

УДК 620.22 + 691.175.51.8

## Градиентные полимерные материалы

**А. А. Аскадский, Л. М. Голенева, К. А. Бычко, В. В. Казанцева, К. В. Константинов,  
Е. С. Алмаева, А. Ф. Клинских, О. В. Коврига**

*АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ АСКАДСКИЙ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полимерных материалов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: молекулярный дизайн, компьютерный синтез полимеров, структура и свойства полимеров, релаксационные процессы в полимерах.*

119991 Москва, ул. Вавилова, 28, ИНЭОС РАН, тел. (095) 135-93-98, факс (095) 135-50-85,  
E-mail andrey@ineos.ac.ru

*ЛИДИЯ МИХАЙЛОВНА ГОЛЕНЕВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: сетчатые полиизоциануратные полимеры.*

*КАПИТОЛИНА АНАТОЛЬЕВНА БЫЧКО — научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: релаксационные свойства полимеров, термомеханический анализ.*

*ВАЛЕНТИНА ВАСИЛЬЕВНА КАЗАНЦЕВА — научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: механические свойства полимеров, релаксация напряжений, ползучесть.*

*КИРИЛЛ ВЛАДИМИРОВИЧ КОНСТАНТИНОВ — магистр, аспирант ИНЭОС РАН. Область научных интересов: сетчатые полиизоциануратные полимеры.*

*ЕКАТЕРИНА СЕРГЕЕВНА АЛМАЕВА — магистр, инженер ИНЭОС РАН. Область научных интересов: сетчатые полиизоциануратные полимеры.*

*АЛЕКСАНДР ФЕДОТОВИЧ КЛИНСКИХ — кандидат физико-математических наук, доцент Воронежского государственного университета им. К.Д. Глинки. Область научных интересов: компьютерный дизайн полимеров, разработка ЭВМ-программ.*

394087 Воронеж, ул. Мичурина, 1.

*ОЛЕГ ВЛАДИСЛАВОВИЧ КОВРИГА — научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: динамический механический анализ, релаксационные свойства полимеров.*

Значительным достижением в полимерном материаловедении можно считать теоретически предсказанный и затем успешно осуществленный синтез полимерных материалов на основе сетчатых полиизоциануратных полимеров с регулируемым в широком интервале модулем упругости (от 3—4 до 2000 МПа) в пределах одного образца. Очень важно, что свойства этих материалов как по толщине, так и по длине образца можно плавно менять — от мягкой резины до жесткого пластика, задавая требуемое распределение модуля упругости.

Эти работы положили начало новому направлению в материаловедении — созданию так называемых градиентных полимерных материалов. Под градиентными полимерными материалами понимают такие материалы, модуль упругости которых и другие физические характеристики постепенно меняются в пределах одного образца, не содержащего никаких границ раздела, слоев и т.д. В настоящей статье рассмотрены принципы получения таких материалов и методы их реализации.

Прежде всего отметим основные требования к градиентным материалам.

Механическое поведение материала во всех его градиентных зонах должно быть упругим, а не вязкоупругим. Известно, что все полимерные стекла обладают примерно одинаковым модулем упругости, который практически не зависит от химического строения полимера, для полимерных стекол он составляет 2000—3000 МПа. В высокоэластическом состоянии модуль упругости зависит от химического строения полимерной сетки, и он на несколько порядков ниже, чем для стекол. В переходной зоне между стеклообразным и высокоэластическим состояниями модуль упругости меняется на несколько порядков. Если от градиентного материала требуется, чтобы в нем осуществлялся переход от пластмассы к резине, то значит модуль упругости должен плавно изменяться от высоких до очень низких значений, т.е. они должны быть такими же, как в переходной зоне. Однако хорошо известно, что в переходной зоне из стеклообразного в высокоэластическое состояние полимеры наиболее ярко проявляют вязкоупругое механическое поведение. С этим и связана трудность получения градиентных материалов, обладающих упругими, а не вязкоупругими свойствами даже в тех облас-

