

УДК 678.01:53+678.664

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕР КРИСТАЛИЗАЦИИ  
ПОЛИУРЕТАНОВ

*Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов*

Полиуретаны являются сравнительно новым классом полимеров, начавших в последние тридцать лет большое применение в промышленности. Если химия и технология полиуретанов развиваются довольно быстро, то исследование основных свойств и особенно структуры в значительной мере отстает.

Из большого числа полиуретановых соединений довольно подробные структурные исследования были проведены только на одном полимере, полученном на основе 1,4-бутандиола и 1,6-гексаметилендиизоцианата [1—7].

Впервые описание структуры полиуретана встречается у Брилла [8], позднее у Цана и Винтера [9]. Они приписывают полиуретану триклиническую решетку. Последняя строится из «плоской сетки», в которой соседние молекулы через регулярно повторяющиеся участки связаны Н-мостиками. Налагаясь друг на друга, «плоские сетки» образуют трехмерную решетку, где связь между сетками осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами.

Таким образом, полиуретан упаковывается по типу слоевой решетки. В направлении цепей (ось *b*) лежат главные валентные связи, в «плоской сетке» (ось *a*) действуют водородные связи. Между «плоскими сетками» (ось *c*) связь осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами.

Кристаллическая решетка, построенная посредством трансляции в трех направлениях, будет представлять собой идеальный кристалл. У полимеров, способных кристаллизоваться, совершенную решетку можно получить путем медленного испарения разбавленных растворов или путем медленного охлаждения расплава.

Отклонения от этих условий в большей или меньшей степени дают соответственно большее или меньшее нарушение кристаллической решетки. В литературе одно- или двухмерно нарушенные решетки называют псевдо- или паракристаллами [4, 7, 10, 11].

Аморфное состояние вещества характеризуется трехмерным нарушением решетки. В кристаллическом полимере имеются макромолекулы или участки макрополимеров во всех трех состояниях: кристаллическом, паракристаллическом и аморфном. Количественное соотношение упорядоченных, частично упорядоченных и неупорядоченных цепей зависит от предыстории образца.

Рядом авторов было показано, что кристаллизация из расплава линейных полимеров, в частности полиуретанов [5—7], происходит в результате двух различных процессов упорядочения. Сначала в охлажденном расплаве возникают морфологические образования (пачки, ленты, фибриллы, сферолиты), которые довольно быстро захватывают все вещество, но сами при этом имеют только умеренную степень упорядоченности. За этой, так

