

УДК 541.64:539.2

ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛОТНОСШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛЛИЛОВЫХ И ДИВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 1993 г. Б. М. Зуев, О. С. Архиреев, А. П. Филиппова, Э. Ф. Губанов

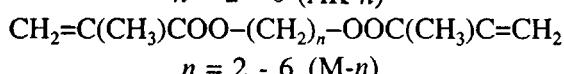
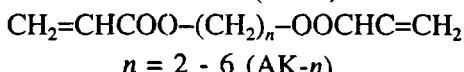
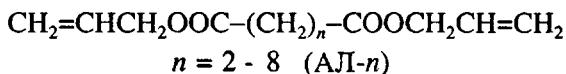
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

420083 Казань, ул. Ак. Арбузова, 8

Поступила в редакцию 28.10.92 г.

Исследованы оптико-механические свойства плотносшитых полимеров на основе диаллиловых и дивиниловых мономеров. Показано, что эти свойства определяются топологической организацией сетчатых систем, характер которой существенно зависит от строения мономерного звена. Обращено внимание на линейное изменение модуля упругости полимеров при их охлаждении под нагрузкой и в связи с этим предложен способ определения долей энергетической и энтропийной упругости деформированного полимера. Подобное разделение рассматривается как удобная схема для сравнительного анализа упругих свойств плотносшитых систем по одной характеристике – условному числу цепей в единице объема.

Как известно [1], определяющее влияние на конечные свойства сетчатых полимеров оказывает их топологическая организация, задаваемая химическим строением исходных мономеров и характером внутримолекулярных реакций в процессе синтеза сеток. В большинстве случаев о топологии сетчатых полимеров судят, основываясь на косвенных экспериментальных данных. К числу таких данных относятся величины равновесных модулей высокоэластичности и двойное лучепреломление полимера. В настоящей работе ставилась цель получить количественную оценку влияния структурной организации сетчатых полимеров на величины текущих и условно-равновесных модулей упругости E , а также оптических чувствительностей как по напряжению C_σ , так и по деформации C_ϵ систем, образованных полимеризацией диаллиловых и дивиниловых мономеров типа



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы используемых мономеров соответствовали литературным данным [2 - 6]. Эфиры полимеризовали в стеклянных ампулах диаметром 20 мм в атмосфере аргона в присутствии 2% *трет*-бутилпероксида по ступенчатому температурно-временному режиму: 60°C – 24 ч, 80°C – 24 ч и далее через 10° до 150°C с той же выдерж-

кой во времени. В синтезированном ряду полимеров образцы АЛ-2, АЛ-3, АЛ-4 и АК-4, АК-5, АК-6 имели одинаковые ММ как мономерных остатков (M_b , вес брутто), так и их хребтовых цепей (M_x). По химической структуре эти соединения отличались и числом метиленовых групп между карбонилами, и тем, что эфирный кислород сложноэфирного фрагмента в образцах серии АЛ находился у аллильного остатка, а в АК – у диольного. Что касается образцов М-2, М-3, М-4, М-5 и М-6, то строение хребтовой части мономерного звена этих соединений не отличалось от мономерного звена соответствующих полимеров серии АК. Однако при равных M_x , их M_b были “тяжелее” на две метильные группы. Полимеры АЛ-5, АЛ-6, АЛ-7 и АЛ-8 аналогов по M_x среди других систем не имели, но они представляли самостоятельный интерес как соединения гомологического ряда.

Образцы для испытаний вырезали из блоков в форме дисков диаметром $d = 18$ и толщиной $b = 2$ мм. Ползучесть и фотоползучесть полимеров наблюдали в изотермических условиях ($\Delta T \pm 0.1^\circ$) под нагрузкой, приложенной в направлении вертикального диаметра диска. В этих опытах [7] измеряли перемещения горизонтального диаметра диска Δd и разность хода δ в его центре. Цена деления регистрирующих устройств составляла соответственно 200 и 1 нм. Изменения Δd и δ во времени наблюдались до условно-равновесного состояния, когда приращение разности хода и деформации в течение 30 мин не превышали 0.5% от максимальных значений. Текущие и

