

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. А. А. Аскадский, Г. В. Суров, В. А. Панкратов,
 Ц. М. Френкель, А. А. Жданов, Л. И. Макарова,
 А. С. Маршалкович, Л. Г. Радченко

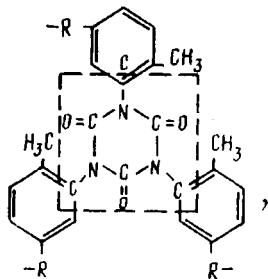
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗНОМОДУЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

Расчетным путем предсказана возможность получения полимерных стекол, обладающих широким набором модулей упругости. Изучены свойства таких стекол, полученных реакцией полициклотримеризации карбофункциональных кремнийорганических макродиизоцианатов. Эти полимеры содержат объемистые узлы сетки, построенные из изоциануратного цикла с примыкающими к нему углеводородными фрагментами, и кремнийорганические цепочки, расположенные между узлами. Такие стекла могут обладать самыми различными модулями упругости, которые регулируются длиной кремнийорганических межузловых фрагментов.

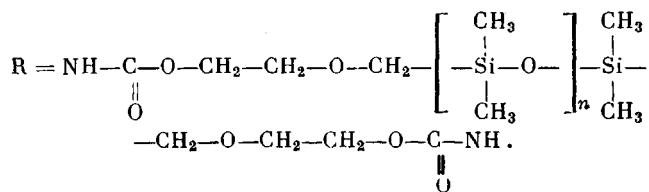
Как известно, существующие полимерные стекла, независимо от химического строения, обладают модулем упругости $\sim 10^3$ МПа. В то же время очень часто возникает необходимость в получении полимерных стекол с существенно отличающимися модулями упругости. Это необходимо, например, при использовании поляризационно-оптического метода исследования напряжений для моделирования напряженно-деформированного состояния сложных конструкций и сооружений.

Настоящая работа посвящена получению и исследованию свойств полимерных материалов, которые обладали бы упругими свойствами с широким интервалом модуля упругости.

Будем искать данные материалы среди структур, представляющих собой жесткий объемистый узел и межузловые гибкие цепочки, связывающие эти жесткие узлы. В качестве таких структур можно реально синтезировать сетчатые полиизоцианураты следующего химического строения:



где



Роль узла здесь выполняет изоциануратный цикл, имеющий функцио-

Таблица 7

Значения расчетной температуры стеклования T_c и равновесных модулей упругости E_∞ отверженных макродизоцианатов в зависимости от количества диметилсилоксановых звеньев

n	T_c °	E_∞ расч, МПа	E_∞^* эксп, МПа	n	T_c °	E_∞ расч, МПа	E_∞^* эксп'
0	33	—	—	9	-80	22	24
1	-2	884	866	19	-99	8	7
2	-25	249	283	43	-112	3	3
3	-41	123	149	∞	-123	—	—
6	-67	40	43				

Значения равновесных модулей упругости получены при аппроксимации экспериментальных кривых релаксации напряжения с помощью ядра $T_3(t)$.

нальность¹, равную трем, с примыкающими к нему атомами углерода бензольных колец, а роль межузловых фрагментов — кремнийорганические цепочки с различной величиной n [1, 2]².

Дальше рассуждения строились следующим образом. Если нужно существенно снизить модуль упругости полимера и при этом необходимо, чтобы материал находился не в узкой зоне перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, то можно попытаться получить такой материал, который при комнатной температуре находился бы в высокоэластическом состоянии. Однако при этом он должен был бы обладать необычно высоким модулем высокой эластичности, равным по порядку величины $\sim 10^2$ МПа. Такие материалы по значению модуля упругости занимали бы промежуточное значение между стеклами и сетчатыми эластомерами, но обладали бы упругими свойствами, присущими и тем и другим, а не характерными для вязкоупругих материалов.

Поэтому в первую очередь нужно было провести расчет температуры стеклования полимеров в зависимости от длины кремнийорганической цепочки n и определить, будет ли она лежать выше или ниже комнатной температуры. Такой расчет был проведен для различных значений n . При этом узел, согласно определению, данному в работах [1, 2], представляет собой группу атомов, включающую атомы, от которых происходят разветвления, плюс соседние, химически связанные с ними атомы, со своими ближайшими заместителями. Структура узла, образованная согласно этому определению, обведена штриховой линией. Расчет температуры стеклования T_c проводили по формулам, приведенным в работах [2, 3].