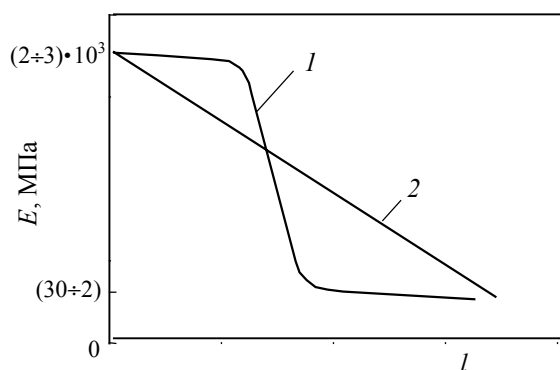


Рис. 1. Изменение модуля упругости  $E$  по длине полимерного образца  $l$ :

1 — в материале, полученном смешением полимерного стекла с эластомером; 2 — в градиентном материале

тях материала, где модули упругости принимают значения, характерные для переходной зоны.

Если получать материал простым смешением стеклообразного полимера с эластомером в плавно меняющихся пропорциях, то требование упругого поведения материала во всех его участках не будет достигнуто, модуль упругости, например по длине стержня, будет изменяться, как это показано на рис. 1 (кривая 1). Пока температура стеклования, которая зависит от состава смеси, не снизится до комнатной температуры, модуль упругости остается высоким, характерным для стеклообразного состояния. Как только температура стеклования смеси достигает комнатной температуры, модуль упругости резко падает и далее при температуре стеклования ниже комнатной он сохраняет небольшие значения, характерные для резин, и слабо меняется по длине стержня. Следовательно, для создания градиентных материалов с плавным изменением модуля упругости в пределах одного образца (кривая 2 на рис. 1) требуется принципиально иной подход.

Другое требование к градиентным материалам заключается в том, что температурный интервал, в котором сохраняется градиент свойств, должен быть широким. Если мы имеем дело с обычным полимером, находящимся в переходном состоянии из стеклообразного в высокоэластическое, понижение температуры на 5—10 градусов приводит к застекловыванию материала, т.е. к резкому увеличению его модуля. При повышении температуры на 5—10 градусов происходит переход материала в высокоэластическое состояние и соответственно резкое снижение модуля упругости. Сразу отметим, что рабочий интервал температур, в котором сохраняется градиент свойств полученных нами материалов, составляет примерно от  $-60$  до  $120$  °С.

Наш подход к проблеме создания градиентных материалов базировался на том положении, что решение ее может быть найдено на пути синтеза полимерных сеток, содержащих объемистые узлы сшивки, соединенные очень короткими и гибкими полимерными цепочками (рис. 2).

Сама идея изменения модуля упругости и других механических свойств сетчатых полимеров путем изменения плотности сшивки и структуры межузловых цепей и узлов сетки хорошо известна. Однако реализация этой идеи в принципе не может привести к существенному изменению модуля упругости стеклообразного полимера. Обширные исследования структуры и свойств сетчатых полимеров показывают, что при изменении упомя-

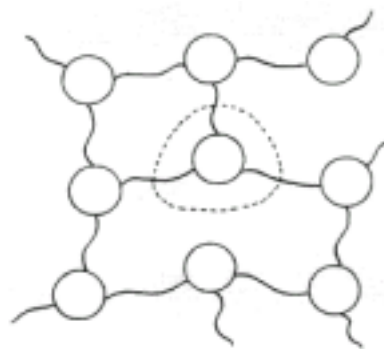


Рис. 2. Схематическое изображение полимерной сетки, содержащей объемистые узлы сшивки и гибкие цепочки в качестве межузловых фрагментов

нутых выше параметров модуль упругости сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии может быть изменен только в 2—3 раза [1]. Более того, снижение плотности сшивки может привести не к уменьшению модуля упругости материала в стеклообразном состоянии, а к его увеличению [2]. Таким образом, задача изменения модуля упругости исходного стеклообразного полимера в пределах одного и того же образца на несколько порядков не может быть решена отмеченными приемами. Что касается высокоэластического состояния, то изменением плотности сшивки можно добиться более существенного изменения модуля высокоэластичности, чем в стеклообразном состоянии. Но и в данном случае модуль упругости не может быть изменен на несколько порядков. Поэтому требовалась принципиально иная разработка этой идеи.