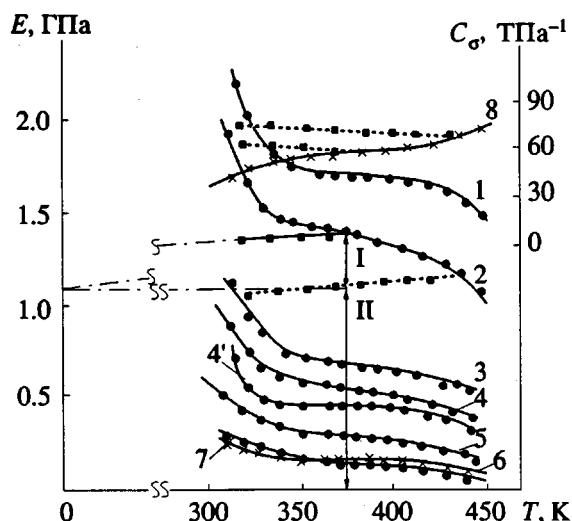


Рис. 1. Изохронные кривые температурной зависимости модулей упругости для АЛ-2 (1), АЛ-3 (2), АЛ-4 (3), АЛ-5 (4), АЛ-6 (5), АЛ-7 (6) и АЛ-8 (7) и оптической чувствительности по напряжению для АЛ-3 (8). Квадратами отмечены изменения C_σ (8) и модуля упругости (2) образца АЛ-3 при его охлаждении под нагрузкой от стартовых температур 373 и 433 К. Штрихпунктирной линией показано графическое определение доли энтропийной E_I (отрезок I) и энергетической E_H (отрезок II) упругости для АЛ-3. Кривая 4' иллюстрирует смещение функции $E = f(T)$ для АЛ-5 при повторном нагружении образца.

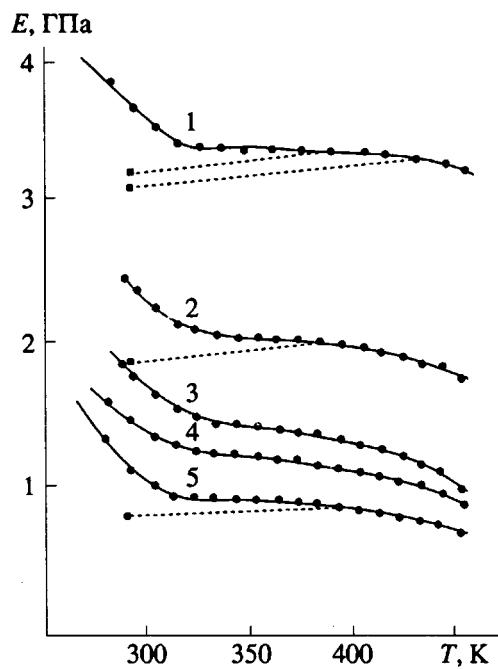


Рис. 2. Изохронные кривые температурной зависимости модулей упругости для АК-2 (1), АК-3 (2), АК-4 (3), АК-5 (4) и АК-6 (5); штриховые линии передают изменение величин модулей упругости образцов с различной жесткостью при их охлаждении под нагрузкой от стартовых температур до 290 К.

условно-равновесные модули упругости и C_σ находили из формул [7]

$$E = P(v + 0.273)/\Delta db, \quad (1)$$

$$C_\sigma = \pi d \delta / 8P, \quad (2)$$

где P – нагрузка, при которой относительная деформация $\varepsilon = \Delta d/d$ образца не превышала 3%, v – коэффициент Пуассона, b – толщина, d – диаметр диска.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 - 3 приведены изохронные ($t = 4$ ч) зависимости $E = f(T)$ для образцов серии АЛ, АК и М. Зависимости имеют вид термомеханических кривых с характерным плато, где функция $E = f(T)$ монотонно убывает, причем в области температур выше 400 К кривизна кривых заметно увеличивается. В повторных опытах функции $E = f(T)$ смещались вниз по оси ординат (как, например, кривая 4' на рис. 1 для АЛ-5 [8]), что, очевидно, объясняется деструкцией напряженных цепей сетки, которая ускоряется при повышении температуры. Во время измерений деформаций и разностей хода было замечено, что в области плато деструкция напряженных цепочек во всех опытах развивается в первые 10 - 15 с после нагружения. В дальнейшем процесс деструкции замедляется настолько, что в течение 4 - 5 ч уже не вызывает заметного приращения ни разности хода, ни деформации образца.