В результате для нашей структуры получаем выражение, связывающее температуру стеклования сетки с количеством диметилсилоксановых звеньев n в линейном фрагменте

$$T_c \text{ К} = \frac{750,9 + 108,15n}{2450,12 + 721,48n} \cdot 10^3 \quad (1)$$

Расчеты, проведенные по выражению (1), сведены в табл. 1. Результаты показывают, что начиная с $n=1$ и выше, расчетная температура стеклования лежит ниже комнатной и убывает по мере роста величины n , приближаясь к температуре стеклования ПДМС при $n=\infty$.

Убедившись в том, что сетчатые полимеры будут иметь температуру стеклования ниже комнатной, осуществили их синтез, который описан в работе [4].

В результате проведенного синтеза были получены прозрачные образцы сетчатых полимеров в виде пластин 3–4 мм, подвергнутых всесторонним физико-механическим исследованиям. В первую очередь были изучены зависимости модуля упругости полученных систем от количества диметилсилоксановых звеньев между узлами сетки.

¹ Под функциональностью узла в данном случае подразумевается количество цепей, выходящих из этого узла.

² Определение узла с рассматриваемых позиций дано ниже.

Модуль упругости определяли по кривым сжатия при различных температурах. Измерения проводили на приборе для микромеханических испытаний образцов Дубова – Регеля [5], на параллелепипедах размером $3 \times 3 \times 4,5$ мм для жестких образцов. Для низкомодульных образцов – на цилиндрических образцах диаметром от 6 до 10 мм и высотой от 9 до 15 мм. Скорость деформирования $4,68 \cdot 10^{-2}$ мм/мин. По начальному участку кривой сжатия определяли модули упругости всех полученных нами образцов и строили зависимость логарифма модуля упругости от $\lg n$ при 22° (рис. 2 в работе [4]). Из этого рисунка видно, что модуль упругости принимает самые разнообразные значения в интервале от 1750 до 3 МПа при изменении n от 1 до 43.

Таким образом, изменяя состав сетчатого полимера за счет варьирования длины ПДМС-цепочки между узлами, можно получать материалы с различными значениями модуля упругости. Однако необходимо оценить, являются ли эти полимеры вязкоупругими, т. е. находятся ли они в зоне перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, или ведут себя как упругие, т. е. находятся в стеклообразном или высокоэластическом состоянии. Для ответа на этот вопрос были проведены измерения релаксации напряжения при постоянной деформации для всех полученных образцов. Для сравнения были также исследованы два образца: эпоксидная смола ЭД-20, отверженная ангидридом полисебациновой кислоты (27,3%) в присутствии азелайновой кислоты (13,8%) и эпоксидная смола ЭД-20, отверженная метилтетрагидрофталевым ангидридом ($T_c = 115^\circ$).

Первый полимер имеет переходную зону в интервале температур от -5 до 34° . Релаксационное поведение этого образца сравнивали с аналогичным поведением синтезированного нами образца с $n=6,2$ с тем, чтобы сравнение происходило при одинаковом значении начального модуля упругости. Начальный модуль упругости определяли как $E_0 = \sigma_0 / \varepsilon_0$, где σ_0 – напряжение, развивающееся в образце при быстром задании деформации, равной ε_0 . Скорость задания деформации в релаксационных опытах составляла 3 мм/мин, величина ε_0 равнялась 2,36% и соответственно величина E_0 для обоих образцов составляла 190 МПа.

Кривые релаксации напряжения для всех трех образцов показаны на рис. 1. Анализируя эти данные, можно заключить, что для стеклообразного полимера (образец 1) релаксирующее напряжение быстро снижается в начальный период релаксации, а затем изменяется мало. Для образца, находящегося при комнатной температуре в переходной зоне (образец 3), наблюдается чрезвычайно быстрый спад релаксирующего напряжения с последующим замедлением процесса релаксации при очень малых напряжениях. Такое поведение характерно для материалов с отчетливо выраженной вязкоупругостью.

Релаксационная кривая 2 для образца с $n=6,2$ имеет характер, близкий к релаксационной кривой для стеклообразного полимера, хотя и отличается от нее некоторыми особенностями. Релаксирующее напряжение снижается более плавно, хотя и на относительно существенную величину, а затем наблюдается переход к очень малой скорости релаксации напряжения, причем это происходит даже при меньших временах, чем для стеклообразного полимера. Абсолютная величина спада напряжения после достижения этого участка малой скорости релаксации примерно такая же, как для стеклообразного полимера. Таким образом, полученный нами материал, обладая существенно более низким модулем упругости по сравнению со стеклообразным полимером, обнаруживает при релаксационных измерениях близкое к нему поведение. По этому признаку (скорость релаксации при сохранении значительной величины релаксирующего напряжения) полученные материалы условно можно отнести к упругим, как и полимерные стекла.