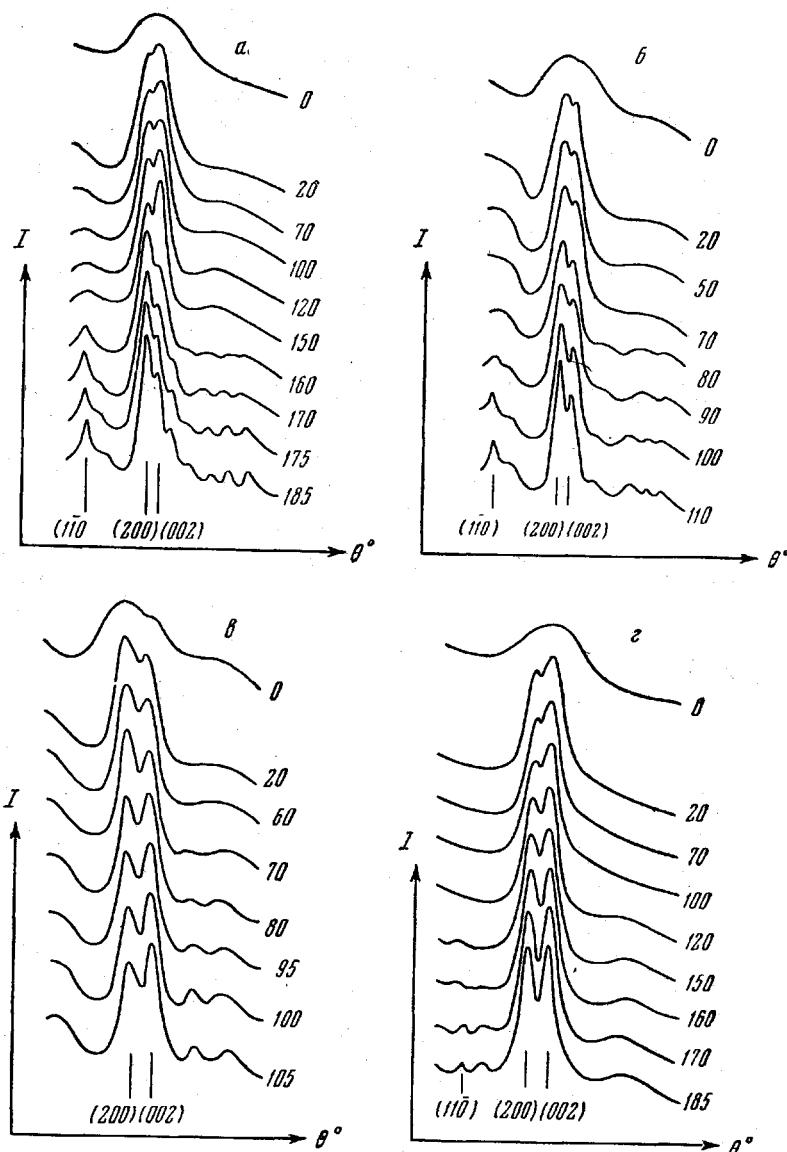


Рис. 1. Дифракционные кривые полиуретана на основе ГМДИ и ЭГ (а), ГМДИ и ДЭГ (б), ГМДИ и ТЭГ (в), ГМДИ и БГ (г) при разных температурах термообработки

называемой первичной кристаллизацией, следует вторичная, во время которой умеренный порядок медленно улучшается.

Первичная кристаллизация отражает рост микроскопических структур в аморфном окружении. Последующая или вторичная кристаллизация — медленный процесс упорядочения, происходящий внутри закристаллизованной части.

При помощи рентгеновского анализа нами изучалась кристаллизация полиуретанов в широком интервале температур. Для исследования были синтезированы полиуретаны на основе гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и различных гликолов: этиленгликоля (ЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ), триэтиленгликоля (ТЭГ) и бутиленгликоля (БГ).

Для того чтобы проследить процесс кристаллизации в зависимости от температуры, необходимо было получить образцы максимально аморфными. С этой целью

полиуретаны нагревали в вакууме до температуры на 20° выше температуры плавления\* и затем резко охлаждали. Температура охлаждающей смеси — минус 78°.

При этой температуре полиуретан находится в стеклообразном, полностью аморфном состоянии. По мере оттаивания в области температур от -25 до 0° образцы переходили в вязко-эластическое, каучукоподобное состояние. Выше 0° линейные полиуретаны самопроизвольно кристаллизовались.

Чтобы проследить процесс кристаллизации при разных температурах, образцы нагревали до определенной температуры и выдерживали при ней достаточно долгое время, необходимое для достижения кристаллизационного равновесия (кинетического, а не термодинамического). После этого полимеры резко охлаждали и при комнатной температуре на установке УРС-50 ИМ снимали рентгенограммы.

Дифракционные кривые полиуретанов, выдержаных при разных температурах, приведены на рис. 1, а — г.

Как уже было отмечено, при температуре выше 0° образцы линейных полиуретанов произвольно кристаллизовались, причем кристаллизация протекала довольно быстро и охватывала все вещество. Образующиеся псевдокристаллические структуры очень мелки и плохо упорядочены. В определенном температурном интервале, который зависит от химического строения полиуретана, они довольно устойчивы и не улучшают свою структуру. Затем при дальнейшем нагревании псевдокристаллы начинают преобразовываться в трехмерно упорядоченную кристаллическую структуру.