Исходя из концепции полимерных сеток, содержащих объемистые узлы сшивки и короткие, но гибкие межузловые фрагменты [3—5], на первом этапе своей работы мы провели компьютерное конструирование таких структур. Для этого была разработана ЭВМ-программа, позволяющая осуществлять расчет всех свойств сетчатых полимеров на основании химического строения повторяющегося фрагмента сетки. В данной программе повторяющийся фрагмент сетки конструируется из отдельных атомов, что дает возможность рассчитывать свойства неограниченного числа структур. В основу компьютерной реализации метода положены принципы модульности, а также развитого дружественного Windows-интерфейса, базирующегося на принципе согласованности с программами по компьютерному планированию органического синтеза (КПОС) [6]. Принципы модульности хорошо известны и общеприняты [7], поэтому остановимся кратко на принципе согласованности.

Основными средствами молекулярного дизайна в программах по КПОС являются таблица атомов и таблица связанности, задающие набор атомов и типы связей в структуре соединения. В рамках нашей задачи было признано целесообразным формировать такие таблицы для каждой обрабатываемой формулы повторяющегося звена. Особое внимание обращено на решение проблемы взаимодействия пользователя с программой. Для получения изображения структуры звена используется планарная запись расположения атомов, соединенных определенными типами связей. При необходимости с помощью таблиц атомов и связанности устанавливается соответствие с линейными формулами Висвессера [6] или с формой записи по Моргану [8].

Особо важное значение придается однозначной интерпретации изображаемой на дисплее структуры повторяющегося звена. Для этого в программе осуществляется контроль наличия сведений об атомах, группах атомов и связях в базе данных. Программа работает в операционной среде Windows 95.

В настоящее время программа КПОС выпускается фирмой «Million Zillion Software Company» (США). Она состоит из двух частей. С помощью первой части программы CHEOPS ANALYSIS можно рассчитать около 60 физических характеристик линейных и сетчатых полимеров, а также низкомолекулярных органических жидкостей, которые являются растворителями для полимеров. Вторая часть программы CHEOPS SYNTHESIS позволяет проводить компьютерный синтез полимеров с заданными свойствами, интервалы значений которых предварительно вводятся в компьютер. В программе предусмотрено также трехмерное изображение молекул и повторяющихся звеньев. Среди физических свойств, рассчитываемых для сетчатых полимеров, — температура стеклования, температура начала интенсивной термической деструкции, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, равновесный модуль высокоэластичности и многие другие. Программа позволяет предсказывать совместимость полимеров друг с другом, а также растворимость их в органических растворителях. Имеется возможность расчета свойств сополимеров, однородных смесей полимеров и т.д.

Компьютерный расчет зависимости модуля упругости сетчатых полимеров от их химической структуры показал, что теоретически широкого диапазона изменения модуля упругости без применения каких-либо пластификаторов или наполнителей можно достичь, создавая частосетчатые структуры с объемными жесткими узлами, связанными цепями регулируемой длины. Этот вывод вытекает из обобщенного уравнения оценки равновесного модуля высокоэластичности  $E_\infty$  для сетчатых систем, полученного в работе [3]

$$E_\infty = E_0 \frac{2(m + \beta)}{\Phi m^2} \quad (1)$$

где  $E_0$  — модуль упругости сетчатого полимера, у которого расстояние между узлами сетки составляет одно повторяющееся звено,

$$E_0 = \frac{3\rho R\Phi T}{2M_0} \quad (2)$$

$m$  — число повторяющихся звеньев в усредненном междуузловом фрагменте;  $\Phi$  — функциональность сетки (количество цепей, выходящих из узла);  $\rho$  — плотность полимера;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $M_0$  — молекулярная масса повторяющегося звена в междуузловом фрагменте;  $\beta$  — отношение ван-дер-ваальсова объема узла сетки  $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_y$  к

ван-дер-ваальсову объему повторяющегося звена линейного фрагмента

$$\beta = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_y / \left(\sum_i \Delta V_i\right)_0 \quad (3)$$

Понятие узла сетки с рассматриваемых позиций детально описано в работах [4, 5].

