

А. Н. Даутова, В. В. Янов, Л. А. Зенитова,
И. Н. Бакирова, А. А. Петухов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИКОЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПО НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ключевые слова: полиуретанизоцианурат (ПУИЦ), 2,4-толуилдизоцианат (2,4 ТДИ), бутандиол (1,4-БД), 2,3-бутиленгликоль (2,3-БГ), монопропиленгликоль (1,2-ПГ).

Исследовалось влияние количества 1,4-БД, 2,3-БГ и 1,2-ПГ и соотношения NCO:ОН на физико-механические показатели ПУИЦ. Изучалось влияние структуры и концентрации гликолей на эффективную плотность сетки ПУИЦ. Показано, что максимум прочностных свойств с сохранением удовлетворительной эластичности соответствует эффективной плотности сетки $\sim 4,5 \times 10^2$ моль/м³ при концентрации 2,75 моля для 1,4-БД, 2,25 моля для 2,3-БГ и 2 моля для 1,2 ПГ.

Keywords: polyurethane izotsianurat (PUITS), 2,4- toluilendiizotsianat (2,4 TDI), 1,4-butanediol (1,4-BD), 2,3-butanediol (2,3-BG), propylene glycol (1,2-PG).

The effect of 1,4-BD, 2,3-BG and 1,2-PG and the ratio of NCO: OH on the physico-mechanical properties of PUITS is investigated. The influence of the structure and concentration of diol on the effective density of the grid PUITS is studied. The maximum of strength properties with retention of satisfactory elasticity corresponds to the effective density of a grid $\sim 4,5 \times 10^2$ to mol/m³ at a concentration 2,75mol of 1,4-BD, 2,25 mol of 2,3-BG and 2 mol of 1,2 PG is shown.

Введение

Ранее проводимые исследования выявили возможность синтеза алкиленгликолей по новой энерго- и ресурсо- и материалосберегающей технологии, основанной на применении гомогенных металлосодержащих катализаторов.

Каталитический молибденовый комплекс на основе порошка металлического молибдена полученный при оптимальных условиях синтеза обладает высокими показателями активности и избирательности в реакции эпексидирования [1].

Молибденсодержащие гликолевые растворы были использованы в качестве катализаторов эпексидирования олефинов органическими гидропероксидами и гидратации оксидов олефинов водой в соответствующие моногликоли. Результаты проведенных испытаний показали их высокую каталитическую активность и избирательность образования целевых продуктов [2].

По разработанной технологии были синтезированы два гликоля 2,3-бутиленгликоль (1,2-БГ) и монопропиленгликоль (2,3-ПГ). Указанные гликоли были использованы для получения полиуретанов (ПУ).

Экспериментальная часть

Полученные гликоли применялись для формирования жесткого блока в ПУИЦ. Синтез ПУИЦ осуществлялся по методике, описанной в [3].

Определение прочности и относительного удлинения образцов при разрыве проводилось согласно ГОСТ 11262-80 на универсальной испытательной машине марки АИ-7000-М при скорости раздвижения зажимов 25 мм/мин. Твердость по Шору А определялась на твердомере Elcometer 3120 по ГОСТ 24621-91. Определение эффективной плотности сетки проводилось по видеоизмененному методу Клаффа-Глединга [4].

Обсуждение результатов

ПУИЦ при использовании больших избытков изоцианата например при соотношении NCO:ОН ≥ 4 теряют свои эластические свойства (рис.1).

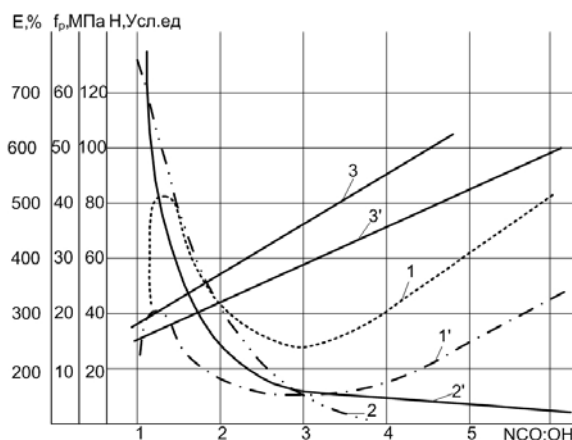
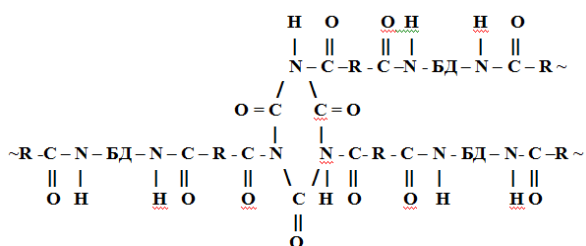


Рис. 1 - Влияние соотношения NCO:ОН на физико-механические показатели ПУИЦ на основе полиэтиленгликолядипината с молекулярной массой 1800 (ПЭА -1800) и 2,4 ТДИ: 1-условная прочность при растяжении (f_p), МПа; 2- относительное удлинение (ε_p), % ; 3- твердость по ТМ-2 (Н), усл.ед. 1', 2', 3' - ПУИЦ на основе полиэтиленбутиленгликолядипината с молекулярной массой 2100 (ПЭБА -2100) и ТДИ

Поэтому можно прогнозировать, что введение гликолей увеличит эластичность композиции. С другой стороны создание жесткого блока, где R – остаток 2,4 ТДИ; БД – остаток 2,3-бутиленгликоля и/или монопропиленгликоля можно ожидать повышения термостойкости.

