

УДК 541.64:539.2:547.1'128

## ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СЕТОК В ПОЛИБЛОЧНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРАХ

© 2000 г. А. П. Возняковский, А. С. Рамш

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева  
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 13.07.99 г.  
Принята в печать 21.12.99 г.

Изучены особенности фотоупругих свойств и эластической деформации сформированных из растворов пленок полиблочных сополимеров полидиметил-полифенилсилексиоксана в зависимости от химической природы растворителя. Исследованы особенности организации пространственных сеток в пленках этих сополимеров. Установлено влияние природы растворителя на параметры как физической, так и химической пространственных сеток. Высказано предположение, что формирование пространственных химических сеток в тройной системе полимер – растворитель – сшивающий агент идет по механизму конкурентной сольватации функциональной группы полимера между молекулой растворителя и молекулой сшивающего агента. Продемонстрировано влияние химической природы растворителя на состав дисперсионной среды блок-сополимера. Показано, что с точки зрения достижения максимальных значений упруго-прочностных параметров пленок оптимальной является супрамолекулярная структура, характеризующаяся развитой смешанной фазой.

Полиблочные полисилоксановые сополимеры типа (AB)<sub>n</sub>, состоящие из жесткого с высокой температурой стеклования (A) и гибкого полисилокснового (B) блоков, обладают комплексом ценных прикладных свойств [1]. Их можно использовать в качестве основы для создания пленкообразующих материалов с широким спектром потенциального применения – от протекторных покрытий до селективно-проницаемых мембран [2, 3]. К недостаткам пленок этого рода блок-сополимеров относится неудовлетворительный комплекс упруго-прочностных параметров. В связи с этим в дополнение к характерной для блок-сополимеров пространственной физической сетке, необходимо формирование также сетки химической. При этом достижение максимальных упруго-прочностных свойств возможно при оптимальном сочетании параметров физической и химической пространственных сеток.

Параметры физической сетки в случае блок-сополимеров определяются топологией и характером элементов супрамолекулярной структуры. Последние, в свою очередь, тесно связаны с термодинамическим качеством растворителя по отношению как к блок-сополимеру в целом, так и к каждому блоку в отдельности [4]. Параметры пространственной химической сетки в основном

определяются химической активностью сшивающего агента по отношению к макроцепям блок-сополимера [5].

Для изучения супрамолекулярных структур традиционно используют такие методы как рентгеноскопия, рассеяние света, электронная микроскопия [6]. В последнее время для изучения детального строения упорядоченных структур привлекают метод ДЛП.

Величина двулучепреломления  $\Delta n$ , для случая одноосного растяжения [7] определяется как разность показателей преломления вещества полимерной пленки в направлении, параллельно и перпендикулярно оси растяжения

$$\begin{aligned} \Delta n &= n_{\parallel} - n_{\perp} = \\ &= 2\pi/45(n^2 + 2)^2/nN(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})(\lambda^2 - \lambda^{-1}), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  – показатели преломления для света, поляризованного соответственно параллельно и перпендикулярно оси растяжения образца;  $n$  – средний показатель преломления вещества;  $N$  – число цепей в единице объема сетки;  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  – поляризуемости сегмента Куна соответственно параллельно и перпендикулярно его оси;  $\lambda = 1 + \varepsilon$  – относительное удлинение;  $\varepsilon$  – относительная деформация.

Двулучепреломление, выраженное через механическое напряжение, может быть представлено в виде [6]

$$\Delta n = C_\sigma \sigma = 2\pi/45kT(n^2 + 2)^2/n(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})\sigma, \quad (2)$$

где  $C_\sigma$  – оптический коэффициент напряжения. Величина  $C_\sigma$  определяется оптической анизотропией сегмента Куна, которая в свою очередь зависит от анизотропии мономерного звена, числа мономерных звеньев в сегменте, их топологии, а также условий вращения относительно простых связей. Для блок-сополимеров значение  $C_\sigma$ , кроме того, определяется способом распределения механического напряжения между элементами супрамолекулярной структуры и эффектом формы [8]. Эффект формы проявляется вследствие различия в показателях преломления дисперской фазы и дисперсионной среды, отличия реальной формы элементов дисперской фазы от сферической и их ориентирования при деформации.