Все описанные эксперименты и их результаты относятся к случаю неравновесного модуля упругости. Представляло интерес определить значение равновесного модуля упругости E_∞ , которое устанавливается за время $t \rightarrow \infty$. Оценки равновесного модуля были проведены двум способами. Первый способ – расчетный, с помощью которого можно оценить значения E_∞ для частосетчатых полимеров, исходя из химического строения сетки. Согласно работам [6, 7], модуль упругости сетчатого полимера оп-

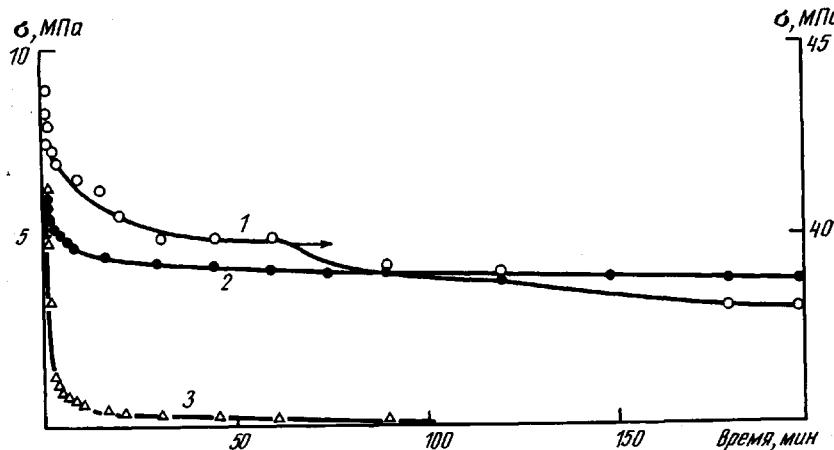


Рис. 1. Релаксация напряжения для материалов: 1 – ЭД-20+метилтетрагидрофталевый ангидрид; 2 – кремнийорганический полизоцианурат с $n=6,2$; 3 – ЭД-20+ангидрид полисебациновой кислоты+азелайновая кислота

ределяется по соотношению

$$E_{\infty} = (E_n)_0 \frac{2(n+\beta)}{\Phi \cdot n^2} \frac{T}{T_0}, \quad (2)$$

где $(E_n)_0$ – модуль упругости такого сетчатого полимера, у которого расстояние между узлами сетки составляет одно повторяющееся звено; n – число повторяющихся звеньев между узлами сетки; Φ – функциональность сетки, которая определяется числом ответвлений, выходящих из одного узла (в нашем случае $\Phi=3$); T_0 – температура, при которой определяется E_0 ; T – температура испытания. При этом

$$\beta = \frac{\left(\sum \Delta V_i \right)_y}{\left(\sum \Delta V_i \right)_0}, \quad (3)$$

где $(\sum \Delta V_i)_y$ – ван-дер-ваальсов объем узла сетки; $(\sum \Delta V_i)_0$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного фрагмента сетки.

Возникает вопрос, что является узлом сетки с рассматриваемых позиций. При расчете температуры стеклования понятие узла сетки было определено выше и этот узел отмечен штриховой линией. При анализе модуля упругости нужно учитывать возможность сегрегации фаз, в одной из которых находятся кремнийорганические цепочки, а в другой – изоциануратные узлы и углеводородные фрагменты сетки. Если это так, то такой макроузел должен включать не только изоциануратные узлы, но и примыкающие к ним указанные фрагменты. При этом необходимо убедиться, что в последнем случае фаза является жесткой и ее температура стеклования лежит выше комнатной (аналогичная ситуация имеет место в блок-сополимерах, например, ПС с полибутиадиеном, когда роль узлов выполняют жесткие ПС-домены, а роль высокоэластической матрицы выполняет полибутиадиеновая часть сополимера).

В соответствии с этим были проведены расчеты температуры стеклования сетки, не содержащей кремнийорганические цепочки между узлами, иными словами, рассчитали температуру стеклования сетки, у которой $n=0$. Полученное значение составляет $33,4^\circ$, т. е. жесткие домены действительно находятся в стеклообразном состоянии. Таким образом, если принять, что узлами сетки служат эти жесткие домены, то ван-дер-ваальсов объем такого узла составляет $750,9 \text{ \AA}^3$, а ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного фрагмента сетки равен $108,15 \text{ \AA}^3$, тогда величина $\beta=750,9/108,15$.