На рис. 2 дана зависимость полуширины (200) интерференции, характеризующая степень упорядоченности плоскости, в которой расположены Н-связи, от температуры термообработки. На рис. 2 видно, что изменение кристалличности полиуретанов от температуры описывается двумя пересекающимися прямыми. Для удобства мы будем называть температурную область от начала перехода из вязко-эластичного состояния до температуры, соответствующей перегибу на графике температурой первичной кристаллизации, и температурную область, лежащую выше, — температурой вторичной кристаллизации. Полуширина пика (200) интерференции для исследованных полимеров до температуры вторичной кристаллизации уменьшается незначительно. Это, очевидно, связано с тем, что при температурах, лежащих ниже начала вторичной кристаллизации, тепловой энергии недостаточно, чтобы разорвать межмолекулярные связи и дать возможность молекулам или участкам макропептидов уложиться регулярно вдоль главной оси цепи. Об этом же говорит отсутствие (110) интерференции, которая предполагает наличие регулярной упаковки вдоль главной оси молекулы.

Выше температуры вторичной кристаллизации межмолекулярные связи начинают разрываться, сегменты макромолекул приобретают все большую подвижность, что необходимо для образования регулярной структуры. Псевдокристалл перегруппируется в трехмерно упорядоченную решетку, которая в случае полиуретана имеет триклиническую симметрию.

\* Если нагревать только до температуры плавления и затем охлаждать, то нельзя получить полностью аморфные образцы. Очевидно, в расплаве имеются высокоупорядоченные области, температура плавления которых несколько выше основной массы полимера.

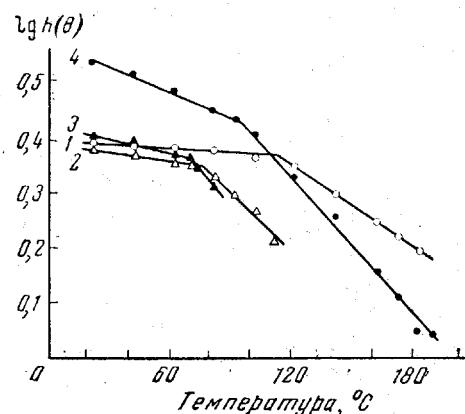


Рис. 2. Зависимость логарифма полуширины пика (200) интерференции от температуры термообработки полимеров:  
1 — ГМДИ и ЭГ; 2 — ГМДИ и ДЭГ; 3 — ГМДИ и ТЭГ; 4 — ГМДИ и БГ

Таким образом, у исследованных полиуретанов при низких температурах ( $\sim 0^\circ$ ) имеет место первичная кристаллизация, которая ведет к образованию двухмерно упорядоченных структур — псевдокристаллов. При более высоких температурах происходит вторичная кристаллизация, которая приводит к трехмерно упорядоченным структурам — совершенным кристаллам.

### Выводы

1. Исследована зависимость степени упорядоченности полиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата и этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, бутиленгликоля от температуры кристаллизации.

2. Показан двухступенчатый характер кристаллизации линейных полиуретанов.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
26 II 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Jenckel, H. Wilsing, Z. Elektrochem., 53, 4, 1949.
2. E. Jenckel, E. Klein, Kolloid-Z., 118, 86, 1950.
3. E. Jenckel, E. Teege, W. Henrichs, Kolloid-Z., 129, 19, 1952.
4. H. G. Kilian, E. Jenckel, Kolloid-Z., 165, 25, 1959.
5. J. Rohleder, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 41, 110, 1960.
6. J. Rohleder, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 41, 123, 1960.
7. H. G. Kilian, Kolloid-Z., 176, 49, 1961.
8. R. Brill, Z. phys. Chem., 53, 64, 1939.
9. H. Zahn, U. Winter, Kolloid-Z., 128, 142, 1952.
10. Б. К. Вайпштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах,  
Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 94.
11. H. Wykoff, J. Polymer Sci., 62, 83, 1962.

### EFFECT OF TEMPERATURE ON THE CHARACTER OF CRYSTALLIZATION OF POLYURETHANES

B. V. Vasilev, O. G. Tarakhanov

#### Summary

The crystallization of linear polyurethanes prepared from hexamethylenediisocyanate and ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and butylene glycol has been investigated by X-ray analysis. Crystallization was carried out from the amorphous state by rapid cooling of the melt, and was shown to have a stepwise character. At low temperatures (near  $0^\circ\text{C}$ , pseudo-structures are formed, which on raising the temperature pass over into ordered three dimensional crystals.