Весьма полезным при изучении особенностей супрамолекулярной структуры пленок сополимеров и параметров пространственной химической сетки является дополнение данных ДЛП данными эластической деформации полимеров при одностороннем растяжении. В случае одноосного растяжения образцов для описания связи между напряжением и деформацией часто используют уравнение Муни – Ривлина [6]

$$f^* = \sigma/(\lambda^2 - 1/\lambda) = C_1 + C_2\lambda^{-1}, \quad (3)$$

где  $f^*$  – приведенное механическое напряжение,  $C_1$  и  $C_2$  – постоянные коэффициенты.

Из линейного участка зависимости  $f^*$  от  $\lambda^{-1}$  в области начальных деформаций, можно, экстраполируя к  $\lambda^{-1} \rightarrow 1$  ( $\epsilon \rightarrow 0$ ), определить значение  $f_0^* = C_1 + C_2$ , характеризующее густоту сетки; по величине наклона линейного участка, для которого справедливо уравнение Муни–Ривлина, оценить величину коэффициента  $C_2$ , связанного с отклонением сетки от идеальной.

В настоящей работе в рамках исследования структура – свойства методы двойного лучепреломления и эластической деформации привлечены для изучения влияния растворителей на процессы формирования пространственных сеток в пленках полиблочного сополимера лестничного фенилсилексвиоксана – диметилсилоксана (I).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Полимер

Полимер I синтезировали по варианту, основанному на реакции гидролитической сополиконденсацией фенилтрихлорсилана с  $\alpha,\omega$ -бис-хлорсилолиглдиметилсилоксаном с последующей конденсацией согидролизата под влиянием “неравновешивающего” катализатора синтеза (соотношение длины последовательностей звеньев жесткого  $m$  и гибкого  $n$  блоков  $m : n = 60 : 200$ ).

### Приготовление растворов

В качестве растворителей использовали хроматографически чистые толуол, хлороформ, этилацетат и  $CCl_4$ .

Навеску полимера растворяли в свежеперегнанном растворителе при перемешивании на магнитной мешалке в течение 4 ч. Полученные растворы освобождали от нерастворимой фракции (микрогеля) центрифугированием в течение 1.5 ч (центрифуга фирмы “Beckman” модель L-8-80, 25000 об/мин). В необходимых случаях в раствор добавляли 5 мас.% сшивающего агента и перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин.

### Формирование пленок

Пленки для испытания формировали из растворов полимера I на целлофановой подложке при постоянной температуре 17°C. Сформированные пленки термостатировали 2.5 ч при 200°C.

### Обращенная газовая хроматография

В работе использовали хроматографическую установку, позволяющую проводить физико-химические измерения [9]. Значения массового коэффициента активности  $\Omega_1^\infty$  рассчитывали по уравнению [10]

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \frac{273.15R}{V_g^0 p_1^0 M_1} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (4)$$

где  $V_g^0$  – удельный удерживаемый объем сорбата;  $p_1$ ,  $V_1$ ,  $M_1$  – давление насыщенных паров, мольный объем и молекулярная масса сорбата, соответственно;  $B_{11}$  – второй вириальный коэффициент сорбата,  $R$  – газовая постоянная.

### Метод индикатрисного светорассеяния

Метод индикатрисного светорассеяния использовали для оценки качества растворителя по отно-

шению к гомополимеру жесткого блока. Измерения проводили на угловом нефелометре "ФИКА-50" (угол 90°), длина волны  $\lambda = 546$  нм.

#### *Метод динамического светорассеяния*

Гидродинамические размеры определяли с помощью анализатора размеров субмикронных частиц "Coulter N4" (фирма "Coultronics", Франция), работающего по принципу коррелометра. С целью получения распределения массовых долей молекулярных клубков по гидродинамическим размерам использовали метод обработки измеряемых автокорреляционных функций, описанный в работах [11, 12].