Для определения величины $(E_n)_0$ можно воспользоваться соотношением (2), если известно значение E_∞ для какой-либо одной сетчатой системы. Предварительно можно заметить, что когда переходим к редким сеткам, выполняется условие $n \rightarrow \infty$ и тогда уравнение переходит в классическое уравнение статистической теории высокоэластичности.

Методически удобно определять $(E_n)_0$ именно для обычных редких сеток ввиду надежности определения для них E_∞ . В данной работе величина $(E_n)_0$ была определена исходя из равновесного модуля $E_\infty = 3$ МПа для сетки с $n=43$, при этом $T=T_0$. Подставляя указанное значение $E_\infty = 3$ МПа в уравнение (2), а также подставляя в него все остальные параметры, находим, что $(E_n)_0 = 167$ МПа. В этом случае уравнение (2) записывается в виде

$$E_\infty = 167 \frac{\frac{2}{3} \left(n + \frac{750,9}{108,15} \right)}{n^2} \quad (4)$$

Все последующие значения E_∞ для наших объектов исследования вычисляли по формуле (4). Результаты расчета приведены в табл. 1.

Чтобы сравнить экспериментальные и расчетные значения равновесных модулей, были проведены измерения релаксации напряжения для всех материалов в условиях одноосного сжатия. Эксперименты по релаксации напряжения проводились на таких же образцах, как и при оценке кривых сжатия. Скорость мгновенного задания деформации составляла 3 мм/мин, а сама деформация, которая в процессе поддерживалась постоянной, равнялась 2,3%.

Для грубой оценки равновесных значений модуля проводили аппроксимацию кривых релаксации напряжения с помощью ядер, предложенных в работах [8–10]. Эти ядра $T_1(t)$, $T_2(t)$, $T_3(t)$ получены на основе анализа производства энтропии системы в ходе релаксации напряжения. Функция $T_1(t)$ основана на том, что лимитирующей стадией процесса релаксации является необратимое взаимодействие релаксаторов и переход их в нерелаксирующую материал [8]. Ядро $T_3(t)$ получено при условии обратимого характера такого взаимодействия и перехода к равновесному состоянию [10]. Функция $T_2(t)$ основана на учете того, что лимитирующей стадией процесса релаксации напряжения может быть диффузия образующих нерелаксаторов в материале образца [8].

Аппроксимацию релаксационных кривых проводили с помощью ЭВМ «Искра-226». Оказалось, что ядро $T_1(t)$ лучше передает ход релаксации напряжения, чем ядро $T_2(t)$, причем коэффициент корреляции $r \approx 1$. При сравнении ядер $T_1(t)$ и $T_3(t)$ можно отметить, что на конечном участке кривой экспериментальных и расчетных значений релаксирующего напряжения расхождение меньше при использовании ядра $T_3(t)$. Поэтому для расчета равновесных модулей упругости мы воспользовались ядром $T_3(t)$, лучше описывающим релаксационное поведение кривой $\sigma(t)$ при значительных длительностях релаксации. Значения E_∞ для всех исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Сравнивая расчетные и экспериментальные значения E_∞ для синтезированных образцов и учитывая, что в данном случае нас интересует прежде всего порядок величин модулей и возможность получения прозрачных «стеклообразных» материалов с любым наперед заданным значением модуля упругости, можно отметить их вполне удовлетворительное совпадение.

Следующим этапом исследования свойств полученных сеток явилось определение температурных зависимостей неравновесных значений модуля упругости (статического) и компонентов комплексного динамического модуля, а также тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$.

Статический модуль упругости определялся как и ранее по кривым сжатия, полученным при разных температурах. На рис. 2 показана температурная зависимость неравновесного модуля упругости для сеток различной частоты. Видно, что для частых сеток (кривые 1–4), модуль упру-