Таким образом, при нагружении образцов в области плато их деформации и разности хода, независимо от глубины деструкционных процессов, достигают равновесных значений практически "мгновенно", могут быть заморожены и сняты отжигом. Все это позволяет заключить, что в рассмотренном температурном интервале полимеры находятся в эластическом состоянии, которое, однако, не описывается теорией высокояэластичности.

Обращает на себя внимание и неаддитивное изменение изотермических значений функций $E = f(n)_T$ и $C_\sigma = \varphi(n)_T$ состава $-CH_2$ -групп в гомологических рядах соединений. Совместное решение этих функций при одинаковых n дает монотонно убывающие кривые $E = \psi(C_\sigma)_T$ с резким изменением наклона при $n > 4$ (рис. 4, кривые 1, 2 и 3 по сечению $T = 473$ К). У изученных систем не было и строгой корреляции фотоупругих и упругих характеристик с величинами M_b и M_x . Так, у образцов АЛ-5 и М-5 с $M_b = 240$ и АЛ-6 и М-6 с $M_b = 254$ модули упругости различаются соответственно в 3 и 5 раз. Вместе с тем в обобщенной зависимости $E = f(M_x)_T$ (рис. 5, кривая 6) наблюдается значительно меньший разброс, не превышающий 30% среднего значения функций. Поэтому ниже, если делалась попытка оценить свойства соединений в связи с их структурой, то сравнивались образцы с равными M_x .

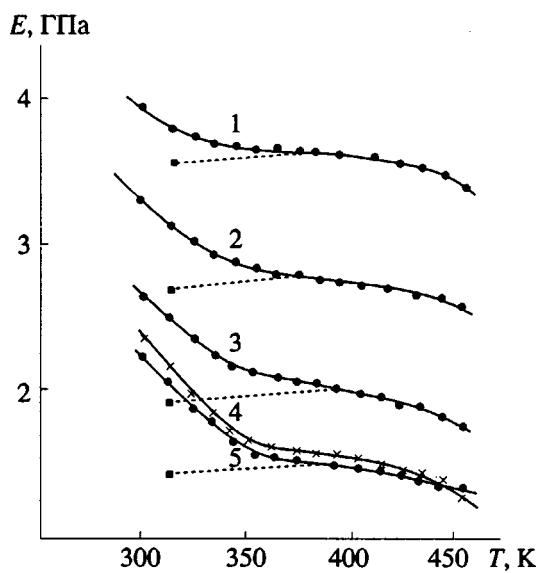


Рис. 3. Изохронные кривые температурной зависимости модулей упругости для М-2 (1), М-3 (2), М-4 (3), М-5 (4) и М-6 (5); штриховые линии передают изменение величин модулей упругости образцов с различной жесткостью при их охлаждении под нагрузкой.

Рассматривая с этих позиций зависимости $E = f(T)$ (рис. 1 - 3), нетрудно заметить, что в исследованном ряду соединений наибольшей жесткостью обладают полимеры серии М. У М-2 и АК-2 (системы с идентичной структурой хребта цепей и с $M_x = 116$), например, модуль упругости был ниже на 7% (рис. 2 и 3, кривые 1). Увеличение длины диольных остатков этих соединений на одну метиленовую группу ($M_x = 128$) приводит к снижению их модулей соответственно на 24 и 40% (кривые 2). Ряд соединений с $M_x = 140, 152$ и 164 содержал все три серии образцов, но и у этих полимеров строгой связи между длиной цепи, ее конфигурацией и упругими свойствами не прослеживалось. Однако здесь следует обратить внимание на тот факт, что в данном ряду самые высокие модули также наблюдались у полимеров серии М и что образцы АК-4 и АК-5 уступали в жесткости образцам АЛ-2 и АЛ-3.