#### *Изучение двойного лучепреломления и деформационного поведения пленок полимера*

Изучение ДЛП и деформационного поведения пленок полимера I проводили на установке [13], использующей классическое оптическое расположение Сенармона [14]. Измерения осуществляли на зеленой линии ртутного спектра (546 нм), выделенной интерференционным фильтром. Поляризаторы и анализаторы – призмы Франка–Риттера. Полутень –  $\lambda/80$ . Конструкция позволяла использовать нагрузки, начиная с 1 г. Растяжение определяли с помощью катетометра КМ-6 (точность отсчета 0.01 мм) по положению рисок, предварительно нанесенных на образец.

Массивы данных, необходимых для построения зависимостей  $\Delta n - \sigma$  и  $f^* - 1/\lambda$ , получали из одного эксперимента. С целью уменьшения погрешности расчета значений  $f_0^*$  и  $C_2$  массив данных для статистической обработки формировали для деформаций  $\varepsilon > 3\%$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные ДЛП и эластической деформации пленок приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Как видно, характер деформационных кривых зависит от химической природы растворителя, в котором были сформированы пленки. Последнее обстоятельство естественно связать с различиями супрамолекулярной организации пленок, находящейся в тесной корреляции с термодинамическим качеством растворителя по отношению к блок-сополимеру.

Наблюдаемое влияние природы растворителя на деформационные свойства пленок делало целесообразной оценку термодинамического качества растворителей как по отношению к гомополимерам жесткого и гибкого блоков, так и к

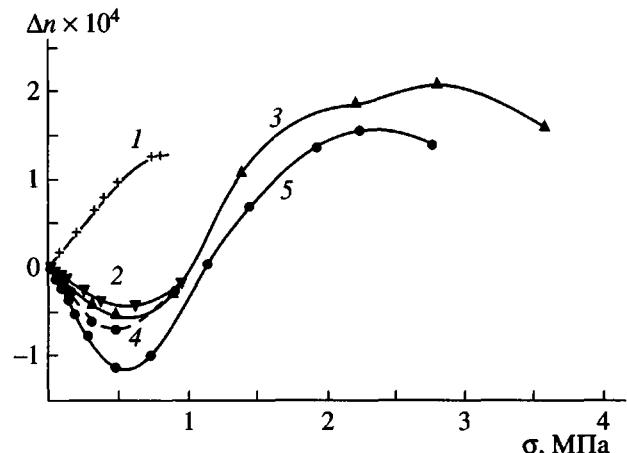


Рис. 1. Зависимость двулучепреломления  $\Delta n$  от механического напряжения  $\sigma$  для гомополимера ПДМС (1) и пленок полимера I (2–5), сформированных из этилацетата (2), хлороформа (3), толуола (4) и  $CCl_4$  (5).

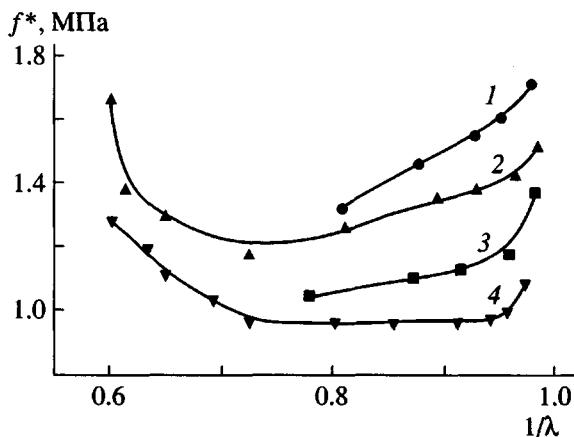


Рис. 2. Зависимость приведенного механического напряжения от обратного относительного удлинения для пленок полимера I, сформированных из этилацетата (1), хлороформа (2), толуола (3) и  $CCl_4$  (5).