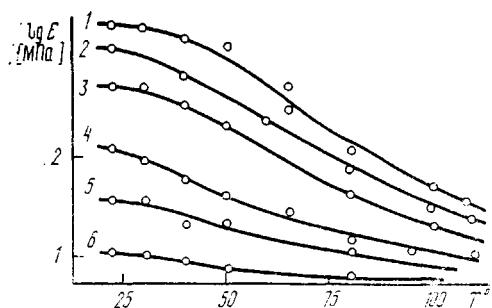


Рис. 2

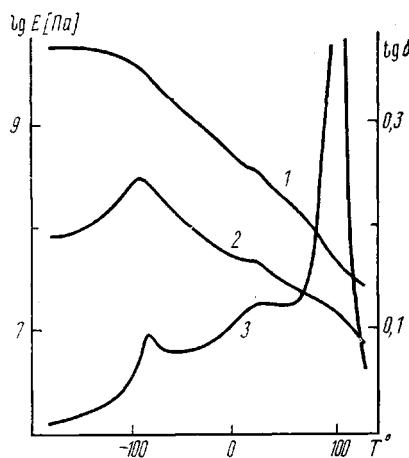


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость логарифма модуля упругости сшитых макродиизоцианатов от температуры при длине кремнийорганического межузлового фрагмента $n=1,2$ (1); $2,1$ (2); $3,2$ (3); $6,2$ (4); $9,2$ (5) и $13,1$ (6)

Рис. 3. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' (1), модуля потерь E'' (2) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (3) полизицианурата с $n=6,2$

гости с ростом температуры от комнатной сначала уменьшается очень слабо, затем с несколько большей скоростью, которая тем не менее остается достаточно малой по сравнению со скоростью изменения модуля упругости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При увеличении кремнийорганического фрагмента цепи между узлами снижение модуля упругости происходит с меньшей скоростью и при этом значения модулей сближаются для всех сеток в области повышенных температур.

Для расширения температурного интервала измерений модуля упругости, а также для детального выявления релаксационных переходов в полимерах дальнейшее исследование синтезированных материалов было проведено динамическим механическим методом. Были исследованы температурные зависимости динамического модуля упругости E' , модуля потерь E'' , тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$.

Измерения проводили на двух установках. Первая из них описана в работе [5]. Установка работает в режиме вынужденных резонансных колебаний и позволяет проводить измерения на пленочных образцах в режиме малоамплитудных одноосных растягивающих деформаций. Вторая установка – динамический механический анализатор фирмы «Дюпон» в котором проводили испытания монолитных, блочных образцов. Данные, полученные на обеих установках, практически совпадают. В результате были получены температурные зависимости E' , E'' , $\operatorname{tg} \delta$, показанные на рис. 3 в качестве примера для пленочного образца с $n=6,2$.

На температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ наблюдаются два основных релаксационных максимума, один из которых имеет температуру -87° , а другой 105° . Температура первого пика потерь лежит несколько выше температуры стеклования ПДМС. Соответственно на температурной зависимости модуля накопления E' наблюдается два излома. Один из них находится при температуре начала первого максимума $\operatorname{tg} \delta$, а второй при температуре второго максимума. До первого излома полимер находится в стеклообразном состоянии и динамический модуль упругости его $\sim 3,7 \cdot 10^3$ МПа. С ростом температуры величина модуля упругости слабо снижается, но после первого излома это снижение происходит с большей, но приблизительно постоянной скоростью. Скорость снижения модуля, однако, гораздо меньше скорости его снижения при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Так, в данном случае, при $n=6,2$ модуль упругости в интервале температур от -100 до 80° изменяется на 1,5 десятичных порядка, в то время как обычные стеклообразные по-

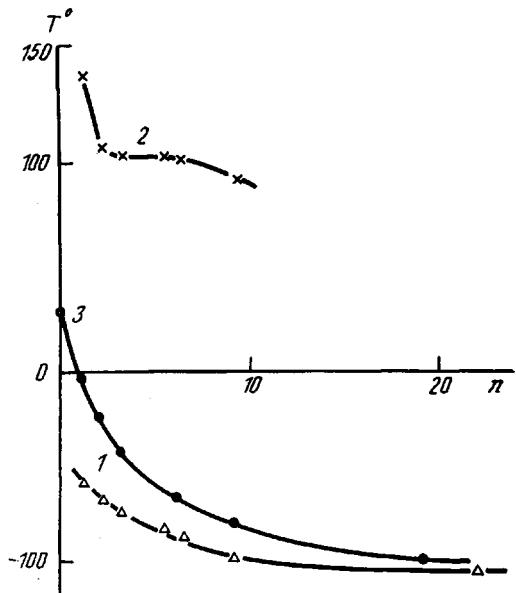


Рис. 4. Зависимость температур первого (1), второго переходов (2) и расчетной температуры стеклования (3) от количества диметилсилоксановых звеньев n в межузловых фрагментах

лимеры при переходе в высокоэластическое состояние изменяют модуль упругости на 3–4 порядка в интервале температур $\Delta T = 20–30^\circ$. После второго излома на температурной зависимости E' модуль упругости снижается более резко. Аналогичная картина наблюдается для всех исследованных систем.