Из приведенного анализа становится ясно, что оптико-механические свойства плотносшитых полимеров определяются не столько строением мономера, сколько топологической структурой сеток, которая формируется в процессе полимеризации системы. Трехмерная сетка диаллиловых эфиров образуется сшиванием ненасыщенных короткоцепочных и сильно разветвленных с внутримолекулярными циклами форполимеров. Степень разветвленности для всех исследованных образцов АЛ практически сохраняется на одном уровне ~0.06 (одно ветвление на 12 - 15 звеньев цепи). Степень циклизации и ненасыщен-

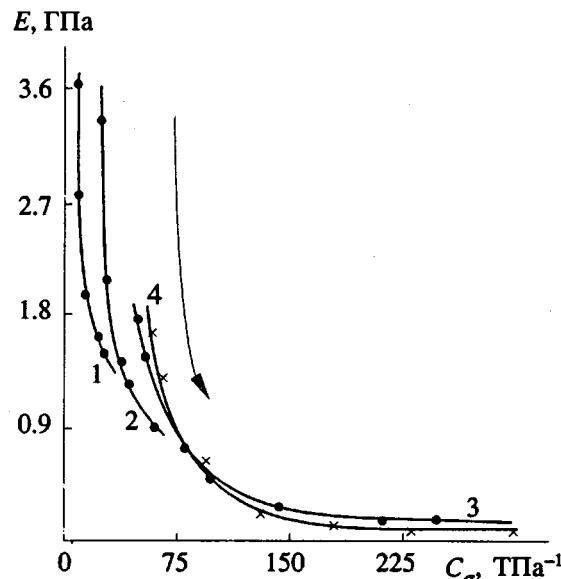


Рис. 4. Влияние гомологического состава мономерного остатка на упругие и оптические свойства полимеров серии М (1), АК (2), АЛ (3); 4 - смещение функции $E = \psi(C_\sigma)$ для АЛ в результате деструкции сетки при 433 К; стрелкой показано направление увеличения числа $-CH_2$ -групп в хребтовой части мономеров.

ность зависит от химического строения мономера [3 - 5]. Так, в исследованном ряду степень циклизации увеличивалась с 0.033 (один цикл на 30 звеньев цепи) у АЛ-2 до 0.12 (один цикл на 10

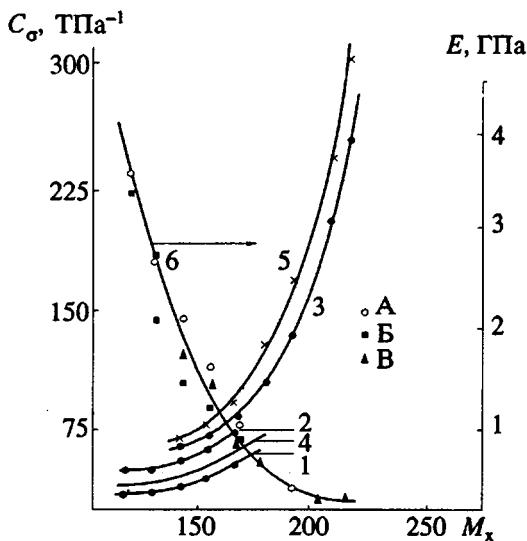


Рис. 5. Зависимости оптической чувствительности по напряжению (1 - 5) и модулей упругости (6) полимеров от ММ хребта цепи мономера М (А), АК (Б), АЛ (В); 4 - функция $C_\sigma = (M_x)$ для образцов М без вклада в ДЛП $-CH_2$ -групп; 5 - смещение функции $C_\sigma = (M_x)$ для АЛ в результате деструкции сетки при 433 К; 6 - обобщенная кривая $E = f(M_x)$ по сечению $T = 373$ К (для всех серий полимеров).