блок-сополимеру в целом. При растворении полимера I в выбранных растворителях количество нерастворимой части после центрифugирования растворов не превышало 0.5 мас. %. Количественный расчет термодинамических параметров взаимодействия для системы полиблочный сополимер – растворитель представляет собой достаточно сложную задачу. Однако характер такого рода взаимодействия можно оценить по гидродинамическому размеру клубка в растворителе. Для ряда сопоставляемых растворителей справедливо принять, что процесс сольватации макроцепей эффективней в том растворе, в котором регистрируется больший гидродинамический диаметр

**Таблица 1.** Некоторые параметры взаимодействия полимера I и основных элементов его супрамолекулярной структуры с растворителями

Растворитель	Средневесовой диаметр частиц блок-сополимера в растворе, нм	Коэффициент активности $\Omega_1^\infty$ ( $T = 40^\circ\text{C}$ )	Второй вириальный коэффициент, $A_2 \times 10^{-4}$ , $\text{м}^3 \text{ моль}/\text{кг}^2$
	полимер I	дисперсионная среда полимера I*	домены жесткого блока
Этилацетат	12.7	6.18	1.75
Хлороформ	16.0	5.82	2.10
Толуол	13.9	4.76	2.30
CCl <sub>4</sub>	14.6	2.14	0.35

\* Пояснения в тексте.

молекулярного клубка. Данные по средневзвешенным диаметрам молекулярных клубков полимера I в рассматриваемом ряду растворителей, полученные нами методом динамического светорассеяния, приведены в табл. 1. Как видно, эффективность сольватации цепей усиливается в ряду этилацетат – толуол – CCl<sub>4</sub> – хлороформ.

На следующем этапе мы изучили термодинамику взаимодействия выбранных растворителей с гомополимером лестничного фенилсилоксана. Последний был специально синтезирован так, чтобы по молекулярным параметрам моделировать жесткий блок. В качестве параметра, характеризующего термодинамику взаимодействия жесткий блок – растворитель, был выбран второй вириальный коэффициент, значения которого рассчитывали из данных индикатрисного светорассеяния (табл. 1).

Метод ОГХ мы применили для изучения характера сорбции и термодинамики взаимодействия дисперсионной среды полимера I с растворителями. Расчет термодинамических параметров в методе ОГХ базируется на экспериментально определяемых в этом методе значениях удельных удерживаемых объемов  $V_g^0$ . В случае полимера I при расчете значений  $V_g^0$  учитывали наличие доменов жесткого блока и, следовательно, границы раздела фаз в объеме полимера. В подобных случаях удерживание сорбатов определяется двумя парциальными механизмами – растворением в дисперсионной среде и адсорбцией на границе раздела фаз [15]

$$V_g^0 = L_1 + A_s, \quad (5)$$

где  $L_1$  – парциальный вклад, обусловленный растворением молекул сорбата в дисперсионной среде блок-сополимера;  $A_s$  – парциальный вклад, обусловленный адсорбцией молекул сорбата на поверхности доменов жесткой фазы.

Для расчета термодинамических параметров системы полимер – сорбат необходимо предварительно получить значения  $L_1$ . Особенности микроструктуры цепей полиблочных сополимеров делают маловероятным полное разделение фаз гибкого и жесткого блоков. Это обуславливает формирование дисперсионной среды такого рода сополимеров, как сложной микрогетерогенной системы, среди основных элементов которой можно перечислить области, сформированные гибкими блоками, кластеры жесткого блока, смешанную фазу, образованную жесткими и гибкими блоками. В связи с этим расчет вклада растворения при использовании в качестве модели дисперсионной среды ПДМС приводит к недопустимо большим ошибкам. Ранее на примере полиоргано-полисилоксанов [16] нами была предложена модель механизма сорбции низкомолекулярных веществ микрогетерогенными полимерными системами, характеризующихся наличием в объеме адсорбционной поверхности раздела. В рамках этой модели оказывается возможным расчет значения вклада  $L_1$  при помощи математической обработки зависимостей значений  $V_g^0$  от величины пробы. Так, если экспериментально оказывается возможным выйти на уровень концентраций сорбата, при которых значения  $V_g^0$  не зависят от величины пробы, то (учитывая удобную для практического использования линейную связь концентрации с высотой хроматографического пика сорбата  $h$ )

значения вклада растворения  $L_1$  могут быть определены как

$$(V_g^0)_{h \rightarrow \infty} = L_1 \quad (6)$$

Были получены экспериментальные зависимости  $V_g^0 - h$  при 40°C. Пример такой зависимости для случая *n*-октана приведен на рис. 3. Из этих кривых с помощью выражений (4) и (6) рассчитаны значения  $\Omega_1^\infty$  для систем дисперсионная среда полимера *I* – растворитель (табл. 1).

