

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРА СЕТОК И СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2005 г. А. А. Аскадский, Л. В. Лучкина, К. А. Бычко,
Л. М. Голенева, К. В. Константинов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 06.04.2004 г.
Принята в печать 07.12.2004 г.

Блочной полимеризацией впервые синтезированы окрашенные градиентные полимерные материалы на основе олигомерного полипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата, модуль упругости и другие свойства которых плавно изменяются в пределах одного и того же образца по его длине. Блок отверженного материала не содержит промежуточных слоев и границ раздела. Из модуля упругости полученных материалов рассчитаны параметры структуры сетки. Исследованы закономерности изменения свойств материалов при вариации длины межузловых фрагментов и размера узлов полизициануратной сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы – получение окрашенных градиентных полизициануратных полимерных материалов на основе олигомерного полипропиленгликоля (**ППГ**) с $M = 2200$ и ароматического 2,4-толуилендиизоцианата (**ТДИ**), а также исследование зависимости свойств этих материалов от длины межузловых фрагментов и размера узлов сетки. Модуль упругости и другие свойства указанных материалов должны плавно меняться в заданном направлении в пределах одного и того же образца и не содержать границ и слоев раздела. Ранее были синтезированы неокрашенные градиентные полимерные материалы на основе сополимера пропиленоксида и ТГФ, бутадиеновых каучуков, ППГ с меньшей ММ и ТДИ [1–4].

Предварительно заметим, что механическое поведение такого материала во всех его точках должно быть упругим, а не вязкоупругим. Как известно, все полимерные стекла обладают примерно одинаковым модулем упругости, который практически не зависит от химического строения полимера. Величина модуля упругости полимерных стекол составляет 2000–3000 МПа. В высокоэластическом состоянии модуль упругости на несколько порядков ниже, чем в стеклах, и зависит

от химического строения полимерной сетки, а в переходной зоне между стеклообразным и высокоэластическим состоянием он меняется на несколько порядков. Если от градиентного материала требуется, чтобы в нем осуществлялся переход от пластмассы к резине, то модуль упругости должен плавно изменять свои значения от высоких до очень низких, как в переходной зоне. Однако хорошо известно, что в переходной зоне полимеры наиболее ярко проявляют вязкоупругое механическое поведение. В этом и заключается трудность получения градиентных материалов, обладающих не вязкоупругим, а упругим поведением даже в тех областях материала, где модули упругости принимают значения, характерные для переходной зоны. Если же просто осуществить смешение стеклообразного полимера с эластомером в плавно меняющихся пропорциях, то указанное требование не будет выполнено, поскольку значения модуля упругости, например по длине стержня, будут изменяться таким образом, как это схематически показано на рис. 1 (кривая 1). Пока температура стеклования, зависящая от состава смеси, не достигнет комнатной температуры, модуль упругости останется высоким, характерным для стеклообразного состояния. Как только температура стеклования смеси приближается к комнатной, модуль упругости резко понизится; при температуре стеклования ниже комнатной он будет принимать небольшие значения,

E-mail: andrey@ineos.ac.ru (Аскадский Андрей Александрович).

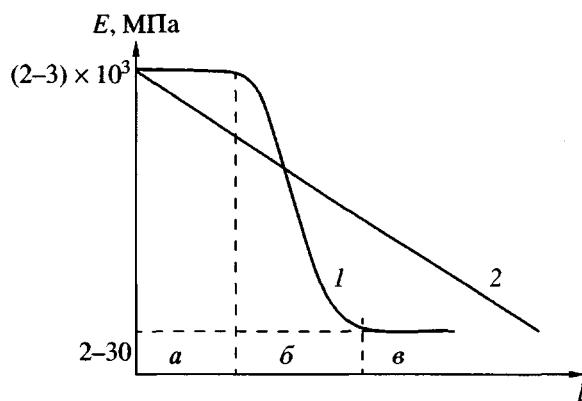


Рис. 1. Изменение модуля упругости E по длине l образца в материале, полученном простым смещением пластмассы с эластомером (1) и в градиентном полимере (2). a – стеклообразное состояние, b – переходная зона, v – высокоэластическое состояние.