Жесткий блок ПУИЦ



где R - остаток 2,4 ТДИ; БД – остаток 1,4-БД или 2,3-БГ или 1,2 –ПГ.

Для сравнения влияния структуры гликолей на свойства ПУИЦ в качестве объекта сравнения использовался 1,4-бутандиол. Содержание гликолей устанавливалось, исходя из соотношения $1 \leq \text{NCO:OH} \leq 5$. Гликоли использовались при синтезе ПУИЦ на основе ПЭА-1800 и ТДИ с 0,25% масс катализатора 2-диметиламинометилфенол (ОМ-1) (табл.1).

Таблица 1 - Влияние количества 1,4-БД, 2,3-БГ и 1,2-ПГ на физико-механические показатели ПУИЦ на основе ПЭА -1800 и ТДИ

	Моль диола	f _p , МПа	ε _p , %	H, усл.ед
1,4-БД				
NCO:OH=3	1	18	160	63
	2	20	600	40
NCO:OH=4	1	15	130	84
	2	24	250	70
	3	30	430	50
NCO:OH=5	1	28	95	100
	2	20	150	90
	3	35	300	72
	4	38	425	61
2,3-БГ				
NCO:OH=3	1	20	200	63
	2	8	>600	40
NCO:OH=4	1	15	140	80
	2	28	300	65
	3	10	550	40
NCO:OH=5	1	25	95	98
	2	23	200	85
	3	40	330	70
	4	25	500	50
1,2-ПГ				
NCO:OH=3	1	25	300	55
	2	4	>600	10
NCO:OH=4	1	18	200	85
	2	32	490	68
	3	3	630	10
NCO:OH=5	1	19	120	97
	2	30	200	93
	3	18	330	70
	4	4	570	20

где f_p-условная прочность при растяжении, МПа;
ε_p - относительное удлинение, %;
H - твердость по ТМ-2, усл.ед.

Для всех исследуемых соотношений NCO:OH при использовании 1,4-БД зависимость прочности от

количества гликоля носит экстремальный характер. Однако с увеличением значения NCO:OH от 3 до 5 показатели несколько смещаются в сторону увеличения количества 1,4-БД, а численные значения прочности становятся выше. При этом твердость исследуемых полимеров постоянно падает, а относительное удлинение возрастает. Такой характер изменения показателей ПУИЦ исследуемой серии коррелирует со степенью поперечного сшивании (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние структуры и концентрации гликолей на эффективную плотность сетки ПУИЦ =ТДИ:ПЭА-1800 =4

Концентрация гликоля, моль	Эффективная плотность сетки , v/V, моль /м ³		
	1,4- БД	2,3 -БГ	1,2 -ПГ
0,00	4176	4176	4176
0,50	2440	2430	2402
1,00	1255	1160	1075
1,50	1055	894	614
2,00	810	680	402*
2,25	732	471	239
2,50	628	358	144
2,75	502*	276	98
3,00	307	212	65

* Максимальное значение прочности

Как видно высокими показателями прочности в сочетании с эластичностью обладают эластомеры с определенной степенью сшивания, соответствующей концентрации 1,4-БД ~ 2,75 моля, когда распрямление цепей при деформации затруднено. При содержании 1,4 –БД > 2,75 моля плотность сетки настолько мала, что появляются остаточные деформации. Уменьшение же концентрации 1,4-БД до 1,5 моля приводит к значительному увеличению плотности сшивки, когда ориентация и кристаллизация макромолекул затруднены, что, в свою очередь, ведет к падению прочности, относительного удлинения и росту твердости. Большое значение прочности при дозировке 1,4-БД < 1,5 моля связано с переходом полимера из высокоэластического состояния в твердое. Влияние строения низкомолекулярных гликолей на свойство ПУИЦ представлены на рис.2.

Изменение исследуемых показателей полимеров, полученных с использованием 2,3-БГ и 1,2-ПГ идентично таковым для полимеров, полученных с применением 1,4-БД (табл.1).

Однако максимум прочности сдвинут в сторону меньших концентраций диола в ряду 1,4 –БД, 2,3-БГ, 1,2-ПГ. Симбатно увеличивается и жизнеспособность полимерной системы.