Чтобы выяснить механизм двух основных релаксационных переходов, нами были построены зависимости температур первого и второго перехода, определенные по температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$, от длины межузлового фрагмента (рис. 4). Анализ этих зависимостей показывает, что с увеличением n положение низкотемпературного максимума смещается в область низких температур, приближаясь к температуре стеклования ПДМС. Однако с ростом n температура второго максимума снижается лишь при переходе от $n=1$ к $n=2$, а затем практически не меняется. Таким образом, имеем достаточно отчетливо выраженные две температуры перехода, одну из которых можно приписать температуре расстекловывания ПДМС фазы в полимерной сетке, а вторую температуре расстекловывания «углеводородной фазы». Тем самым необходимо признать наличие микрофазового расслоения в системе, связанного, вероятно, с несовместимостью ПДМС-фрагментов с изоциануратными и примыкающими к ним углеводородными фрагментами. Одновременно, учитывая, что температура стеклования при сравнительно коротких ПДМС-цепочках смещена в сторону более высоких температур по сравнению с ПДМС, естественно заключить, что в ПДМС-домены «затягивается» и часть примыкающих к ним соседних фрагментов.

В пользу высказанных предположений свидетельствуют еще два факта. Так, повышение содержания ПДМС-звеньев приводит не только к смещению первого пика в более низкотемпературную область, но и к повышению его интенсивности. Одновременно наблюдается понижение интенсивности второго пика. Это хорошо видно из рис. 5. При этом с уменьшением концентрации изоциануратных узлов сетки все в большей мере проявляется наличие третьего пика, появление которого, по-видимому, связано с увеличением доли переходного слоя при возрастании концентрации ПДМС-фрагментов.

Второй факт заключается в следующем. Как было отмечено выше, были предварительно рассчитаны T_c всех сетчатых систем, которые предполагалось синтезировать, причем расчет T_c проводили исходя из пред-

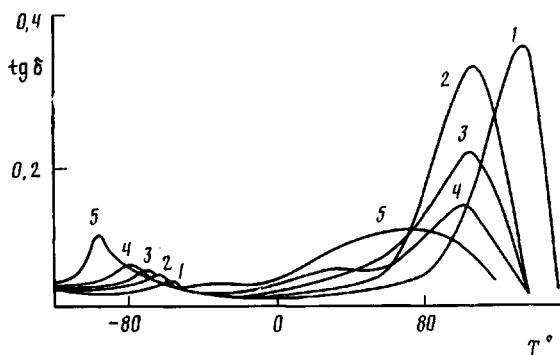


Рис. 5. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для блочных образцов полизоциануратов с длиной межузловых кремнийорганических фрагментов $n=1,2$ (1); $2,1$ (2); $3,2$ (3); $5,4$ (4); $9,2$ (5)

положения о совершенно однородной структуре сетки, т. е. без учета возможного фазового расслоения. Зависимость расчетной T_c от величины n приведена на рис. 4 (кривая 3). Как видно, она лежит в промежутке между температурами двух переходов. Наличие двух температур переходов, лежащих как ниже, так и выше расчетных значений T_c , также указывает на микрофазовое расслоение, когда каждая фаза имеет свою T_c . В пользу этого свидетельствуют и следующие проведенные нами эксперименты.

В целях выяснения регулярности (или нерегулярности) блочной структуры провели съемки малоугловых рентгенограмм³. Ни на одной из рентгенограмм не обнаружено дискретного малоуглового рассеяния, что свидетельствует об отсутствии регулярного распределения элементов блочной структуры в диапазоне размеров до 1000 \AA .

Исследование структуры образцов также проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии с использованием метода двуступенчатых реплик. На поверхность скола образцов, произведенных в жидком азоте, наносили слой 1%-ного водного раствора ПВС, который высушивался на воздухе. Затем на поверхность полученной пленки ПВС, обращенной к исследуемой поверхности образца, напыляли угольно-платиновую реплику в вакуумной установке ВУП-2К. Реплики отмывали в концентрированной соляной кислоте и дистиллированной воде и просматривали в электронном микроскопе ЭВМ-100л при увеличении в $1,3 \cdot 10^4$ раз с последующим фотографическим увеличением в 3 раза.

На электронно-микроскопических фотографиях (рис. 6) структуры образца с $n=1$ микроструктура не выявляется. Для образцов с $n=9$ и 19 на микрофотографиях хорошо различаются структурные образования, представляющие собой анизодиаметрические частицы размером от 0,04 до 0,1 мкм и от 0,02 до 0,06 мкм. По-видимому, в отличие от образцов с $n=9$ и 19 фазовое разделение в системе с $n=1$ не выявлено.