Сравнивая данные табл. 1 и рис. 3 можно заключить, что при использовании растворителей, способных к специальному взаимодействию (толуол, хлороформ, этилацетат), ухудшение термодинамики взаимодействия жесткий блок – растворитель приводит к усилению упруго-прочностных параметров пленок. Пленки, сформированные из  $CCl_4$ , обладают минимальным из исследованного ряда комплексом упруго-прочностных свойств.

Проанализируем данные рис. 1. Общий вид кривых ДЛП отражает последовательность деформаций фаз и характеризуется минимумом при напряжении  $\sigma \approx 0.5$  МПа. Ранее на примере полиблочных полиоргано-полисилоксановых сополимеров [12] было показано, что появление минимума на кривых ДЛП связано с изменением механизма деформации пленок блок-сополимеров. На первом этапе ( $\sigma \approx 0.5$  МПа) сопротивление деформации обусловлено ориентацией имеющих собственную отрицательную оптическую анизотропию жестких блоков, не вошедших в домен (т.е. жестких блоков, формирующих кластеры и межфазные слои). С увеличением деформации возрастает вклад в суммарное сопротивление деформации парциального вклада сопротивления фазы гибкого блока, характеризующегося положительным знаком ДЛП. При повышении напряжения выше 0.5 МПа знак результирующего вектора  $\Delta l$  меняется на противоположный, причем вид кривых  $\Delta l - \sigma$  в этой области напряжений соответствует фазе чистого ПДМС. Дальнейшее увеличение механического напряжения приводит к снижению скорости роста ДЛП вследствие того, что дальнейшее развитие деформации возможно уже только за счет преодоления сопротивления жесткой фазы. Последнее обстоятельство приводит к увеличению парциального вклада отрицательной анизотропии в суммарную величину  $\Delta l$ .

Сконцентрируем далее внимание на особенностях ДЛП в области малых напряжений. Прослеживая влияние растворителя на форму кривых, следует отметить, что в области начальных механических напряжений приведенные кривые раз-

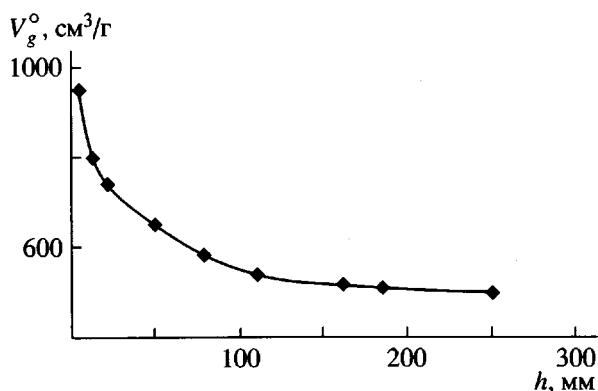


Рис. 3. Зависимость значений удельного удерживаемого объема  $V_g^0$ , *n*-октана от величины пробы  $h$  для полимера I.

личны как по углу наклона, так и по значениям в минимуме. Так, значения  $\Delta l$  возрастают по абсолютной величине в ряду этилацетат–хлороформ–толуол– $CCl_4$ . Наибольшее по абсолютной величине значение ДЛП в минимуме отвечает пленке, сформированной из раствора в  $CCl_4$ . Обращаясь к данным табл. 1 можно отметить, что, являясь плохим растворителем для лестничного фенилсилоксана (значение  $B_{11} < 0.5$ ),  $CCl_4$  по термодинамике взаимодействия с дисперсионной средой заметно превосходит остальные растворители (значение  $\Omega_1^\infty$  для  $CCl_4$  в ~3 раза меньше значений для других растворителей). Эта особенность взаимодействия  $CCl_4$  с полимером I делает термодинамически более выгодными те конформации, при которых блоки лестничного фенилсилоксана находятся внутри клубков. Тем самым процесс микрофазного разделения по сравнению с другими использованными растворителями затруднен, и соответственно увеличивается массовая доля жестких блоков в дисперсионной среде.