звеньев цепи) у АЛ-8, ненасыщенность соответственно снижалась с 46 до 41%.

В отличие от АЛ у полимеров винильной природы пространственная сетка образуется сшиванием первичных сетчатых агрегатов коллоидного размера с межузловыми цепями изо- и синдиотактической конфигурации. Причем с ростом числа $-\text{CH}_2-$ групп в мономерном остатке повышается относительная доля изотактических фрагментов в агрегатах [6]. Последнее приводит к увеличению размеров ячеек сетки, понижению плотности упаковки агрегатов и возрастанию их дефектности в виде гомоциклов и гребнеобразных цепей. Гелеобразование в аллильных системах наступает при конверсии 22 - 25%, а винильных - при 3 - 5%. По достижении критической массы гель-фракции ее структурные элементы коллапсируют [9]. У соединений с низкими M_x образуются более компактные глобулы, которые объединяются между собой сравнительно короткими цепями с невысокой степенью ветвления. По мере увеличения плотности глобул глубина конверсии в их объеме снижается, а остаточная ненасыщенность системы возрастает. Так, у полимеров аллильной природы количество двойных связей увеличивается с 10 (АЛ-8) до 20% (АЛ-2), а у винильных соединений - с 20 ($n = 6$) до 35 - 40% ($n = 2$).¹

Таким образом, на оптико-механические свойства полимеров оказывают влияние с одной стороны размеры глобулярных образований и строение "опушки" глобул, а с другой - дефектность структур соединений. Как известно [10], C_σ весьма чувствительна к дефектным образованиям полимерных систем, а тип этих образований зависит от конфигурации мономеров и их M_x . Для исследованных полимеров сказанное подтверждается графиками $C_\sigma = f(M_x)$ (рис. 5), из которых следует, что C_σ (и, следовательно, анизотропия поляризуемости) монотонно возрастает с увеличением длины мономерного остатка. Как видно из графиков, наиболее высокие значения C_σ достигаются при деформации полимеров серии АЛ, т.е. соединений, содержащих в своем объеме циклические структуры и статистические ветвления, которые образуются уже в начальной стадии полимеризации мономеров. В сшитых системах эти структуры, ориентируясь вдоль активных цепей сетки, вносят положительный вклад в анизотропию полимеров. С ростом числа $-\text{CH}_2-$ групп в мономерном остатке C_σ полимеров серии АЛ увеличивается с 48 у $M_x = 140$ до 262 ТПа⁻¹ у $M_x = 212$. Однако повышение C_σ этих соединений обязано не столько $-\text{CH}_2-$ группам, сколько увеличению концентрации дефектных образований, значительную часть которых составляют циклические структуры. Количество этого тип дефекта

учесть очень трудно. Качественная же оценка может быть выполнена, если принять во внимание, что к моменту желатинизации (при конверсии 25%) ненасыщенность раствора форполимера в мономере достигает 87% у АЛ-2 (75% связей C=C мономера и 46% от 25 - 12% - форполимера) и 85% у АЛ-8 (75% связей C=C мономера и 41% от 25 - 10% - форполимера). Поскольку в полимерной форме у этих соединений свободных связей C=C содержалось соответственно 20 и 10%, очевидно, что при отверждении АЛ-2 могло раскрыться 67% двойных связей, а АЛ-8 - 75%.

Сравнительный анализ модулей упругости рассматриваемых образцов (1.73 ГПа у АЛ-2 и 0.18 ГПа у АЛ-8) дает основание заключить, что в АЛ-2 на сшивание расходуется двойных связей на порядок больше, чем в АЛ-8 - допустим 55 и 6%. Тогда в реакции циклизации и ветвлений в проходных цепях и "опушках" глобул могло быть вовлечено соответственно 12 и 69% связей C=C, что вместе с расходом на дефекты в форполимерах увеличивало число таких связей в данных системах до 25 и 84%. Как видно, этот результат согласуется с приведенными выше значениями C_σ АЛ-2 и АЛ-8 и иллюстрирует роль гибкости цепей в процессах дефектообразования в полимерах. Что касается остаточных гребневидных цепочек, то они сами по себе вносят некоторый отрицательный вклад в C_σ системы.

