатель уравнения (8) примет вид

$$\sum_i \frac{(l_i^d)^2 S_i q_i}{RT l_i} \Delta V_i$$

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

$$\sum_i \frac{(l_i^d)^2 S_i q_i}{l_i} \Delta V_i = \frac{(l_{эф}^d)^2 q_{эф} S_{эф} \sum_i \Delta V_i}{l_{эф}} \quad (10)$$

Так как  $l_{эф}$ , согласно соотношению (2), вычисляется из соотношения  $(l_{эф}^d)^2 = \frac{\Delta E_{эф}}{4D_{эф} a^2}$ , где  $D_{эф} = \alpha RT_m$ , а  $S_{эф} = \langle S \rangle$  и  $l_{эф}^d = \langle l \rangle$ , то условие (10)

можно записать следующим образом:

$$\sum_i \frac{(l_i^d)^2 S_i q_i}{l_i} \Delta V_i |_{T=T_m} = \frac{\Delta E_{эф} q_{эф} \langle S \rangle}{4\alpha RT_m a^2 \langle l \rangle} V_{пов} \quad (11)$$

Левая часть выражения (11) известна, а в правой части  $\langle S \rangle$  и  $\langle l \rangle$  также известны. Поэтому задача сводится к поиску решения уравнения типа  $b = xe^x$ , где  $x = \Delta E_{эф} / RT_m$ , а  $b$  включает все известные члены уравнения (11). На основании этого можно определить, как влияют атомы различного типа на  $\Delta E_{эф}$ . Если в качестве исходного, наиболее типичного атома, входящего в полимеры, взять атом водорода и соответствующую ему величину  $\Delta E_H$ , то появление в структуре повторяющегося звена атомов другого типа с  $\Delta E_i$  приведет к изменению  $\Delta E_{эф}$ , причем это изменение зависит от того, с каким весовым коэффициентом входит этот атом в повторяющееся звено. Величина  $\Delta E_{эф}$  будет либо возрастать, либо уменьшаться:  $\Delta E_{эф} > \Delta E_H$ , если  $\Delta E_i > \Delta E_H$ , и  $\Delta E_{эф} < \Delta E_H$ , если  $\Delta E_i < \Delta E_H$ .

Рассчитаем  $\Delta E_{эф}$  для ПЭО, используя данные, приведенные в табл. 2. Проведя вычисления, получаем уравнение  $xe^x = 1,17$ . Отсюда  $x = 1,7$  и  $\Delta E_{эф} \approx 4,51$  кДж/моль. Этот результат хорошо согласуется с данными, приведенными в работе [7]; для ПЭО  $\Delta E = 3,76 \pm 0,29$  кДж/моль.

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

$$1/E_c = c/E_n + (1-c)/E_y$$

или

$$E_c = \frac{E_n}{c + (1-c) \frac{E_n}{E_y}}, \quad (12)$$

где  $E_n$  и  $E_y$  — модули для линейных фрагментов и узлов;  $c$  — концентрация линейных фрагментов.

Поскольку формула (12) получена путем суммирования сжимаемостей линейных фрагментов полимерной цепи и узлов, соответственно

$c = \left( \sum_i \Delta V_i \right)_x / \sum_i \Delta V_i$ , где  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_x$  — ван-дер-ваальсов объем линейного фрагмента;  $\sum_i \Delta V_i$  — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося

фрагмента полимера. Что касается понятия узла сетки с рассматриваемых позиций, то оно было дано в работах [2, 8]: узлом сетки является атом, от которого происходит разветвление, плюс соседние, химически связанные с ним атомы со своими ближайшими заместителями. Ниже строение узла будет продемонстрировано на конкретных примерах.

$$\text{Величина } \frac{\left( \sum_i \Delta V_i \right)_x}{\sum_i \Delta V_i} \text{ может быть записана в виде}$$

$$\frac{\left( \sum_i \Delta V_i \right)_x}{\sum_i \Delta V_i} = \frac{n \left( \sum_i \Delta V_i \right)_x^a}{\sum_i \Delta V_i + n \left( \sum_i \Delta V_i \right)_x^a},$$

где  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_x^a$  — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного фрагмента;  $n$  — число повторяющихся звеньев, приходящихся на один узел.