характерные для резин, и слабо меняясь по длине стержня. Нам же необходимо получение таких градиентных материалов, у которых модуль упругости плавно меняется от одного конца стержня к другому, как это изображено на рис. 1 (кривая 2), и механическое поведение материалов упругое, а не вязкоупругое.

Температурный интервал, в котором сохраняется градиент свойств, должен быть широким. Если мы имеем дело с обычным полимером, находящимся в переходной зоне из стеклообразного состояния в высокоэластическое, понижение температуры на 5–10°C приводит к застекловыванию материала, т.е. к резкому увеличению его модуля, а повышение температуры на 5–10°C – к переходу материала в высокоэластическое состояние и резкому снижению модуля. Необходимо отметить, что рабочий интервал температур, в котором сохраняется градиент для полученных нами материалов, составляет примерно –60...+120°C.

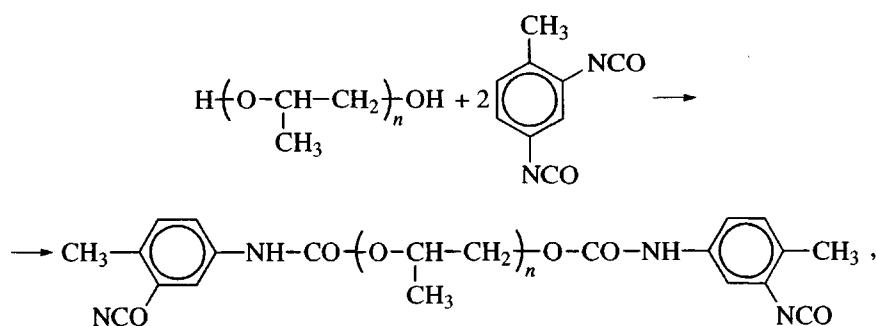
Материалы, удовлетворяющие упомянутым требованиям, могут быть получены путем синтеза полимерных сеток, содержащих объемистые узлы, соединенные очень короткими и гибкими полимерными цепочками. В данном случае модуль упругости, согласно работам [2, 5], принимает большие значения, несмотря на то, что температура стеклования сетки остается низкой. Существенную роль при этом играет процесс микрофазового расслоения, связанный с существенно различной поверхностной энергией полипропиленовых цепочек и изоциануратных узлов [6].

В настоящей работе были получены окрашенные полимерные материалы, содержащие объемистые узлы сетки, построенные из изоциануратного цикла с примыкающими к нему спайсерами. В качестве межузловых фрагментов использовали короткие гибкие цепи на основе олигомерного полипропиленгликоля с $M = 2200$. В основе синтеза сетчатых градиентных полимерных материалов лежала реакция полициклотримеризации бифункционального мономера (дизоцианата) и олигомера с концевыми изоцианатными группами [7], которая позволила получить химически регулируемые сетки с трехфункциональными изоциануратными циклами, образованными взаимодействием трех изоцианатных групп.

Состав сетки можно регулировать, изменяя соотношение между олигоэфирдиизоцианатом (ОЭЦ) и ТДИ. Вводя различные красители и пигменты, мы получили окрашенные градиентные полимерные материалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

