

Л. Ш. Рахматуллина, Р. П. Курбангалеева

ТИОУРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ОЛИГОЭФИРОВ И БИСФЕНОЛА А*Ключевые слова: тиоуретановые эластомеры, бисфенол А, покрытия.**Исследовано влияние бисфенола А на свойства материалов на основе жидкого тиокола. Установлено, что его введение в количестве до 30% масс. повышает прочностные свойства эластомеров.**Keywords: thiokol, bisphenol A, composites.**The effects of bisphenol A on characteristics of based thiokol has been examined. It has been assigned that their injection in amount of 20-30 mass part raise strength and water resistance of composites***Введение**

Тиоуретановые эластомеры, сочетающие достоинства полиуретановых эластомеров и композитов на основе на основе полисульфидных олигомеров, находят широкое применение для создания многофункциональных покрытий и герметиков [1].

В настоящее время хорошо изучены материалы, в которых уретановой составляющей являются изоцианатсодержащие форполимеры на основе полиэфигов (СКУ-ПФЛ-100). В то же время несовершенство технологического процесса производства полисульфидных олигомеров, сопровождаемое большим количеством сточных вод, узость сырьевой базы и низкий уровень прочностных показателей являются существенными недостатками тиоколовых герметиков [2].

В работе [3-5] показано, что замена полиэфирных форполимеров на жидкие углеводородные каучуки с концевыми гидроксильными, изоцианатными и эпоксидными группами позволяет получать покрытия антикоррозионного, кровельного, гидроизоляционного и спортивного назначения, преимущественно в качестве покрытий легкоатлетических дорожек.

Нами предположено, что полной или частичной замена полиэфирных форполимеров на бисфенол А (БФА) можно получать материалы с совершенно уникальным комплексом эксплуатационных свойств. Выбор БФА обусловлен наличием в его молекуле двух гидроксильных групп, что позволяет применять это соединение в качестве агента удлинения цепи в ПУ композициях. В пользу выбора БФА следует также отнести его доступность (БФА выпускается на ОАО «Казаньоргсинтез»), низкую токсичность и относительно невысокую стоимость [6].

Целью настоящей работы являлась разработка тиоуретановых эластомеров с использованием доступной сырьевой базы для получения монолитных спортивных покрытий с улучшенными физико-механическими и технико-экономическими показателями.

Экспериментальная часть

Модификаторами композиций на основе ароматических и простых олигоэфиров и изоцианатных форполимеров на их основе являлись полисульфидные олигомеры – жидкий тиокол разветвленного

строения марки НВБ-2 (производство ОАО «КЗСК»), на основе ди-β-(хлорэтил)формали с 2% мол. 1,2,3-трихлорпропана в качестве разветвляющего агента с содержанием концевых SH-групп равным 3,4 %мас., динамическая вязкость при 25°C – 10 Па·с; [4]. Отверждение композиций на основе БФА и простых олигоэфиров проводилось полиметилениполифенилполиизоцианатом (ПИЦ) (ТУ 2224-152-04691277-96) (содержание изоцианатных групп 29 %, среднечисленная функциональность 2,7). Катализаторы, наполнители, пластификаторы и другие используемые ингредиенты соответствовали требованиям НТД на данный вид сырья. [6]. При проведении качественных и количественных анализов были использованы следующие методы: ИК- и ЯМР-спектроскопии, ДСК, ТГА, ТМА, хроматографический, вискозиметрический. Квантово-химические расчеты проводили неэмпирическим гибридным методом ВЗЛР в базе STO 3-21G с использованием пакета прикладных программ GAUSSIAN 03.

Физико-механические показатели (разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве) определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 на образцах типа 1 на разрывной машине «Inspect mini» при температуре испытания 20±2 °С. Образцы испытывали не менее чем через 24 часа после их изготовления. Перед испытаниями их предварительно кондиционировали при температуре испытания в течение 4 ч. Скорость движения зажимов разрывной машины составляла 100 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Общеизвестно, что реакционная способность мономеров существенно зависит от их химического строения. Поэтому, нами осуществлена сравнительная оценка термодинамических параметров модельных реакций БФА с ФИЦ и 1,4-БД с ФИЦ методом STO ВЗЛР.

