

## ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МУТНОСТИ ОЛИГОДИЕНУРЕТАНЭПОКСИДОВ

Валуев В. И., Романовский Г. К., Сафонова Т. В.,  
Богатырева С. А.

Известно, что ряд свойств олигоуретанэпоксидов диеновой природы [1] определяется сильными межмолекулярными взаимодействиями [2–4]. Было установлено, что мутность этих олигомеров колеблется в довольно широких пределах и определенным образом коррелирует с их свойствами, что также пытались объяснить ассоциативными взаимодействиями макромолекул [5, 6]. В настоящей работе предпринята попытка выяснить физические причины мутности олигодиенуретанэпоксидов (ОДУЭ) и связать мутность олигомерных систем с комплексом их молекулярных характеристик. В работах [5, 6] определяли спектры мутности ОДУЭ в массе. При выполнении настоящей работы установлено наличие линейной корреляции между оптической плотностью изученных образцов в массе и в растворе с концентрацией 15–30 вес. % при постоянной длине волны. Учитывая большие методические преимущества работы с растворами, дальнейшие исследования были проведены на растворах олигомерных систем в толуоле, что не привело к потере информации, существенной для достижения поставленной цели.

Образцы ОДУЭ получали двухстадийной модификацией олигодиена с гидроксильными концевыми группами [7], имеющего  $\bar{M}_n=3100$ , 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ), а затем глицидолом. Было синтезировано две серии образцов: серию I (ОДУЭ-I) получали при отношении NCO : OH на первой стадии, равном 2,0; серию II (ОДУЭ-II) – при отношении NCO : OH=2,8. Диглицидилуретан (ДГУ) получали обработкой ТДИ, растворенного в толуоле избытком глицидола. Выпавший в осадок ДГУ промывали толуолом и высушивали.

Оценку мутности осуществляли на приборе СФ-26 при комнатной температуре (толщина слоя 10 мм, длина волны 550 нм). Перед измерением растворы прогревали при 80° до полного растворения ОДУЭ.  $\bar{M}_n$  определяли методами ИТЭК (прибор фирмы «Хитачи») и азбуллиометрии.

Содержание ДГУ в ОДУЭ находили методом двухдетекторной ГПХ [8].

Фракционирование ОДУЭ по ММ осуществляли методом ступенчатой экстракции из тонкой пленки в колонке [9].

В результате исследования мутности растворов ОДУЭ установлено, что их оптическая плотность возрастает с концентрацией, причем оптическая плотность растворов ОДУЭ-II существенно выше, чем растворов ОДУЭ-I. Оптическая плотность растворов исходного олигодиена предельно мала. Известно [10], что на первой стадии синтеза ОДУЭ на основе ТДИ даже при отношении NCO : OH=2,0 протекают процессы удлинения макромолекул через ТДИ, и одновременно сохраняется соответствующее количество свободного ТДИ, который на второй стадии превращается в ДГУ. В ОДУЭ-II присутствие ДГУ задано отношением NCO : OH при синтезе. Исследованные в настоящей работе образцы ОДУЭ-I содержали 1,5–2 вес. % ДГУ, ОДУЭ-II – 6–8 вес. %. ДГУ растворяется в толуоле при нагревании до 80°; после охлаждения раствор начинает сильно опалесцировать и превращается в коллоидную систему, однако при концентрациях, не превышающих 1,5 вес. %, полного расслоения не происходит. Мутность растворов ДГУ резко возрастает с концентрацией. Из приведенных данных очевидно, что основной причиной мутности ОДУЭ является присутствие в них ДГУ.

Определяющая роль ДГУ в происхождении мутности ОДУЭ была доказана исследованием фракций ОДУЭ-I. Как следует из рис. 1, оптическая плотность 15 %-ных растворов фракций с  $\bar{M}_n>2,5\cdot10^3$ , т. е. собственно олигомерной части пренебрежимо мала, а наиболее высокие значения

оптической плотности имеют растворы фракций с  $\bar{M}_n$  от 350 до 1500, т. е. ДГУ (ММ по химическому составу 322) и его аддуктов.

Попытка получения в соответствии с обоснованной выше моделью универсальной зависимости оптической плотности растворов изученных систем от концентрации ДГУ (в случае ОДУЭ речь идет о концентрации ДГУ в смешанном «растворителе» олигомер — толуол) не принесла желаемого результата (рис. 2). Оптические плотности растворов ОДУЭ-II и ДГУ при одинаковых концентрациях ДГУ примерно равны между собой, но остаются значительно выше, чем оптическая плотность растворов ОДУЭ-I.