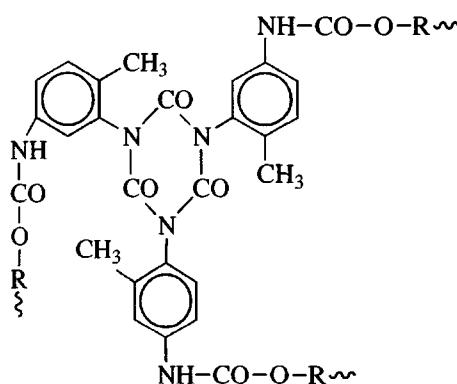
В качестве олигомерного каучука с концевыми гидроксильными группами в синтезе окрашенных градиентных полимерных материалов использовали ППГ фирмы "Bayer" ($M = 2200$, гидроксильное число 56.7 мг КОН/г, $n = 1.4500$, содержание влаги не более 0.03%). ОЭЦ синтезировали по известной методике [2]. При 75°C прибавляли постепенно 2.2 моля ТДИ к 1 моль ППГ, который предварительно высушивали в вакууме (120°C, 1.3 кПа, 0.5 ч). Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в токе инертного газа в течение 5 ч до полного прохождения реакции между изоцианатными группами ТДИ и гидроксильными группами каучука. За реакцией следили методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы 2280 cm^{-1} [8] и по полосам гидроксильных групп 3500–3600 cm^{-1} . Количество изоцианатных групп оценивали по реакции их с дибутиламином, избыток которого оттитровывали кислотой [9]. По ИК-спектру идентифицировали образование в результате прошедшей реакции уретановых групп, поглощающих в области 3300–3400 cm^{-1} [8]. Затем ОЭЦ вакуумировали до прекращения вспенивания. Его получали в виде вязкой бесцветной жидкости (при комнатной температуре); $n_D^{30} = 1.4711$, $\rho = 1.057 \text{ г}/\text{см}^3$. Уравнение реакции, приводящее к ОЭЦ показано ниже.



где $n = 38$.

На второй стадии синтеза сетчатых окрашенных полимеров методом блочной полициклотримеризации получали две композиции – “жесткую” и “эластичную” (ОЭЦ смешивали с переменным количеством ТДИ). Первая содержала избыточное количество ароматического диизоцианата, а вторая – значительный избыток ОЭЦ. В смесь вводили комплексный катализатор, приготовленный смешением диметилбензиламина с эпоксидным олигомером ЭД-22 в мольном соотношении 1:20, а также расчетное количество необходимого красителя. Композиции помещали в специально сконструированную установку, с помощью которой осуществляли плавную прецизионную дозировку в стеклянную форму, обработанную предварительно в парах диметилдихлорсилана или смазанную кремнийорганическим вазелином КВ-3 в качестве антиадгезива.

В результате катализитического взаимодействия изоцианатных групп, входящих в состав ОЭЦ и ТДИ, образовывалась трехмерная полизоциануратная структура в виде прозрачного не растворимого в ацетоне геля



Скорость образования геля зависела от количества введенного катализатора (рис. 2). Это количество должно быть не слишком большим, по-

скольку формирование нерастворимого геля чревато осложнениями в технологическом процессе получения градиентных полимеров методом блочной заливки (быстрое сшивание композиции приводит к невозможности проведения заливки).

Данные ИК-спектроскопии показали, что при комнатной температуре не происходит полного расходования изоцианатных групп (рис. 3), так как в ходе реакции полициклотримеризации уменьшается сегментальная подвижность сетки и, как следствие, затрудняется контакт функциональных групп. Для увеличения скорости реакции требуется повышение температуры. В связи с этим отверждение окрашенных композиций осуществляли путем ступенчатого нагрева с шагом 20°C от 40° до максимальной температуры 160°C, при которой деструкция материала еще не наступает, а конверсия изоцианатных групп составляет ~100%.

Побочные реакции также изучали методом ИК-спектроскопии. Найдено, что в образовавшихся полимерах отсутствуют полосы, характерные для аллофанатных ($1280, 1310\text{ cm}^{-1}$) и димерных структур ($1380, 1780\text{ cm}^{-1}$), мочевинных (1550 cm^{-1}) и карбодиимидных связей ($2125–2145\text{ cm}^{-1}$), а также для линейных амидных структур (1660 cm^{-1}) [5].

Далее из отверженного макрообразца вырезали микрообразцы, которые подвергали дальнейшим испытаниям. Модуль упругости определяли по кривым одноосного сжатия образцов ($0.7 \times 0.7 \times 0.9\text{ см}$), измеренным на приборе Дубова–Регеля [10]. Скорость деформации составляла $8.66 \times 10^{-5}\text{ с}^{-1}$, опыты проводили до предельной деформации 5%.