Таблица 1 – Термодинамические параметры реакции

Реакция	ΔH°, ккал/моль	ΔS°, кал/моль·К	ΔG°, ккал/моль
ФИЦ+1,4-БД	-24,27	-42,2	-11,82
ФИЦ+БФА	-14,89	-41,4	-2,56

Полученные закономерности хорошо согласуются с известными сведениями по кинетике взаимодействия низкомолекулярных спиртов и изоцианатов [4].

И.А. Новаковым показано, что каталитическая активность солей олова в составе тиоуретановых композиций в 4-5 раз выше, чем активность аминных катализаторов [5]. В то же время из работ С.Е. Митрофановой известно, что в присутствии 2% ДБДЛО ароматические гидроксильные группы проявляют меньшую активность по сравнению с алифатическими [6]. То есть формирование гибких блоков протекает с опережением образования связи БФА-ПИЦ. В данном случае, при введении в реакцию систему небольших количеств бисфенола А более вероятно образование статистического сополимерного продукта, состоящего из чередующихся гибких и жестких блоков. При этом, уменьшение доли эластичной фазы, связанная с ростом содержания в системе БФА возможно до определенного предела, в противном случае повышается вероятность образования блок-сополимера.

Таблица 2 – Содержание бисфенола А в тиоуретановых композициях

Компонент	Содержание, % масс.						
	1	2	3	4	5	6	7
СКУ-ПФЛ-100	100	90	80	70	60	50	0
БФА	0	10	20	30	40	50	100

Различия в соотношениях удлинителей цепи оказывало существенное влияние на свойства образующихся композитов (табл. 3).

Таблица 3 – Свойства тиоуретановых композиций

Свойство	Номер композиции						
	1	2	3	4	5	6	7
f_p , МПа	1,56	1,77	2,63	2,58	2,52	2,47	2,45
ϵ , %	82	93	95	88	81	78	76
θ , %	3	2	1	4	3	2	2
$f_{отсл}$, кН/м	1,8	2,1	2,3	2,2	1,6	1,5	1,4
Δ , %	17	19	21	20	18	16	14
$T_{ГМ-2}$, усл.ед.	52	56	63	67	61	59	57

При введении в гибкоцепные полимеры небольших количеств жестких блоков можно ожидать появление «эффектов малых добавок», заключающийся в одновременном повышении деформационно-прочностных свойств [7, 8].

Литература

1. Хакимуллин Ю.Н., Куркин А.И., Нефедьев Е.С., Новаков И.А., Нистратов А.В., Резникова О.А. Материалы на основе тиоуретановых композиций: синтез, структура, свойства. Обзор // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия: химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. В.5. №1(39). - 2008. С.5-27.
2. Хакимуллин, Ю.Н. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение / Ю.Н. Хакимуллин [и др.]. - М.-Наука, 2007. - 301с.
3. I. A. Novakov, A. V. Nistratov, V. I. Frolova, V. A. Lukasik, O. A. Reznikova, and E. N. Titova. Structure and Properties of Materials Based on Thiokol Oligomer-containing Photopolymer Compositions // Polymer Science. Series D. Glues and Sealing Materials. Vol. 2. No. 4. 2009. p.199–203.
4. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. Химия полиуретанов, М. Химия, 1968.- 470с.
5. Новаков, И.А. Разработка материалов кровельного и гидроизоляционного назначения на основе полисульфидных олигомеров / И.А. Новаков, А.В. Нистратов, М.А. Ваниев, В.А. Лукасик, В.И.Фролова // Строительные материалы. – 2007. – №1. – С. 11-13.
6. Митрофанова, С. Е. Полиуретановые лакокрасочные материалы на основе дифенилолпропана / С. Е. Митрофанова, И. Н. Бакирова, Л. А. Зенитова, А. Р. Галимзянова, Е. С. Нефедьев // Журнал прикладной химии.- 2009.- Т.82. - Вып. 9. - С. 1529 – 1534.
7. Палютин Ф.М. Соплимерные тиоколы на основе 2,2'-дихлордиэтилформала и эпихлоргидрина / Ф.М. Палютин, М.А. Сильченкова, В.С. Минкин и др. // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2006. - №2. – С. 36-40.
8. Старостина И.А. Связь адгезионного и кислотно-основного взаимодействия / И.А. Старостина, Н.В. Соколова, О.В. Стоянов, Ю.Н. Хакимуллин, А.Р. Курбангалеева // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2012. - №8. – С. 132-134.