Рассмотрим далее данные эластической деформации. Кривые растяжения исследованных пленок полимера I в координатах уравнения Муни–Ривлина представлены на рис. 2. Видна явно выраженная зависимость деформационных свойств пленок сополимера от химической природы растворителя. При этом на всех кривых до деформаций ~30% имеется участок линейной зависимости  $f^* - 1/\lambda$ , предсказываемый уравнением (3). Использование метода наименьших квадратов для обработки линейного участка уравнения (3) позволило нам получить коэффициенты уравнений для пленок, сформированных из используемых нами растворителей, и рассчитать значения  $f_0^* = f_{1/\lambda}^* \rightarrow 1.0$ ,

Таблица 2. Влияние природы растворителя на некоторые физико-механические параметры образцов пленок полимера I

Растворитель	Условная прочность при растяжении $P$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $L$ , %	Относительная остаточная деформация $l$ , %
Этилацетат	23	270	56
Хлороформ	31	290	49
Толуол	45	570	113
CCl <sub>4</sub>	64	360	49

характеризующие густоту физической сетки полимерных пленок.

Растворитель CCl<sub>4</sub> Толуол Хлороформ Этилацетат

$C_2$	0.02	0.73	0.01	2.15
$f_0$ , МПа	0.08	1.18	1.71	1.93

Как показывают приведенные данные, густота физической сетки возрастает в ряду CCl<sub>4</sub> – толуол – хлороформ – этилацетат. При этом разница значений  $f_0^*$  для CCl<sub>4</sub> и этилацетата достигает почти 100%. Рассчитанные нами значения коэффициентов  $C_2$  указывают на то, что отклонения физических сеток пленок, сформированных из разных растворителей, от идеальной сравнительно невелики. Тем не менее, следует отметить тенденцию симбатного роста отклонения сетки от идеальной и густоты физической сетки.

Сопоставим данные двуплучепреломления и эластической деформации. Следует отметить наличие корреляции данных по микрофазовому разделению, полученных методом двойного лучепреломления и ОГХ, с результатами по густоте физических сеток, полученных из данных эластической деформации пленок (улучшение микрофазового разделения в пленках сопровождается увеличением густоты их физической сетки).

В области более высоких деформаций ( $\lambda^{-1} < 0.7$ ) все кривые демонстрируют отклонение от уравнения (3) – в этой области значения  $f^*$  заметно выше. Такой вид кривых может быть связан с отклонениями механизма деформации от афинного. В случае полимера I, по-видимому, происходит передача механического напряжения на более жесткие элементы сетки – хорошо сформированные домены жесткого блока. Дальнейшее увеличение напряжения может привести к разрушению доменов жесткого блока и, следовательно, узлов физической сетки. Последнее обстоятельство должно вызвать изменения эластических свойств

пленок, а именно развитие значительных остаточных деформаций. Для проверки этого предположения необходимо получить комплекс упруго-прочностных параметров при деформациях превышающих 100%. Однако такие значения деформации в случае полимера I можно получить только для пленок со сформированной химической пространственной сеткой.

При формировании пространственных сеток химической природы использовали обычный способ – введение в систему полимер–растворитель низкомолекулярного соединения с активными по отношению к полимеру функциональными группами. Таким образом, пленка реально формируется из тройной системы полимер–растворитель–сшивающий агент. Можно предположить, что формирование пространственной химической сетки в этих условиях идет при конкурентном взаимодействии: функциональная группа полимера–молекула растворителя–молекула сшивающего агента. Пространственная химическая сетка будет сформирована тем лучше, чем больше равновесие в системе смещено в сторону комплекса функциональная группа полимера – молекула сшивающего агента. Параметры пространственной химической сетки, а также тесно связанный с ними комплекс упруго-прочностных параметров должны зависеть от химической природы растворителя.