Легко показать, что соотношение (1) с учетом формул (2) и (3) переходит в уравнение

$$E_\infty = \frac{3\rho RT}{M_c} \left(1 + \frac{M_0}{M_c} \beta\right) \quad (4)$$

или

$$E_\infty = \frac{3\rho RT}{M_c} \left(1 + \frac{\beta}{m}\right) \quad (5)$$

где  $M_c$  — средняя молекулярная масса линейного фрагмента между соседними узлами.

Если сетка является редкой, то  $M_c \gg M_0$  и  $\beta/m \ll 1$ . При таких условиях уравнения (4) и (5) переходят в классическое соотношение

$$E_\infty = \frac{3\rho RT}{M_c} \quad (6)$$

Для частых сеток, где расстояние между соседними узлами равно всего лишь нескольким повторяющимся звеньям или даже меньше одного звена, величина  $\beta$  начинает играть существенную роль, поскольку  $M_c \approx M_0$  и  $m \approx 1$ . Если при этом целенаправленно регулировать процесс микрофазового расслоения таким образом, чтобы объемные полярные узлы сетки образовывали микродомены вследствие существенного отличия поверхностной энергии узлов от поверхностной энергии гибких и коротких неполярных цепей, то в этом случае узлами сетки будут выступать эти микродомены. Тогда

ван-дер-ваальсов объем этих узлов  $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_y$  будет существенно превосходить ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена  $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_0$  в междуузловых фраг-

ментах, и величина  $\beta$  (уравнение 3) будет принимать большие значения, что приведет к повышенным значениям  $E_\infty$  (уравнения 4 и 5). Таким образом, большого значения модуля высокоэластичности  $E_\infty$  можно достичь, переходя к частым сеткам с объемистыми узлами сшивки, когда  $M_c \approx M_0$ ,  $m \approx 1$ , а величина  $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_y > \left(\sum_i \Delta V_i\right)_0$ . При этом, чтобы сохранить низкую

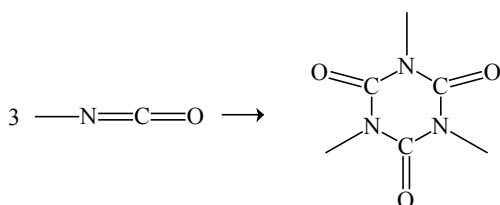
температуру стеклования, линейные фрагменты между узлами должны быть очень гибкими.

Такая структура сетки была реализована в синтезированных [9, 10] сетчатых полиизоциануратах, в которых роль узла выполняют изоциануратные циклы с примыкающими к ним ароматическими ядрами, а роль междузлогового фрагмента — достаточно короткие, но гибкие кремнийорганические цепочки с изменяющейся в небольших пределах степенью полимеризации. Путем регулирования соотношения двух резко различающихся по химическому строению структурных фрагментов достигали изменения модуля упругости от значений, присущих полимерным стеклам (ЗГПа), до значений, характерных для эластомеров (ЗМПа). При этом во всем диапазоне упругих свойств полимеры проявляли упругое, а не вязкоупругое поведение.

В данной работе в качестве междуузловых фрагментов были использованы короткие цепи на основе олигомерных простых полиэфилов с концевыми гидроксильными группами (полиэфирдиолы).