Чтобы окончательно убедиться в наличии микрофазового расслоения, были проведены эксперименты по исследованию состава поверхности полученных образцов методом фотоэлектронной спектроскопии. При этом исходили из того, что поскольку поверхностная энергия кремнийорганических фрагментов существенно ниже поверхностной энергии ароматических и алифатических фрагментов, при наличии микрофазового расслоения кремнийорганические фрагменты должны выходить на поверхность полимерного тела и тогда доля атомов кремния на поверхности должна быть существенно выше, чем в объеме. Проведенные исследования подтвердили это предположение. В табл. 2 приведены атомные проценты, найденные экспериментально путем анализа химического состава поверхности указанным методом, и расчетные атомные проценты, определенные при условии отсутствия микрофазового расслоения, т. е. при равномерном распределении всех фрагментов.

³ Рентгеноструктурные исследования были проведены Я. С. Гениным, которому авторы выражают благодарность.

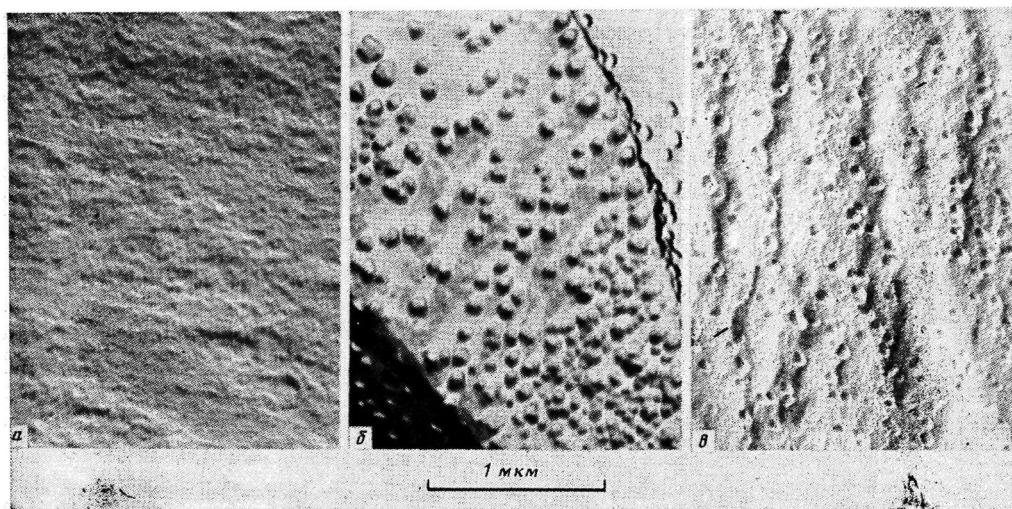


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки поверхности скола образцов полизопропиленов с длиной межузлового фрагмента $n=1$ (а); 9,2 (б) и 19 (в)

Результаты таких экспериментов и расчетов показали (табл. 2), что в исследуемых образцах спицых полимеров наблюдается существенное обогащение поверхности кремнием. Таким образом, это является еще одним доказательством возможности микрофазового расслоения и агрегации кремнийорганических фрагментов друг с другом.

При анализе содержания элемента углерода можно отметить, что с увеличением длины кремнийорганической цепочки доля атомов углерода в поверхностном слое возрастает. Этот эффект можно объяснить большим включением с увеличением n в кремнийсодержащую микрофазу углеводородных фрагментов.

Учитывая то обстоятельство, что температуры переходов в обеих микрофазах смешены навстречу друг другу, представляло интерес расчетным путем определить состав микрофаз, исходя из того, что температура перехода должна совпадать с T_c микрофазы данного состава. Поскольку температура перехода в микрофазе, построенной в основном из кремнийорганических фрагментов, находится выше T_c ПДМС, очевидно, что в ПДМС-микрофазу затягиваются соседние углеводородные фрагменты. Для ответа на вопрос, каково строение этих фрагментов, были проведены расчеты T_c следующих структур.

Таблица 2

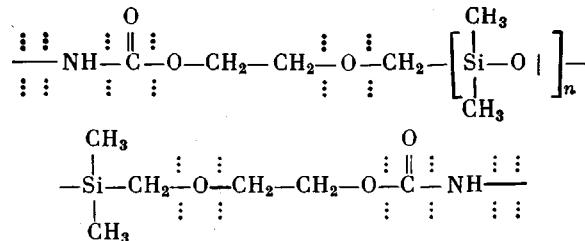
Содержание элементов в массе и поверхностном слое спицых макродиизопианатов

Элементы	Содержание элементов * (%) при n		
	3,0	8,9	19,3
Si	7,84/12,87	13,27/20,34	17,47/31,80
N	7,84/5,41	5,36/2,54	3,44/1,38
C	62,70/60,10	58,71/55,09	55,59/56,22
O	21,60/21,62	22,65/22,02	23,49/20,60
Si	1,65 **	1,53 **	1,24 **
X	0,58 ***	0,61 ***	0,81 ***

* В числителе — в объеме, в знаменателе — на поверхности.