Вводя обозначения  $\xi = E_x/E_y$  и  $\beta = \left( \sum_i \Delta V_i \right)_x / \sum_i \Delta V_i$ , где  $E_x$  — модуль упругости линейного полимера;  $E_y$  — модуль упругости сетчатого полимера, состоящего из одних узлов, получаем следующее соотношение:

$$c = n / (n + \beta)$$

и выражение (12) преобразуется к виду

$$\frac{E_x}{E_c} = c + (1 - c) \xi = \frac{n}{n + \beta} + \frac{\beta \xi}{n + \beta} \quad (13)$$

Так как полимер, построенный из одних узлов, имеет модуль, на много десятичных порядков превышающий модуль линейного эластомера, то  $\xi \ll 1$  и для частых сеток  $\xi \ll \beta$ . Поэтому вторым членом в выражении (13) можно пренебречь. Отсюда получаем, что

$$\frac{E_x}{E_c} = \frac{n}{n + \beta} \quad (14)$$

Вернемся теперь к эффективным значениям  $l_{\text{эф}}$ ,  $q_{\text{эф}}$ ,  $l_{\text{эф}}^d$  и  $S_{\text{эф}}$ . Учитывая, что коэффициент упругости поворотно-изомерной подсистемы пропорционален среднестатистическому числу  $n$  звеньев, заключенных в линейных фрагментах между узлами, можно записать соотношение (8) в виде

$$E_x = \frac{l_{\text{эф}} RT}{(l_{\text{эф}}^d)^2 q_{\text{эф}} S_{\text{эф}} n}, \quad (15)$$

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

$$(E_x)_0 = \frac{l_{\text{эф}} RT_0}{(l_{\text{эф}}^d)^2 q_{\text{эф}}^0 S_{\text{эф}}}, \quad (16)$$

Взяв отношение этих модулей, получаем

$$\frac{E_{\pi}}{(E_{\pi})_0} = \frac{T}{T_0} \frac{q_{\text{эф}}^0}{q_{\text{эф}}}, \quad (17)$$

$$\text{где } q_{\text{эф}} = \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{эф}}}{RT}\right) \quad \text{и} \quad q_{\text{эф}}^0 = \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{эф}}}{RT_0}\right).$$

Подставив данное выражение в соотношение (14), имеем

$$\frac{E_c}{(E_{\pi})_0} = \frac{n+\beta}{n^2} \frac{T}{T_0} \frac{q_{\text{эф}}^0}{q_{\text{эф}}} \quad (18)$$

Для практических расчетов необходимо учитывать, что повторяющийся фрагмент сетки состоит из  $n \cdot \Phi/2$  повторяющихся звеньев, и поэтому выражение (18) с учетом функциональности  $\Phi$  необходимо записать в виде

$$\frac{E_c}{(E_{\pi})_0} = \frac{2(n+\beta)}{\Phi n^2} \frac{T q_{\text{эф}}^0}{T_0 q_{\text{эф}}} \quad (19)$$

Экспериментальную проверку соотношения (19) проводили на образцах отвержденной эпоксидной смолы марки ЭД-20; в качестве отвердителя использовали метилтетрагидрофталевый ангидрид, а в качестве соотвердителя — азелаиновую кислоту. Последнюю добавляли в композиции для увеличения  $M_c$ . Подробно синтез и свойства данных сеток описаны в работе [9].

На рис. 2 показана зависимость  $E_c/(E_{\pi})_0$  от количества узлов  $n_y$  в единице объема; видно достаточно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных.

Проанализируем более детально уравнение (19), сопоставив его с уравнением (1) классической теории высокоэластичности. Легко видеть, что эти уравнения аналогичны, причем уравнение (19) описывает модуль как для редких, так и для частых сеток. Действительно, записав, что  $n = M_c/M_0$  из уравнения (10) получаем

$$E_c = (E_{\pi})_0 \frac{2}{\Phi} \frac{(M_c/M_0 + \beta)}{(M_c/M_0)^2} \frac{T}{T_0} \frac{q_{\text{эф}}^0}{q_{\text{эф}}}, \quad (20)$$

где  $M_0$  — ММ повторяющегося звена.