Однако дефект этого типа, разрыхляя структуру, способствует выравниванию конформационного набора межузловых цепей сетки, а это повышает как C_σ , так и работоспособность полимера. Подтверждением сказанному служат кривые 4 и 5 на рис. 4 и 5, из которых следует, что в результате разрыва активных цепей сетки, т.е. повышения концентрации консольных цепочек в полимере, оптическая чувствительность системы по напряжению возрастает, а модуль упругости уменьшается (нагружение при 433 К). Продолжая обсуждение кривых на рис. 5, заметим, что наименьшее значение функции $C_\sigma = f(M_x)$ наблюдается у полимеров серии М (кривая 1). Одна из причин этого - отрицательный вклад метильных фрагментов в анизотропию межузловых цепей системы. Однако учет данного вклада (~7 ТПа⁻¹, штриховая линия 4) не меняет характера расположения кривых на рис. 5. В то же время анализ соотношений упругих и оптических характеристик серии М позволяет допустить, что основная причина низких значений C_σ данных соединений заключается в конформационной компактности глобул и высокой плотности их сшивки. В жестких системах [9] собственная анизотропия поляризуемости коротких активных цепей невелика и ориентация их в поле напряжений ограничена. Поэтому оптическая чувствительность по напряжению таких соединений даже при идентичном элементном составе мономерного остатка определяется длиной межузловой цепи. У полимеров

¹ Определялись методом ИК-спектроскопии Р.Р. Шагидуллиным.

указанной серии также не соблюдается аддитивность зависимости $E = f(n)$, и это обстоятельство дает основание допустить, что на характер монотонности функции $C_\sigma = f(M_x)$ влияют не только гомологическая разность состава, но и увеличение длины активных цепей за счет дефектных образований, которые возникают преимущественно в "опушках" глобул в виде гребневидных цепочек и, возможно, статистических ветвлений.

Полимеры серии АК по степени остаточной ненасыщенности практически не отличаются от полимеров серии М. Плотность сшивки этих соединений при соответствующих M_x уступает как образцам М, так и образцам АЛ (рис. 1 - 3). Здесь неожиданным является тот факт, что C_σ АК ниже, чем C_σ АЛ (рис. 5). Наблюдаемое "несоответствие" в соотношении упругих и оптических свойств, по-видимому, следует объяснить существованием в полимере дефектов (петли, ветвления и т.п.), значительная часть которых в данной рыхлой структуре образует конформации с симметрией, близкой к сферической, и поэтому эти конформации при малых деформациях не могут вносить большого вклада в C_σ соединений. Однако и в указанных системах рост числа $-\text{CH}_2$ -групп в хребте цепей и увеличение размера ячеек сетки в связи с ее дефектностью сопровождается повышением их C_σ . Причем в интервале данных M_x (140 - 164) кривая 2 по форме не отличается от кривых 1 и 3.

В последующем анализе упруго-равновесного состояния частых сеток были рассмотрены изменения модулей упругости деформированных полимеров в процессе их охлаждения от стартовых температур T_0 под нагрузкой. Функции $E = f(T)_P$ представлены на рис. 1 - 3 штриховыми линиями. Модули упругости вычислялись по формуле (1). Величины Δd измерялись после того, как система достигала равновесия при фиксированной на заданной ступени охлаждения температуре. Из рис. 1 - 3 следует, что в интервале температур $T_0 - T_c$ функции $E = f(T)_P$ были линейными. Полученные результаты интересны тем, что позволяли графически определять доли энергетической и энтропийной упругости деформированного полимера [10]. Пример этих определений по данным $E = f(T)_P$ показан на рис. 1 для АЛ-3 (кривая 2) при 373 К. (Энтропийная компонента E_I определялась углом наклона прямой, а энергетическая E_{II} - отрезком, отсекаемым этой прямой на вертикальной оси при $T = 0$.) Возможность разделить общий модуль упругости густосетчатых полимеров на две компоненты $E = E_I + E_{II}$ позволяет рассматривать их структуру в виде каркаса, часть сетки которого состоит из межузловых цепей с исчерпанными возможностями гоши-транс-переходов (каркас сетки), другая же часть цепей еще способна к поворотно-изомерной деформации. При этом допускалось, что нагрузка между цепями в образце распределяется пропорционально их жесткостям,