** Отношение содержания атомов Si на поверхности и в объеме.

*** X = C/Si на поверхности и в объеме.



Расчет T_c проводили по формуле [3]

$$T_c = \frac{\sum \Delta V_i}{\sum a_i \Delta V_i + \sum b_i},$$

где $\sum \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем фрагмента; a_i , b_i — инкременты, характеризующие вклад соответственно слабых и сильных (диполь-дипольные, водородные связи) межмолекулярных взаимодействий в температуру стеклования.

Проводили поэтапный расчет температуры стеклования ПДМС-фрагмента с различным n и примыкающим к нему отрезков цепей, отмеченных штриховыми линиями. Эти отрезки «наращивали» до тех пор, пока расчетная T_c не совпадала с экспериментально определенной температурой первого перехода.

В результате оказалось, что совпадение расчетной и экспериментальной температуры перехода наблюдается в том случае, когда в ПДМС-домены втягиваются отрезки цепей, отмеченные двумя штриховыми линиями, при этом структура «втягивающихся» в домены отрезков не зависит от n . Такой прием оценки состава микродоменов может быть распространен и на другие объекты, характеризующиеся микрофазовым расслоением.

Таким образом, проведенные эксперименты и расчеты свидетельствуют о том, что получены прозрачные материалы, которые по своим механическим свойствам обладают рядом особенностей, отличающих их от стеклообразных и высокоэластических полимерных тел. Основная особенность заключается в том, что наличие разнородных по химическому строению объемистых жестких узлов сетки и соединяющих их гибких кремнийорганических цепочек приводит к образованию гетерофазной структуры, имеющей две температуры перехода. Наличие в полимерах двух отчетливо выраженных областей, находящихся при комнатной температуре как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях, обусловливает упругие свойства рассмотренных выше полимеров. Путем изменения длины кремнийорганической цепочки варьируется объемная доля этих фаз, и таким образом достигается плавное изменение модуля упругости от значений, присущих полимерным стеклам ($n=1$, $E=3 \cdot 10^3$ МПа), до значений, характерных для эластомеров ($n=43$, $E=3$ МПа). Таким образом, получены прозрачные полимерные материалы, которые имеют различные регулируемые модули упругости, характерные для полимеров, находящихся в переходной зоне из стеклообразного в высокоэластическое состояние, но в отличие от них проявляющие упругие, а не вязкоупругие свойства. Это открывает новые возможности не только для применения полимерных материалов в методе фотоупругости, но и в других областях техники, где требуется сочетание податливости и упругости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Аскадский А. А. // Тр. МИСИ. М., 1987. С. 22.
3. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.

4. Аскадский А. А., Суров Г. В., Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Макарова Л. И., Жданов А. А., Благодатских И. В., Пастухов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1528.
5. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. 330 с.
6. Матвеева Т. П. Тр. МИСИ. М., 1987. С. 92.
7. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Матвеева Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2542.
8. Аскадский А. А. // Механика композит. материалов. 1987. № 3. С. 403.
9. Аскадский А. А., Блюменфельд А. Л., Гальперн Е. Г., Чистяков А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 886.
10. Аскадский А. А., Суров Г. В., Немчинов В. В., Блюменфельд А. Л., Вихаускас З. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1320.

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

Поступила в редакцию
25.05.89

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

A. A. Askadskii, G. V. Surov, V. A. Pankratov, Ts. M. Frenkel',
A. A. Zhdanov, L. I. Makarova, A. S. Marshalkovich,
L. G. Radchenko

**MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER GLASSES
OF DIFFERENT MODULUS**

S u m m a r y

The possibility to obtain the polymer glasses having widely ranging modulus of elasticity has been predicted by calculation. Properties of such glasses obtained by polycyclotrimerization of carbofunctional organosilicon macrodiisocyanates have been studied. These polymers contain the bulky network points consisting of the isocyanurate cycle with adjoined hydrocarbon fragments and organosilicon chains between them. Such glasses can have various modulus of elasticity regulated by the length of organosilicon fragments.