

Введение Ранее проводимые исследования выявили возможность синтеза алкиленгликолей по новой энерго- и ресурсо- и материало- сберегающей технологии, основанной на применении гомогенных металлсодержащих 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 AI-7000-M 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 видоизмененному методу Клаффа-Глединга [4]. Обсуждение результатов ПУИЦ при использовании больших избытков изоцианата например при соотношении NCO:OH ≥ 4 теряют свои эластические свойства (рис.1). Рис. 1 - Влияние соотношения NCO:OH на физико-механические показатели ПУИЦ на основе полиэтиленгликольадипината с молекулярной массой 1800 (ПЭА -1800) и 2,4 ТДИ: 1-условная прочность при растяжении (fr), МПа; 2- относительное удлинение (ϵ_r), % ; 3- твердость по ТМ-2 (Н), усл.ед. 1` ,2` ,3` - ПУИЦ на основе полиэтиленбутиленгликольадипината 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

Показатель	1,4-БД	2,3-БГ	1,2-ПГ
fr, МПа	160	63	2
ϵ_r , %	20	600	40
Н, усл.ед	1	15	130
NCO:OH=3	84	2	24
NCO:OH=4	250	70	3
NCO:OH=5	30	430	50
NCO:OH=3	1	18	160
NCO:OH=4	1	15	130
NCO:OH=5	1	28	160

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_r - относительное
удлинение, %; Н - 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 сшивания (табл. 2). Таблица 2 - Влияние
структуры и концентрации гликолей на эффективную плотность сетки ПУИЦ
=ТДИ:ПЭА-1800 =4

Концентрация гликоля, моль	Эффективная плотность сетки, ν/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 (Н), 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-БД и 2 моля для 1,2 ПГ.