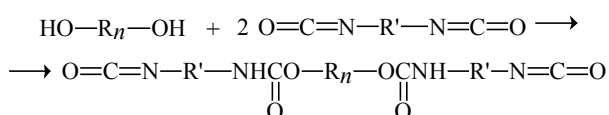
В основе синтеза таких сетчатых полиизоциануратных полимеров лежит известная реакция полицикло-

тримеризации бифункциональных мономеров или олигомеров с концевыми изоцианатными группами [11], позволяющая получать химически регулярные сетки с изоциануратными циклами, образующимися при взаимодействии трех изоцианатных групп:

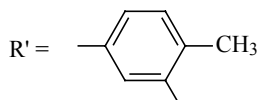
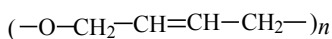
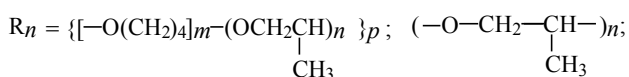


Имея такую сетку, посредством варьирования соотношения жестких объемистых узлов шивки и связывающих их гибких линейных фрагментов, можно направленно регулировать структуру и механические свойства материала в широком интервале температур.

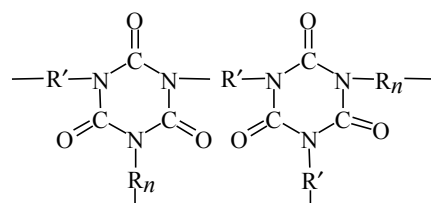
В настоящей работе такие полимеры получали в две стадии. Сначала по реакции уретанообразования [12] присоединением диизоцианата к олигомерному полиэфирдиолу синтезировали олигомерный диизоцианат — олигоэфирдиизоцианат:



В качестве диолов использовали простые полиэфирные каучуки с концевыми гидроксильными группами:

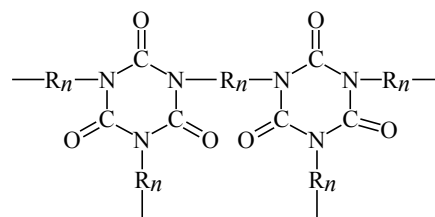


Затем по реакции полициклотримеризации олигоэфирдиизоцианата с участием комплексного аминного катализатора получали сетчатые полимеры [13], где узлами шивки служили изоциануратные циклы, а связывающие их линейные цепи (их длина и гибкость) определялись структурой выбранного полиэфира. Диапазон свойств отвержденных олигоэфирдиизоцианатов может быть существенно расширен в случае сополимеризации олигомера с диизоцианатом любого химического строения (ароматического, алициклического или алифатического), способного с достаточной скоростью образовывать сетчатые полимеры по механизму циклотримеризации. При этом образуется смешанная сополимерная структура. Полимер одновременно может содержать сетку, построенную из продуктов гомоциклотримеризации олигоэфирдиизоцианата и диизоцианата, и сетку, являющуюся результатом взаимодействия между олигомером и диизоцианатом с образованием различных структур с произвольным расположением связывающих цепочек  $R_n$  и  $R'$

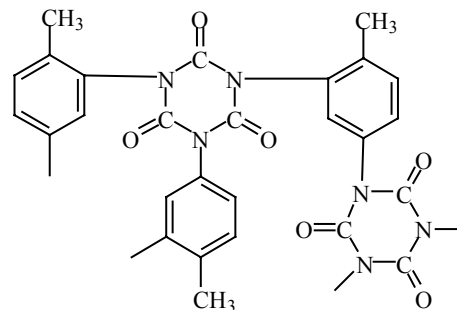


где  $R_n$  — остаток макродиизоцианата;  $R'$  — углеводородный фрагмент диизоцианата.

Полимер с минимальным модулем упругости (порядка 3—4 МПа) получен в результате полициклотримеризации олигоэфирдиизоцианата и содержащих максимальное количество гибких цепочек  $R_n$  по отношению к изоциануратным циклам:



С увеличением избытка циклического диизоцианата по отношению к олигоэфирдиизоцианату в исходной реакционной смеси возрастает доля жестких структур  $R'$  в сетчатом полимере. При полимеризации 2,4-толуилendiизоцианата в отсутствие олигоэфирдиизоцианата образуется наиболее жесткая сетчатая структура, состоящая из одних изоциануратных циклов, соединенных между собой ароматическими кольцами:



Этот полимер имеет наибольший модуль упругости, характерный для стекла, но он настолько хрупкий, что быстро растрескивается уже в процессе получения. Таким образом, можно изменять соотношение гибких (полиэфирных) и жестких (изоциануратных ядер с примыкающими к ним циклическими ядрами диизоцианата) фрагментов и тем самым регулировать механические свойства.