Некоторые физико-механические показатели пленок со сформированной химической пространственной сеткой представлены в табл. 2. Сравнение данных табл. 2 и рис. 1, 2 показывает, что значения условной прочности на разрыв возрастают с увеличением содержания жестких блоков в дисперсионной среде, т.е с уменьшением степени фазового разделения. Формирование химической пространственной сетки идет преимущественно при взаимодействии молекул сшивающего агента с функциональными группами сегментов макроцепей, формирующих дисперсионную среду.

Из данных табл. 2 следует, что спицевые пленки полимера I характеризуются большими значениями относительной остаточной деформации  $l$ , что подтверждает высказанное предположение о пластической деформации доменов жесткого блока при предельных напряжениях. В свою очередь это показывает, что внутри фазы, образованной жестким блоком, когезионные силы достаточно слабы. Можно предположить, что это является следствием несовершенной структуры домена вследствие, например, дефектности циклической структуры жестких блоков.

Таким образом, по результатам проделанной работы можно заключить, что природа растворителя влияет на параметры как физической, так и химической пространственных сеток. При этом комплекс упруго-прочных параметров зависит от конкретной системы сополимер—растворитель—сшивающий агент. Может быть найдено оптимальное сочетание изменяемых в указанной системе компонентов (растворитель, сшивающий агент) для получения максимальных значений упруго-прочных параметров. С точки зрения достижения максимальных значений упруго-прочных параметров пленок оптимальной является супрамолекулярная структура, характеризующаяся развитой смешанной фазой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
2. Dolgoplosk S., Savchenko V., Martyakova N., Aleksovskaya E. // Papers Int. Conf. on Silicone in Coatings, Brussel. 1996. Р. 17.
3. Ямпольский Ю.П., Сидоренко В.М., Бондарь В.И., Тарасов А.В., Сторожук И.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 857.
4. Рогозина Л.З., Слонимский Г.Л. // Успехи химии. 1977. Т. 44. № 10. С. 1872.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 540.
6. Современные физические методы исследования полимеров / Под. ред. Слонимского Г.Л. М.: Химия, 1982.
7. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М: Изд-во иностр. лит., 1953.
8. Allport D.C., Janes W.H. Block Copolymers. New York: Wiley, 1973.
9. Возняковский А.П. Дис. ... д-ра. хим. наук. СПб: НИИСК им. С.В. Лебедева, 1999.
10. Несторов А.Е. Обращенная газовая хроматография. Киев: Наукова думка, 1988.
11. Provencher S.W. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 7. P. 2772.
12. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Препринт ЛИЯФ № 855. Л.: 1983. С. 60.
13. Рамш А.С. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С.В. Лебедева, 1985.
14. Александров А.Я., Ахметзянов М.Х. Поляризационно-оптические методы механики деформируемого тела. М.: Наука, 1973.
15. Galin M., Rupprecht M.C. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 506.
16. Возняковский А.П., Генкин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2319.

## Peculiarities of the Organization of Spatial Networks in Polysiloxane Polyblock Copolymers

A. P. Voznyakovskii and A. S. Ramsh

Research Institute of Synthetic Rubber,  
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia

**Abstract**—Peculiarities of the photoelastic properties and elastic deformation of poly(dimethyl)-poly(phenyl-silsesquioxane) polyblock copolymer films obtained from solutions were studied as dependent on the solvent chemical nature. The detailed organization of spatial networks in the films of these copolymers was investigated. The effect of the solvent nature on the parameters of both chemical and physical spatial networks was revealed. It is suggested that the formation of spatial chemical networks in the polymer—solvent—crosslinking agent ternary system proceeds according to the mechanism of competitive solvation of the polymer functional groups by the solvent and crosslinking agent molecules. The effect of the solvent chemical nature on the composition of the block copolymer dispersion medium is demonstrated. It is shown that the optimum supermolecular structure for achieving maximum values of the elasticity and strength parameters is the one characterized by a developed mixed phase.