Причина указанных различий, по-видимому, заключается в специфике взаимодействия ДГУ с макромолекулами ОДУЭ. Толуол хорошо модели-

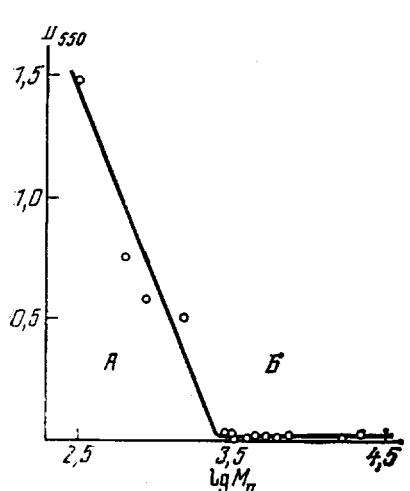


Рис. 1

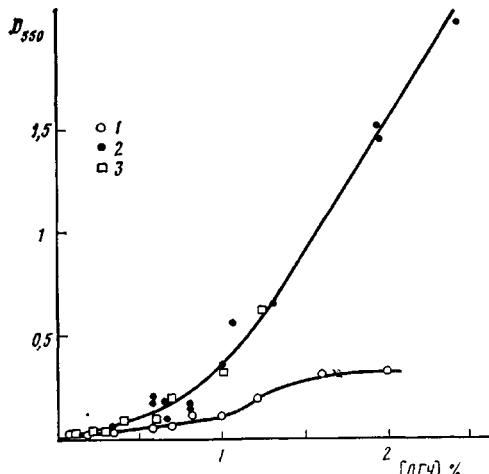


Рис. 2

Рис. 1. Оптическая плотность растворов фракций ОДУЭ-І. А — оптическая плотность 2%-ных растворов, Б — 15%-ных

Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов ОДУЭ-І (1), ОДУЭ-ІІ (2) и ДГУ (3) от концентрации ДГУ

рует углеводородный блок, являющийся основой ОДУЭ, однако присоединенные к макромолекулам полярные группы практически совпадают по химическому строению с молекулами ДГУ. Поэтому следует ожидать, что основная масса ДГУ, присутствующего в ОДУЭ-І, диспергирована на уровне, близком к молекулярному, за счет термодинамического средства с полярными группами макромолекул. В случае ОДУЭ-ІІ олигомерная матрица не может вместить все имеющиеся молекулы ДГУ, и происходит самоассоциация их избыточного количества, что и приводит к резким различиям в мутности растворов олигомеров из двух рассмотренных серий.

Учитывая известную способность ДГУ и полярных групп олигомеров к образованию водородных связей [2, 11], можно предположить, что в ОДУЭ-І именно водородные связи между молекулами олигомера и ДГУ в основном препятствуют самоассоциации последнего. Поскольку при одинаковой концентрации ДГУ оптические плотности растворов ДГУ и ОДУЭ-ІІ равны между собой (рис. 2), можно полагать, что основным фактором, определяющим мутность последнего в изученном интервале концентраций, является самоассоциация ДГУ. В общем случае следует ожидать, что в результате значительной ассоциации макромолекул с достаточно крупными агрегатами ДГУ мутность ОДУЭ должна увеличиваться

ся за счет увеличения размеров рассеивающих центров. О наличии чрезвычайно сильных взаимодействий указанного типа в ОДУЭ-II в массе свидетельствуют особенности его реологических свойств (тиксотропия, предельное напряжение сдвига [4]), причем в этом случае основную роль играют частично кристаллические агломераты ДГУ и макромолекул [12]. Мутность ОДУЭ-II в массе также предельно высока.

Воздействие на ОДУЭ и их растворы, а также растворы ДГУ полярными растворителями, активными по отношению к водородным связям, и следовательно способными разрушать ассоциаты ДГУ за счет создания конкурирующих взаимодействий [2] приводит к скачкообразному уменьшению мутности растворов. Этот эффект можно рассматривать также как следствие улучшения «термодинамического качества» растворителя для ДГУ, что не меняет физической сущности явления.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что возникновение мутности растворов ОДУЭ обусловлено исключительно присутствием в олигомерах ДГУ. Величина мутности (оптической плотности) ОДУЭ зависит от физического состояния ДГУ, связанного с системой межмолекулярных взаимодействий в этих объектах, что в свою очередь определяется соотношением олигомер : ДГУ и концентрацией раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Г. Н., Раппопорт Л. Я., Файнштейн Б. И., Бляхман Е. М., Коган Ф. С. А. с. 283569 СССР // Б. И. 1970. № 31. С. 109.
2. Романовский Г. К., Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 14. № 10. С. 2241.
3. Будтов В. П., Романовский Г. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 20. № 3. С. 700.
4. Романовский Г. К., Раппопорт Л. Я., Грасинская С. Б., Синайский А. Г. // Исследования в области физики и химии каучуков и резин/Под ред. Лепилина В. Н. Вып. 4. Л., 1974. С. 124.
5. Воробьев В. В., Мисюк К. Г., Фальковский М. Г., Фиошина М. А. // Физико-химия полиуретанов. Сб. науч. тр. АН УССР. Киев, 1981. С. 71.
6. Воробьев В. В. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Современные проблемы в области синтеза резин» Днепропетровск, 1980. С. 275.
7. Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П., Шибанова О. М. А. с. 224060 СССР // Б. И. 1968. № 25. С. 79.
8. Валуев В. И., Богатырева С. А., Насонова Т. П., Кудряева С. Н. // Каучук и резина. 1987. № 3. С. 6.
9. Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Анухтина Н. П. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 3. С. 147.
10. Валуев В. И., Насонова Т. П., Богатырева С. А., Синайский А. Г. // Каучук и резина. 1984. № 2. С. 5.
11. Владимиров С. В., Маклаков Л. И., Синайский А. Г., Грасинская С. Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 1978. Т. 21. № 12. С. 1799.
12. Новикова Г. Е., Коренная А. Б., Баранец И. В., Гордеева С. Б. // Структура и физические свойства эластомеров. М., 1986. С. 122.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
4.VI.1987