Градиентные полимерные материалы вызвали закономерный интерес у потребителей пластмасс, конструирующих изделия с переменными упругими характеристиками. Однако практическое освоение новых материалов ограничивалось из-за того, что их получают методом блочной полимеризации, а недостатки этого метода как промышленного способа получения полимеров общеизвестны. Перечислим основные из них, касающиеся непосредственно синтеза сетчатых полиизоциануратных градиентных полимеров, подробно описанного в работе [14].

Олигомерный эфирдиизоцианат, как правило, имеет высокую вязкость. Поэтому перед заливкой в форму ее необходимо вакуумировать, желательнее при нагревании, что создает опасность образования геля до заливки композиции в форму. Из-за экзотермичности реакции полициклотримеризации отверждение компаунда необходимо вести в режиме ступенчатого длительного (многосуточного) нагревания при постепенно возрастающей температуре вплоть до высоких завершающих значений (150—200 °С), что вызывает при таком способе отверждения на воздухе развитие побочных процессов, в том числе окислительно-деструктивных. Далее, трудность изготовления заливочных форм сложной конфигурации и высокая адгезия данных полимеров к материалам, из которых обычно изготавливаются формы, практически сводит на нет возможность создания изделий сложной конфигурации.

Вместе с тем есть область, где градиентные полиизоциануратные полимеры могут найти успешное применение. Учитывая способность вязкожидких реакционных компаундов в присутствии катализатора при нагревании количественно образовывать пространственную структуру, можно использовать их как термореактивное связующее для получения полимерных композиционных материалов, перерабатываемых методом горячего прессования. Предпосылкой возможности такого варианта является ступенчатый характер процесса полициклотримеризации, когда скорость и глубина превращения существенно определяются температурой. Согласно результатам работы [14], после образования геля процесс полициклотримеризации может быть остановлен на любой промежуточной стадии отверждения. Если полученный при этом гель-преполимер (прекурсор) совместить с каким-либо носителем, то окончательное отверждение можно завершить в пресс-форме за короткий цикл горячего прессования.

В качестве объемного носителя полимерного прекурсора для наших материалов можно использовать каркасные высокопористые низко модульные наполнители, практически не влияющие на упругоэластические свойства получаемого композита, что позволяет сохранить присущие исходным полиизоциануратным полимерам модули упругости, особенно в области минимальных значений (3—10 МПа).

Применительно к задаче создания градиентных по модулю упругости композиционных материалов, перерабатываемых методом горячего прессования, наполнитель-носитель должен удовлетворять следующим основным требованиям:

- низкий модуль упругости;
- высокая пористость, более 95% (об.);
- открытопористая каркасная структура, доля открытых пор более 90%;
- отсутствие химического взаимодействия и набухания в полимерном связующем;
- устойчивость к органическим растворителям, используемым для приготовления пропиточных растворов;
- термостойкость в интервале температур переработки композиционного материала, вплоть до 180 °С;
- хорошая смачиваемость и адгезия к полимеру.

Для наших целей наиболее подходящими оказались эластичные пенополиуретаны (поролон) и синтетический войлок (синтепон). Отметим, что более правильно называть такие наполнители объемными носителями

полимера, поскольку их роль заключается в удержании в объеме пор преполимерных реакционных композиций.

Приведем расчетные данные по удельному содержанию полимера в пенополиуретане (ППУ) в зависимости от пористости этого носителя:

Пористость, % (об.)	60	80	90	95	98	99	99,9
Содержание, г/г ППУ	1	4	8	20	40	90	920

При пористости наполнителя более 90% количество полимера по отношению к наполнителю резко возрастает, что и обеспечивает возможность выполнения поставленной задачи. Получаемые таким методом композиционные материалы по своим технологическим параметрам аналогичны слоистым пластикам — препрегам. Они удобны для транспортировки, загрузки в пресс-формы и получения градиентных полимерных материалов и изделий с меняющимся модулем упругости.