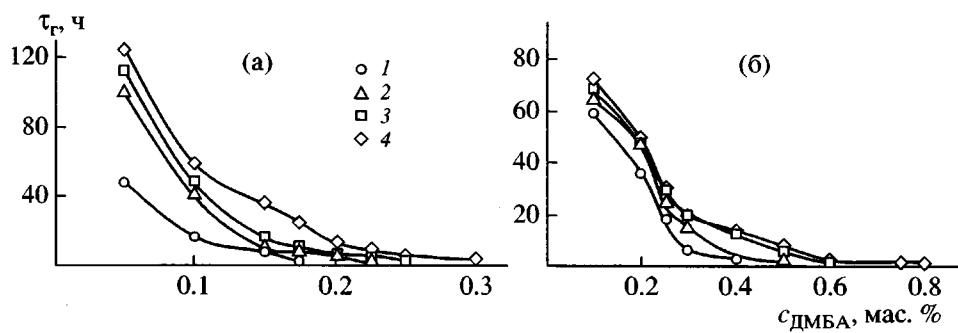


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования в ОЭЦ, содержащем (1–3) и не содержащем (4) пигмент, от количества комплексного катализатора ДМБА в “эластичной” (а) и в “жесткой” (б) композициях. 1 – красный 5С, 2 – TiO_2 , 3 – синий фталоцианиновый.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки характера механического поведения окрашенных градиентных полимерных материалов были получены кривые релаксации напряжения для образцов, различающихся химическим строением сетки. Установлено, что в стеклообразном и высокоэластическом состоянии напряжение после мгновенного задания деформации быстро релаксирует на небольшую величину, а затем продолжает релаксировать медленно почти до выхода на равновесие. Такое поведение мы условно называли упругим, а поведение в переходной зоне – вязкоупругим.

На рис. 4 представлены кривые релаксации модуля упругости для полизициануратных окра-

шенных градиентных материалов, снятые при 20°C. Каждая серия кривых характеризует релаксационное поведение полимерных сеток, содержащих различные красители, при разном содержании ТДИ в исходной смеси, т.е. при разном объеме узлов сетки. Видно, что модуль упругости увеличивается с ростом концентрации ТДИ в композиции. Значения модуля такие же, как и в переходной зоне из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Но механическое поведение образцов является упругим, как у полимерных стекол или резин, что коренным образом отличает их от материалов, получаемых смешением стеклообразного полимера и эластомера.

Измеренные кривые сжатия позволили охарактеризовать влияние состава полимера на модуль упругости. Для этого были построены графики зависимости модуля упругости от концентрации ТДИ в образцах (рис. 5). Установлено, что при снижении концентрации ТДИ, т.е. при увеличении расстояния между узлами сетки, модуль упругости закономерно снижается от высоких значений, характерных для полимерных стекол, до низких величин, типичных для резин. Плотность полимеров также изменяется в зависимости от содержания ТДИ в материале (табл. 1). Таким образом, свойства продуктов определяются соотношением объемных триизоциануратных узлов и связывающих их гибких цепей.

Для описания релаксационного поведения окрашенных полизициануратных материалов и расчета релаксационных характеристик был применен предложенный ранее подход [6], основанный на рассмотрении термодинамических функций и их изменения в ходе релаксационного процесса. Согласно этому подходу, полимерный

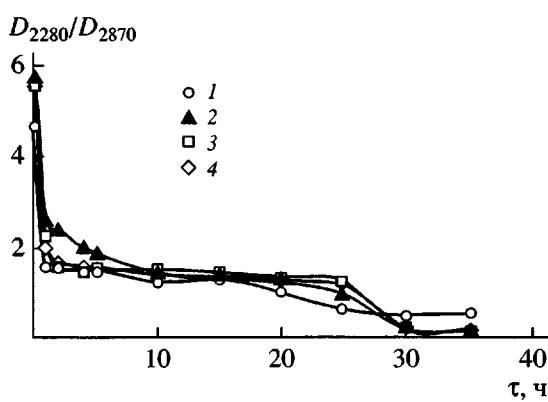


Рис. 3. Отношение D_{2280}/D_{2870} в зависимости от времени отверждения τ при ступенчатом подъеме температуры смеси ОЭЦ с ТДИ (50 мас. %) в присутствии пигментов голубого фталоцианинового (1), красного 5С (2), TiO_2 (3) и без пигмента (4). Концентрация катализатора 0.35 мас. %. Содержание пигмента 3 (1, 2, 4) и 5 мас. % (3). Полоса D_{2280} относится к изоцианатным группам, а полоса D_{2870} – к алкильным.