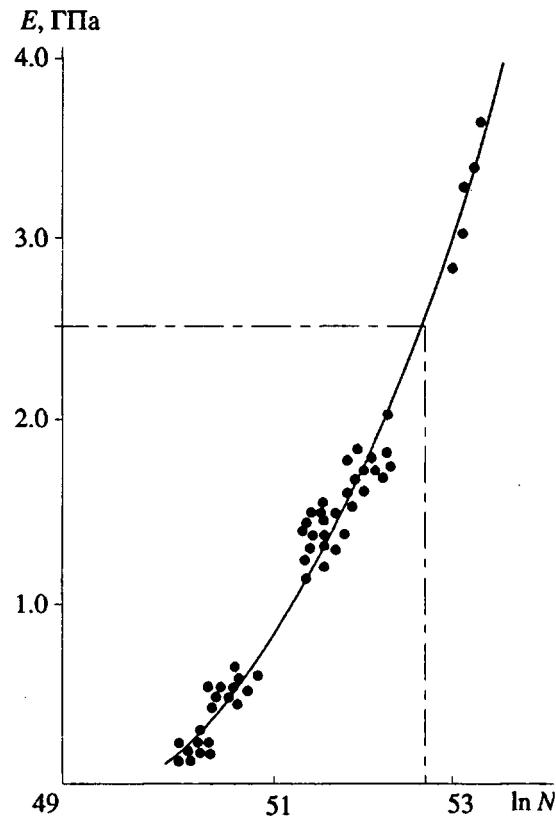


Рис. 6. Зависимость модуля упругости от числа цепей в единице объема полимеров серии АЛ, АК и М; штрихпунктирная линия - пример расчета (приведен в тексте).

а деформация как той, так и другой частей сетки одинаковы. В этом случае общий модуль упругости образца определяется выражением

$$E = E_\infty \eta + E_0(1 - \eta), \quad (3)$$

где $E_\infty \eta = E_I$, $E = 3RTN$ - модуль эластичности полимера, когда в его объеме все активные цепи находятся в гоши-конформации; $E_0(1 - \eta) = E_{II}$, E_0 - модуль упругости полимера, когда в его объеме все межузловые цепи находятся в транс-форме и деформируются только за счет искажения валентных углов; η - доля цепей, способных к эластической деформации; N - число цепей в единице объема; T - температура, К. Величина E_0 находилась экстраполяцией функции $E = f(E_I/E_{II})$ до пересечения с осью ординат ($E_I/E_{II} = 0$) и оказалась равной ~ 4 ГПа.² При построении кривой $E = f(E_I/E_{II})$ использовались значения E_I и E_{II} , определенные в широком интервале температур эластического состояния. Таким образом, экспериментально найденные величины E , E_0 , E_I и E_{II} с помощью уравнения (3) позволяют вычислить E_∞ и N , а графическое сопоставление E и N дает

² Следует сказать, что данная величина E_0 удовлетворительно согласовывалась с предельно достигнутыми экспериментальными значениями модулей упругости, приведенными в работе [11].

возможность получить эмпирическую зависимость $E = f(N)$ (рис. 6). Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются вдоль этой кривой. Графическое изображение функциональной зависимости между двумя переменными E и N дает возможность определять доли энергетической и энтропийной составляющих общего модуля упругости густосетчатых полимеров без трудоемкой процедуры построения функции $E = f(T)_P$. Так, например, по опытному значению E (2.5 ГПа) штрихпунктирной линией определяется N (5.72×10^{-22} см $^{-3}$), затем вычисляется E_∞ (0.9 ГПа при 373 К) и, наконец, по данным E , E_0 и E_∞ из уравнения (3) находятся η (0.484), E_1 (0.435) и E_{II} (2.06 ГПа).