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

$$E_c = (E_{\pi})_0 \frac{2}{\Phi} \frac{M_0}{M_c} \frac{T}{T_0} \frac{q_{\text{эф}}^0}{q_{\text{эф}}} \quad (21)$$

Сопоставляя формулы (1) и (21), находим, что

$$(E_{\pi})_0 = \frac{3\rho R \Phi T_0 q_{\text{эф}}}{2M_0 q_{\text{эф}}^0} \quad (22)$$

Если измерения модуля проводить при  $T = T_0$ , то  $q_{\text{эф}} = q_{\text{эф}}^0$ , и уравнение (19) упрощается, принимая вид

$$E_c = (E_{\pi})_0 \frac{2(n+\beta)}{\Phi n^2} \quad (23)$$

При наличии больших фрагментов цепей между узлами (редкие сетки) соблюдается условие  $\beta \ll n$ , и уравнение (23) переходит в соотношение

$$E_c = (E_{\pi})_0 \frac{2}{\Phi n} \quad (24)$$

Значения  $\beta$ ,  $E_c$  и  $T_c$  для сеток на основе ПДМС

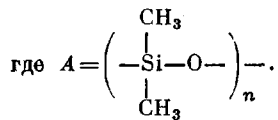
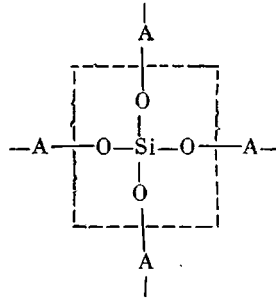
$n$	$\beta$	$E_c$ , МПа	$T_c$ , К	$n$	$\beta$	$E_c$ , МПа	$T_c$ , К
1	0,482	146	180	5	0,096	20,1	156
2	0,241	55,2	165	7	0,069	14,2	154
3	0,160	34,6	160	10	0,048	9,9	153
4	0,120	25,4	158				

и с учетом соотношений (22)  $T_0/T = q_{эф}^0/q_{эф}$  и  $M_0 n = M_c$  получаем

$$E_c = \frac{3\rho RT}{M_c}, \quad (25)$$

т. е. соотношение (25) полностью совпадает с уравнением (1). Соотношение (23) удобно для практических расчетов модуля частых сеток, причем величина  $(E_n)_0$  может быть рассчитана либо по уравнению (22), либо определена на основе экспериментальных данных по равновесному модулю для редких сеток, когда  $n \gg 1$ .

В качестве примера рассмотрим модельные сетки на основе ПДМС, исследованные в работе [10]. Строение сетки имеет вид



Узел сетки, согласно определению, данному выше, обведен штрихом. Для оценок ван-дер-ваальсова объема узла и межузлового фрагмента воспользуемся табулированными значениями объемов, приведенными в работе [2].

В результате получаем  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_y = 34,7 \text{ \AA}^3$ ;  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_n = n \cdot 72,1 \text{ \AA}^3$ .

Величину  $(E_n)_0$  определим по соотношению (23), используя экспериментальные данные работы [10]. В результате получаем  $(E_n)_0 = 197$  МПа.

Результаты расчета равновесного модуля приведены в табл. 3 для разных значений  $n$ . Там же приведены расчетные значения температуры стеклования  $T_c$  сеток; расчет выполняли по соотношению, данному в работе [2]. Видно, что при очень низкой температуре стеклования ПДМС-сеток могут быть получены очень высокие значения модуля упругости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеева Т. П., Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. // Механика композит. материалов. 1986. № 2. С. 201.
2. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
3. Слоимский Г. Л., Аскадский А. А., Кигайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
4. Джейл Ф. Х. // Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 484 с.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // Статистическая физика. М., 1964. 568 с.



6. Волькенштейн М. В. // Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., 1959. 466 с.
7. Флори П. // Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. 440 с.
8. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Щеголевская Н. А., Маршалкович А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 56.
9. Пастухов А. В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1985. 279 с.
10. Mark J. E., Sullivan J. L. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 3. P. 1006.

Московский инженерно-строительный  
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию  
30.VI.1987

**THE GENERALIZED EQUATION FOR EVALUATION  
OF THE EQUILIBRIUM MODULUS OF ELASTICITY AND  $M_c$  VALUE  
FOR THIN AND DENSE NETWORKS**

Askadskii A. A., Matveev Yu. I., Matveeva T. P.

S u m m a r y

Basing on the additive scheme the equation for calculation of the value of the modulus of the rubber-like elasticity and  $M_c$  of the chain fragment between cross-links from the chemical structure of a network is proposed. This equation is valid both for thin and dense networks. For thin networks it converts into the usual equation of the classic theory of the rubber-like elasticity. The proposed approach has been checked for networks obtained from epoxyanhydridoacidic polymers and from PDMS.