Таблица 1. Модуль упругости и плотность окрашенных образцов при разных составах композиции ТДИ–ОЭЦ

Содержание ТДИ, мас. %	E , МПа	ρ , г/см ³	E , МПа	ρ , г/см ³	E , МПа	ρ , г/см ³	E , МПа	ρ , г/см ³
	образец без пигмента	с голубым фталоцианиновым		с красным 5С		с TiO_2		
3.8	24.1	1.089	9.75	1.099	39.5	1.124	16.8	1.136
15.8	55.0	1.101	119	1.146	121	1.147	36.1	1.156
26.9	375	1.165	756	1.200	705	1.205	160	1.179
38.4	643	1.189	789	1.203	865	1.206	839	1.234
50.0	722	1.198	800	1.205	972	1.207	875	1.236

материал можно рассматривать как совокупность релаксаторов и нерелаксаторов. Подавляющая часть материала образца после "мгновенного" задания деформации состоит из релаксаторов, которые взаимодействуют между собой с образованием нерелаксирующего материала. Возникновение релаксаторов и нерелаксаторов, а также их

диффузия приводят к производству энтропии системы в ходе релаксации напряжения.

В работе [6] получено два ядра релаксации, отражающие два механизма релаксационного процесса. Если лимитирующей стадией процесса является скорость взаимодействия релаксаторов, то действует ядро