В заключение необходимо отметить, что достоверность результатов предложенного графического разделения вкладов для систем с модулем упругости выше 1.5 ГПа заметно уменьшается из-за малых значений ориентационной составляющей деформации. Для таких систем более точную оценку зависимости $E = f(T)_P$, а следовательно, и вкладов E_1 и E_{II} , можно получить по данным приращения C_σ полимера в процессе его охлаждения, поскольку отношение измеряемой разности хода к масштабу на 2 порядка выше, чем при измерениях деформаций образца. В расчетах используется зависимость $E^i C_\sigma^i = C_\epsilon$ [12]. Здесь E^i и C_σ^i – модули упругости и оптическая чувствительность по напряжению на i -й ступени охлаждения, а C_ϵ – его оптическая чувствительность по деформации при стартовых температурах.

В качестве примера определим вид зависимости $E = f(T)_P$ по данным ДЛП для полимера АЛ-3. Равновесные значения C_σ этого полимера показаны на рис. 1 кривой 8, а зависимости $C_\sigma = \Phi(T)_P$ для стартовых температур 373 и 433 К – штриховыми линиями. (Для АЛ-3 $C_\epsilon = 1.42 \times 57.2 \times 10^{-3} = 0.0812$ при 373 К и $1.2 \times 66.2 \times 10^{-3} = 0.0794$ при 433 К.) Из рис. 1 видно, что в процессе охлаждения систе-

мы до 318 К, C_σ полимера увеличивается с 57.2 до 59.3 ТПа $^{-1}$ ($T_0 = 373$ К) и с 66.2 до 72.1 ТПа $^{-1}$ ($T_0 = 433$). Тогда, согласно условию пропорциональности, модули упругости должны снижаться с 1.42 до 1.37 ГПа для 373 К и с 1.2 до 1.1 ГПа для 433 К. Сравнивая результаты расчета с данными кривой 2, нетрудно убедиться, что они практически идентичны (1.37 и 1.38 для 373 К и 1.1 и 1.08 для 433 К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.М., Ениколоян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
2. Словарь органических соединений. / Под ред. Хильборн И., Бэнбери Г.М. Т. 3. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 664.
3. Павлова О.В., Киреева С.М., Сивергин Ю.М., Романцова И.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1777.
4. Павлова О.В., Киреева С.М., Романцова И.И., Сивергин Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1256.
5. Кардашев Д.А., Лежнина Н.С., Нуждина В.П. // Хим. пром-сть. 1945. № 2. С. 5.
6. Озерковский Б.В., Плотников В.Д., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1816.
7. Зуев Б.М., Степанов С.Г., Коргов А.А. // Исследования по теории пластин и оболочек / Под. ред. Галимова К.З. Казань, 1966. Вып. 4. С. 550.
8. Зуев Б.М., Архиреев О.С., Филиппова А.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1007.
9. Зуев Б.М. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 4. С. 730.
10. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М. 1953. С. 28.
11. Перепелкин К.Е. // Механика полимеров. 1966. № 1. С. 34.
12. Зуев Б.М., Чистяков Е.В., Филиппова А.П., Архиреев О.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2223.

Optimechanical Properties of Densely Cross-Linked Polymers on the Basis of Diallyl and Divinyl Monomers

B. M. Zuev, O. S. Arkhireev, A. P. Filippova, and E. F. Gubanov

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan' Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Ul. Akad. Arbuzova 8, Kazan', 420083 Russia*

Abstract – Optimechanical properties of densely cross-linked polymers on the basis of diallyl and divinyl monomers were studied. It was shown that the properties are determined by the topology of the network. The topology, in turn, depends on the structure of the monomers. A method of dividing the elasticity of strained polymers into energy and entropy components was proposed that is based on the analysis of the linear temperature dependence of the elastic modulus on cooling of the polymer under a load. Such a division permits one to compare elasticities of densely cross-linked systems using a single parameter, i.e., the conventional number of chains in a unit volume.