Разработанный процесс получения градиентных полимерных композитов включает следующие стадии: приготовление пропиточных растворов для реакционных композиций (преполимеров) в ацетоне; совмещение (пропитка) пропиточных растворов с наполнителем-носителем; удаление растворителя (сушка, гелеобразование) из материала; прессование.

Реакционная композиция (прекурсор), содержащая исходные реагенты (олигоэфирдиизоцианат и диизоцианат) и катализатор, наносится в виде раствора на соответствующий наполнитель. Затем композиционный материал высушивается до состояния преполимера, содержащего не менее 20% золь-фракции, и прессуется обычным способом в изделие. Процесс образования полиизоциануратной сетки завершается непосредственно в пресс-форме за короткий цикл прессования. Регулированием состава прекурсора, вводимого в разные зоны наполнителя, можно получить за один прием монолитное пресс-изделие, имеющее в разных зонах разную жесткость и деформируемость.

На основе проведенных исследований были отработаны методы синтеза [15, 16] и получены градиентные пресс-материалы. Их свойства представлены на рис. 3. Из приведенных зависимостей видно, что синтепон как каркасный наполнитель наиболее заметное влияние оказывает в низко модульной зоне материала, повышая минимальный модуль упругости. С повышением жесткости полимерной сетки это влияние ослабевает, и по свойствам композиционный материал приближается к исходному полимеру (при содержании 2,4-толуиленидиизоцианата в композиции выше 30%). Наилучший результат получен при использовании пенополиуретана ППУ-Э. Пресс-материал по упругодеформационным свойствам во всем диапазоне модулей (от 3 до 2000 МПа) подобен полимерному прекурзору. Следует отметить, что частосетчатые полиизоциануратные полимеры, содержащие более 30% (масс.) изоциануратных циклов, полученные методом блочной полимеризации, очень хрупкие и быстро растрескиваются не только при испытании, но уже в процессе их синтеза. Присутствие каркасных наполнителей (синтепона или пенополиуретана) улучшает их прочностные свойства, материалы выдерживают длительные механические нагрузки.

Вид кривых релаксации напряжения полимерных композитных материалов подтверждает их упругое поведение, характерное для полимерных стекол. Показательно, что для полученных в данной работе полимерных композитов, как и для исходных полиизоциануратных полимеров во всем диапазоне модулей, в началь-

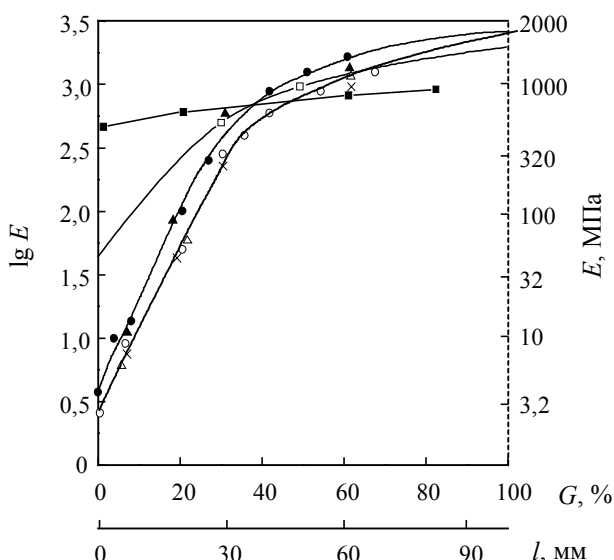


Рис. 3. Зависимость модуля упругости по длине образца  $l$  от содержания  $G$  олигоэфир в композиции с 2,4-толуилеидиизоцианатом, природы носителя и его пористости  $P$