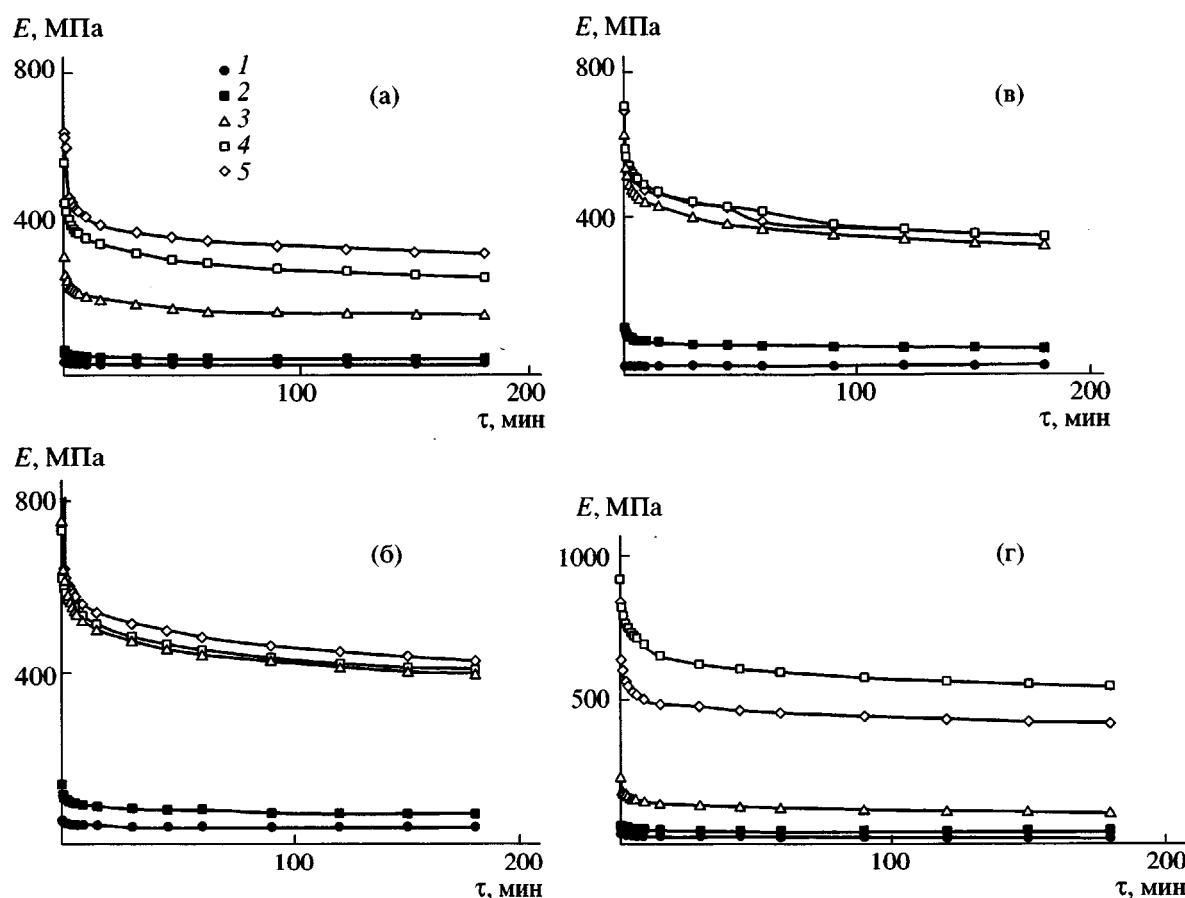


Рис. 4. Кривые релаксации для градиентных полимерных материалов на основе ОЭЦ. а – без пигмента, б – с голубым фталоцианиновым, в – с красным 5С, г – с TiO_2 . Содержание ТДИ в смеси с ОЭЦ 3.8 (1), 15.8 (2), 26.9 (3), 38.4 (4) и 50 мас. % (5).

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \left\{ \frac{1}{\left[\frac{1}{(1+k'\tau/\beta)^\beta} - \alpha_0 \right] \ln \left[\frac{1}{(1+k'\tau/\beta)^\beta} - \alpha_0 \right]} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\left[1 - \frac{1}{(1+k'\tau/\beta)^\beta} + \alpha_0 \right] \ln \left[1 - \frac{1}{(1+k'\tau/\beta)^\beta} + \alpha_0 \right]} - \frac{1}{\ln 0.5} \right\} \quad (1)$$

Функция $T_1(\tau)$ имеет физический смысл только при условии, что $\frac{1}{(1+k'\tau/\beta)^\beta} \geq 0.5$. Она содержит

четыре параметра $A = \frac{S_0}{k_B m_1}$, $k' = k c_0^{n-1}$, $\beta = \frac{1}{n-1}$ и α_0 , где S_0 – начальная энтропия системы, k_B – константа Больцмана, $m_1 = m'_1 \int_0^\infty T_1(\tau) d\tau$; m_1 – общее число релаксаторов и нерелаксаторов; m'_1 – количество неоднородностей (релаксаторов) в полимерном материале; k – константа скорости взаимодействия релаксаторов, c_0 – начальная

концентрация релаксаторов, n – порядок реакции взаимодействия релаксаторов, $\alpha_0 = 10^{-10}$.

Если лимитирующей стадией релаксации является скорость диффузии образующихся нерелаксаторов, то ядро релаксации принимает вид

$$T_2(\tau) = \frac{1}{a\tau^\gamma \ln a\tau^\gamma + (1-a\tau^\gamma) \ln(1-a\tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0.5} \quad (2)$$

Здесь $(1-\alpha) = a\tau^{b/2}$, $\gamma = b/2$.

Ядро (2) содержит следующие параметры: $A = -\frac{S_0}{k_B m_2}$, a и γ , где $m_2 = m'_2 \int_0^\infty T_2(\tau) d\tau$, m'_2 – количество диффундирующих неоднородностей в материале в процессе релаксации напряжения.

Подставляя ядра релаксации в уравнение Больцмана, получаем

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_1} \int_0^t T_1(\tau) d\tau \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_2} \int_0^t T_2(\tau) d\tau \quad (4)$$

С помощью аппроксимации экспериментальных релаксационных зависимостей для окрашенных образцов были определены значения величин n , S_0 , E_0 , σ_∞ , E_∞ (σ_0, E_0 – начальное напряжение и модуль упругости, возникающие в момент окончания “мгновенного” задания деформации, σ_∞ , E_∞ – равновесное напряжение и модуль упругости соответственно).