Такой характер изменения свойств, вероятно, объясняется тем, что вторичная группа в 1,2-ПГ и две вторичных группы в 2,3 –БГ менее активны в образовании как уретановых, так впоследствии и аллофанатных связей (рис. 3).

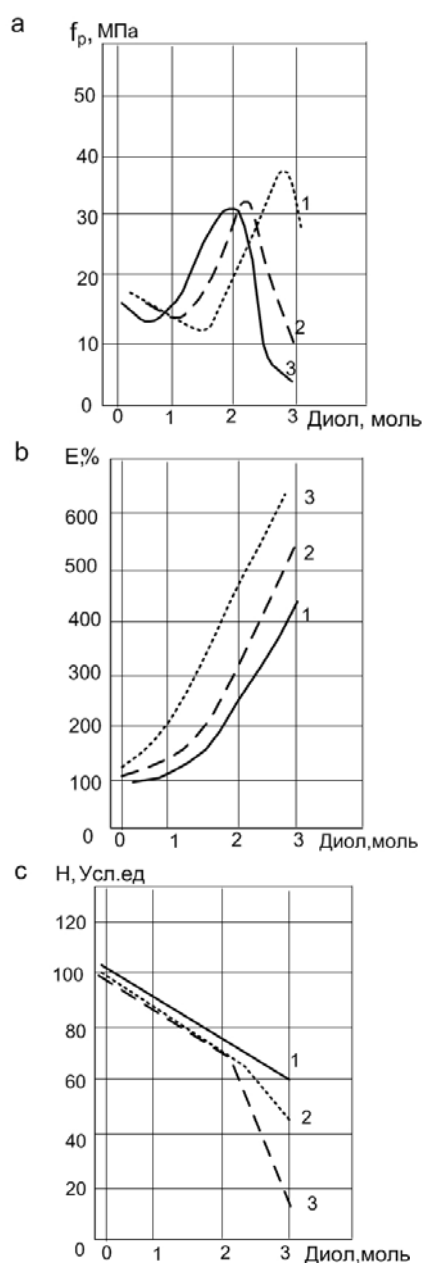


Рис. 2 - Влияние структуры диола на физико-механические показатели ПУИЦ на основе ТДИ при NCO:OH = 4: а - условная прочность при растяжении (f_p), МПа; б - относительное удлинение (ϵ_r), % ; в - твердость по ТМ-2 (H), усл.ед.; 1 – 1,4 БД; 2 – 2,3 БГ; 3 - 1,2 ПГ

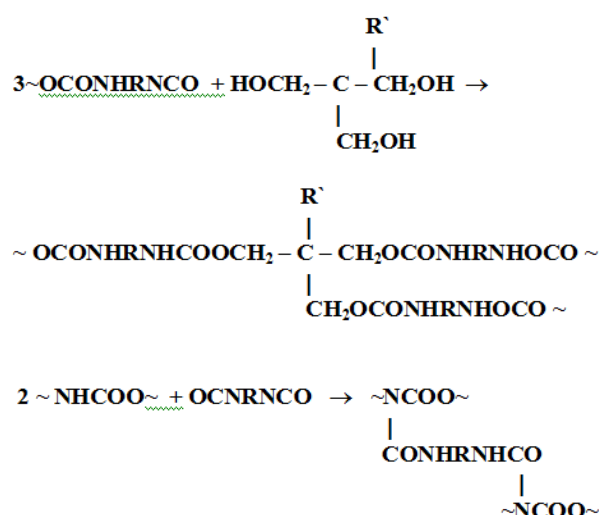


Рис. 3

Это подтверждается данными зависимостями эффективной плотности сетки от концентрации гликолей. Оптимальная степень поперечного сшивания достигается при меньшей концентрации гликоля. В тоже время абсолютное значение прочностных свойств уменьшается в ряду 1,4-БД, 2,3-БД, 1,2-ПГ, что, в свою очередь, связано со структурой последних. Метильные заместители в 2,3-БД, 1,2-ПГ нарушают регулярность структуры и препятствуют ориентации макромолекул при деформации.

Таким образом, при использовании низкомолекулярных гликолей в ПУИЦ, максимум прочностных свойств с сохранением удовлетворительной эластичности соответствует эффективной плотности сетки $\sim 4,5 \times 10^2$ моль/м³ при концентрации 2,75 моля для 1,4-БД, 2,25 моля для 2,3-БГ и 2 моля для 1,2 ПГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант Г21-94-12.

Литература

1. Л.А. Петухова, В.С. Попова, А.А. Петухов. Вестник Казанского технологического университета, 15, 23, 58-60 (2012).
2. Л.А. Петухова, Л.А. Зенитова, А.А. Петухов. Вестник Казанского технологического университета, 16, 4, 170-174 (2013).
3. Пат. РФ 4.318.977 (1993)
4. Т. Р. Сафиуллина. Дисс. к.т.н., КХТИ, Казань, 2001. 121 с.