

Введение Тиоуретановые эластомеры, сочетающие достоинства полиуретановых эластомеров и композитов 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 полиэфиров (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)формала 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 B3LYP в базисе 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 B3LYP. Таблица 1 – Термодинамические параметры реакции

Реакция	ΔH° , ккал/моль	ΔS° , кал/моль $\times$ 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 тиюретановых 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 проявляет 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 реакционную 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 тиюретановых композициях

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

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

Таблица 3 – Свойства тиюретановых композиций

Свой-ство	Номер композиции	1	2	3	4	5	6	7
fr, МПа	1,56	1,77	2,63	2,58	2,52	2,47	2,45	е, %
82	93	95	88	81	78	76	q, %	3
2	2	1	4	3	2	2	фотсл, кН/м	1,8
2,1	2,3	2,2	1,6	1,5	1,4	Э, %	17	
19	21	20	18	16	14	ТТМ-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].		