На основе релаксационного поведения полимеров была описана их структура. При этом они рассматривались как квазинаполненные матери-

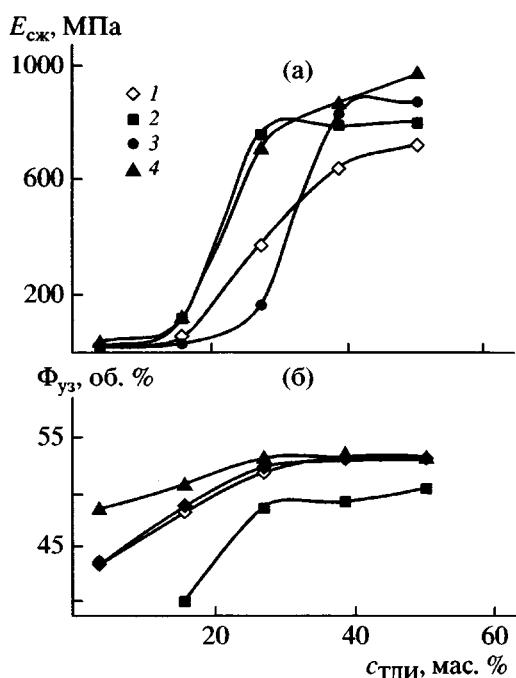


Рис. 5. Зависимость модуля упругости при сжатии (а) и объемной доли узлов сетки (б) от содержания ТДИ в окрашенном полимерном материале, полученном по методу блочной заливки. Материал не содержит пигмента (1), окрашен фталоцианиновым синим (2), TiO₂ (3) и красным 5С (4).

алы, в которых в качестве наполнителя выступают объемистые ассоциаты жестких изоциануратных узлов.

Для расчета параметров структуры композиционного материала необходимо знать объем узла, который можно определить исходя из уравнения для описания равновесного модуля упругости частых полимерных сеток [6]:

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

(M_c – средняя ММ линейного фрагмента между соседними узлами; m – число повторяющихся звеньев в усредненном межузловом фрагменте, равное отношению M_c к ММ повторяющегося звена M_0). Параметр β описывается выражением

$$\beta = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{y_3}}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{lin}}, \quad (6)$$

где $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{lin}$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного фрагмента; $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{y_3}$ – ван-дер-ваальсов объем узла. Отсюда, зная объем звена межузловой цепи, вычисляли объем узла.

Используя ван-дер-ваальсов объем одного изоциануратного цикла $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{цикл}$, рассчитывали также число изоциануратных циклов n , приходящихся на один узел:

$$n = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{y_3} / \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{цикл} \quad (7)$$

Диаметр узла, учитывая его коэффициент молекулярной упаковки k_g , находили по формуле

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{y_3} k_g}{\pi}} \quad (8)$$

Собственный объем узла и свободный объем в узле рассчитывали следующим образом:

$$V_{y_3, соб} = N_A \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{y_3} \quad (9)$$

$$V_{y_3, св} = N_A \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{y_3} (1/k_g - 1), \quad (10)$$

(N_A – число Авогадро). По аналогичным соотношениям рассчитывали собственный и свободный объем линейной части.

Общий объем материала представляет собой сумму собственного и свободного объема линейной части и узла:

$$V_{общ} = V_{лин. соб} + V_{лин. св} + V_{y_3, соб} + V_{y_3, св} \quad (11)$$

Далее можно рассчитать относительные объемы узлов, линейных фрагментов и свободного пространства в полимере ($\Phi_{y_3}, \Phi_{лин}, \Phi_{св}$).