Экспериментальные точки	Носитель	$P$ , % (об.)	Степень наполнения, $G_{\text{полим.}}/G_{\text{носит.}}$		$E_{\text{мин.}}$ , МПа	Плотность, $g/cm^3$
			расчет	практич.		
×	—	—	—	—	3,5	1,05—1,30
○	ППУ-ЭМ-1	97,8	44	31—44	3,2	1,05—1,30
△	Синтепон	99,6	240	200	3,5	1,05—1,30
●	То же	98,4	61,5	30—60	3,5	1,05—1,30
▲	— " —	96,7	29,3	27—29	4	1,05—1,30
□	— " —	87,7	7,1	5—7	45	1,10—1,30
■	Стеклоткань	—	—	0,8—0,9	400	1,60—1,80

ный момент напряжение быстро релаксирует на небольшую величину, т.е. проявляется вязкоупругость, но спад напряжения быстро затухает, в отличие от поведения вязкоупругих полимеров, а затем прекращается. Таким образом, материалы проявляют упругое поведение, осложненное лишь слабыми признаками вязкоупругости, т.е. они ведут себя как упругие полимеры. Вообще, следует иметь в виду, что абсолютно упругих полимерных материалов не существует, понятия «упругое поведение» и «упругий материал» применительно к полимерам являются условными (под упругим поведением понимают такое, при котором напряжение релаксирует очень медленно).

По разработанному нами методу на основе сетчатых полиизоциануратных полимеров получены градиентные композиционные полимерные материалы, которые в готовом изделии сохраняют упругие свойства, присущие матрице, а именно, с произвольно регулируемым модулем упругости от 3 до 2000 МПа. Эти материалы предназначены для изготовления различных по форме изделий, в которых без сварки, склейки и других способов соединения достигается получение за единый цикл прессования монолитной бесшовной конструкции с резким или плавным, линейным или нелинейным градиентом модуля упругости. Они могут быть использованы в производстве валиков и шестерен, работающих бесшумно, в обувной промышленности для создания комфортной обуви, в которой растягивающие нагрузки воспринимает резиноподобная часть градиентного мате-

риала, а сжимающие — пластиковая (жест-кая) часть. Материалы могут работать как амортизаторы, прокладки, мембраны, легко закрепляемые по периферии. Градиентные полимерные материалы могут найти применение в радиопромышленности, приборостроении, заменив существующие опоры различной аппаратуры. Преимущество их перед используемыми в настоящее время резиноподобными материалами заключается в том, что они могут легко прикрепляться к корпусу аппаратов за счет прочной пластмассовой части, а резиноподобная часть материала служит амортизатором и опорой.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-32409).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколюпан Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979, с. 248.
- Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 295.
- Askadskii A.A. Physical properties of Polymers. Prediction and Control. Gordon and Breach Publishers, 1996, p. 350.
- Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983, с. 248.
- Askadskii A.A. Russian Polymer News, 1999, v. 4, № 1, p. 34.
- ЭВМ помогает химии. Л.: Химия, 1990.
- Коутс Р., Влейминк И. Интерфейс «человек-компьютер». М.: Мир, 1990.
- Morgan H.L. J. Chem. Soc., 1976, v. 7, p. 154.
- Аскадский А.А., Сузов Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Жданов А.А., Макарова Л.И., Маршалкович А.С., Радченко Л.Г. Высокомолек. соед. А, 1990, т. 32, № 7, с. 1517.
- Аскадский А.А., Сузов Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Макарова Л.И., Жданов А.А., Благодатских И.В., Пастухов А.В. Там же, 1990, т. 32, № 7, с. 1528.
- Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. Успехи химии, 1972, т. 41, № 9, с. 1672.
- Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973, с. 304.
- Положительное решение по заявке №5054649/05 (034193) от 18.02.1993 г.
- Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. Высокомолек. соед. А, 1995, т. 37, № 5, с. 829.
- Аскадский А.А., Голенева Л.М., Казанцева В.В., Бычко К.А., Коврига О.В., Гайдук Т.В. Пластические массы, 1997, № 9, с. 7.
- Аскадский А.А., Голенева Л.М., Константинов К.В., Бычко К.А., Казанцева В.В. Там же, 1999, № 4, с. 27.