Расстояние между узлами определяется по формуле

$$a = d_{y_3} \sqrt[3]{\frac{\Phi_{макс}}{\Phi_{y_3}} - 1} \quad (12)$$

Анализируя расчетные данные, приведенные в табл. 2, и сравнивая их с экспериментально определенными механическими характеристиками (рис. 4, рис. 5а, табл. 1), можно сделать вывод о том, что основное влияние на свойства представленных сетчатых структур оказывает объемная доля узлов сетки. Ее изменение (от 43 до 53%) по мере увеличения содержания ТДИ в исходных композициях хорошо коррелирует с повышением модуля упругости (от 16 до 970 МПа). Экспериментальные данные и расчетные параметры сетки, а также результаты работы [1] показывают, что использование в качестве межузловых фрагментов полимерных цепочек с различным числом повторяющихся элементарных звеньев дает возможность шире варьировать объемную долю узлов сетки. Однако при этом необходимо наличие межфазового расслоения, когда изоциануратные циклы образуют агрегаты, играющие роль узлов, вследствие кардинального отличия в химическом строении от линейных полипропиленоксидных цепочек, соединяющих эти узлы.

Расчеты, проведенные с помощью ЭВМ-программы CHEOPS (Million Zillion Software Company, USA), показали, что поверхностная энергия изоциануратных узлов с примыкающими к ним спайсерами в виде ароматических ядер и уретановых групп составляет 45.6 мН/м, а для повторяющихся звеньев полипропиленоксида эта энергия

Таблица 2. Параметры структуры сетки полизоциануратных градиентных материалов на основе ППГ

Содержание ТДИ, мас. %	$E_{\text{равн.}}$, МПа	β	n	d_{yz} , Å	Φ_{yz} , об. %	$\Phi_{\text{лин.}}$, об. %	$\Phi_{\text{св.}}$, об. %	a , Å
Образец без красителя								
3.8	19.3	164	28.3	23.5	43.6	18.8	37.6	20.8
15.8	39.1	368	63.4	30.7	48.7	9.36	41.9	24.7
26.9	148	1414	244	48.1	52.3	2.62	45.1	35.9
38.4	248	2348	405	57.1	52.9	1.59	45.6	42.1
50.0	341	3221	555	63.4	53.1	1.16	45.8	46.5
С пигментом красный 5С								
3.8	38.8	357	61.6	30.4	48.5	9.61	41.9	24.6
15.8	67.9	639	110	36.9	50.7	5.61	43.7	28.5
26.9	384	3609	622	65.8	53.2	1.04	45.8	48.2
38.4	349	3272	565	63.7	53.1	1.15	45.8	46.7
50.0	381	3568	615	65.6	53.2	1.05	45.8	47.1

Примечание. $M_c/M_0 = 38$, $M_c = 2.2 \times 10^3$, $V_{\text{лин. общ.}} = 1389.3 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{\text{лин. св.}} = 650.2 \text{ см}^3/\text{моль}$.

равна 27.3 мН/м. Такое огромное различие в поверхностной энергии создает предпосылки для интенсивного межфазового расслоения, наличие которого было показано в работе [2] методами динамического механического анализа и электронной микроскопии. В данной работе в зависимости от содержания ТДИ и олигомерного полипропиленоксида расслоение настолько интенсивно, что наблюдается помутнение образцов, имеющих гетерофазную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А., Константинов К.В., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 567.
2. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 829.
3. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Константинов К.В., Бычко К.А., Казанцева В.В. // Пласт. массы. 1999. № 4. С. 27.
4. Аскадский А.А., Суров 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.
5. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Голенева Л.М., Константинов К.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 569.
6. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. С. 32, 293.
7. Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
8. Merten R., Braun D., Laurer G. // Kunststoffe. 1965. B. 55. № 4. S. 249.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 1224.
10. Аскадский А.А. // Механика композит. материалов. 1987. № 3. С. 403.

Structure of Networks and Properties of Gradient-Modulus Polymeric Materials

A. A. Askadskii, L. V. Luchkina, K. A. Bychko, L. M. Goleneva, and K. V. Konstantinov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Colored gradient-modulus polymeric materials, whose elastic modulus and other characteristics change gradually along the sample length, were first synthesized by block polymerization from oligomeric poly(propylene glycol) and 2,4-tolylene diisocyanate. The block of the cured material was shown to lack intermediate layers and interfaces. On the basis of the elastic moduli of the title materials, parameters of the network structure were calculated. A change in the behavior of the materials with varying the length of subchains and the size of poly(isocyanurate) network junctions was studied.