

УДК 678.01:53+678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПОЛИУРЕТАНОВ*Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов*

Полимеры, богатые водородными связями, к которым относятся и полиуретаны, имеют слоистое строение решетки, т. е. кристаллическая решетка полностью анизотропна.

Четкость и интенсивность кристаллической интерференции (200) характеризуется степенью упорядоченности макроцепей в плоских сетках, в которых преобладающими межмолекулярными связями являются водородные мостики. На рентгенограмме она лежит отдельно от (002) интерференции, которая связана с упаковкой плоских сеток в трехмерные агрегаты. Связь между сетками осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами [1–3].

Так как водородная связь имеет энергию порядка 6–10 ккал/моль, а ван-дер-ваальсова — 1–2 ккал/моль [4], то поведение кристаллической решетки при термической обработке полиуретана в обоих боковых направлениях будет различно.

Килиан и Енкель [2] предложили для изучения механизма кристаллизации и плавления кристаллических полимеров, богатых водородными связями, метод определения частичной степени кристалличности  $P_H$ , характеризующей водородные связи

$$P_H = \frac{1}{\bar{I}_1} \int_{200} I_{kp_1} d\theta_1$$

и частичной степени кристалличности  $P_V$ , характеризующей ван-дер-ваальсовые связи

$$P_V = \frac{1}{\bar{I}_2} \int_{002} I_{kp_2} d\theta_2,$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы отражения интерференции (200) и соответственно (002);  $\bar{I}_1$  и  $\bar{I}_2$  — общая интенсивность при угле  $\theta_1$  и соответственно  $\theta_2$ ;  $I_{kp_1}$  и  $I_{kp_2}$  — интенсивность кристаллической части спектра при углах  $\theta_1$  и  $\theta_2$ .

Как известно, процесс кристаллизации полимеров можно разделить на три вида упорядочения системы и каждый рассматривать в отдельности: 1) кристаллизация неупорядоченной массы полимера; 2) увеличение размеров упорядоченных областей и 3) совершенствование упаковки плохо упорядоченных, дефектных областей, т. е. улучшение дальнего порядка в упаковке цепей. На рентгенограммах полимеров эти процессы налагаются друг на друга и поэтому их часто невозможно разделить. Например, на размер интегральной площади дифракционных максимумов, по кото-

рой определяется так называемый процент кристалличности, оказывают влияние все три процесса упорядочения вещества. Поэтому ниже под степенью кристалличности мы будем понимать степень упорядоченности системы, обусловленную всеми тремя процессами. Но при определении  $P_{\text{н}}$  по (200) интерференции надо учитывать, что происходит упорядочение только в плоских сетках, в которых лежат водородные связи, а определение  $P_{\text{в}}$  по (002) пику дает нам картину об упаковке плоских сеток в трехмерные агрегаты.

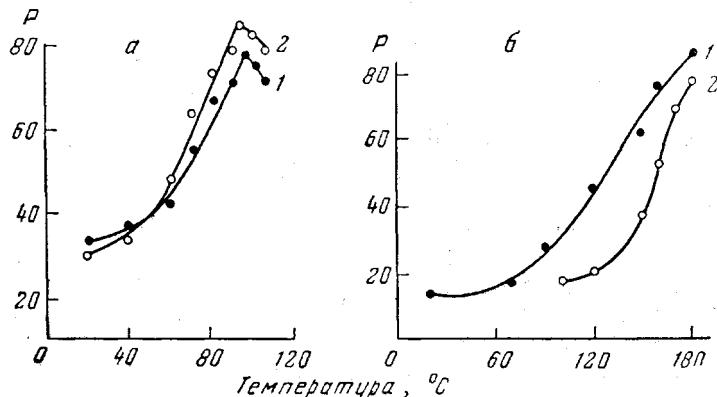


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности от температуры термообработки: *а* — полиуретана ГМДИ + ТЭГ и *б* — полиуретана ГМДИ + БГ и по водородному пику (1) и по ван-дерваальсову пику (2)

На рис. 1, *а* дана зависимость  $P$  от температуры термообработки для полиуретана на основе гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и триэтиленгликоля (ТЭГ) по обоим боковым направлениям решетки, а на рис. 1, *б* — для полиуретана на основе ГМДИ и бутиленгликоля (БГ). Из рисунков видно, что степень кристалличности вначале, пока молекулы упакованы в псевдокристаллы, с ростом температуры термообработки увеличивается незначительно. И только выше температуры вторичной кристаллизации [1], когда межмолекулярные связи ослаблены и макромолекулы приобретают достаточную подвижность для восстановления дальнего порядка вдоль главной цепи, степень кристалличности начинает резко повышаться. Вблизи температуры плавления достигается максимальная упорядоченность (85%). Некоторое уменьшение степени кристалличности при температуре выше 90° для полиуретана на основе ГМДИ и ТЭГ (рис. 1, *а*) можно, вероятно, объяснить селективным расплавлением наиболее мелких и хуже всего упорядоченных кристаллов или пачек макромолекул.

С целью исследования механизма плавления кристаллических образцов полиуретанов использовались линейные полимеры на основе ГМДИ и этиленгликоля (ЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ), ТЭГ, БГ. Образцы выдерживали при температуре на 20° выше температуры плавления в течение 30 мин., чтобы получить совершенный расплав. Затем расплав медленно охлаждали со скоростью не выше 1 град/мин до комнатной температуры. С этих образцов были сняты рентгенограммы. Все исследуемые полиуретаны показали на рентгенограммах высококристаллическое состояние. Полученные рентгенограммы аналогичны приведенным на рис. 1 работы [1] для максимальных температур.

При плавлении высококристаллических образцов полиуретанов четко проявляется анизотропное поведение решетки. Это видно из рис. 2, *а—г*, где дается зависимость полуширины пиков (200) и (002) интерференций от температуры нагрева кристаллических образцов полиуретанов. При

каждой температуре, указанной на рисунках, образцы предварительно выдерживали в течение 3 час. для достижения кинетического равновесия, а затем охлаждали. Съемку проводили при комнатной температуре \*. Из рисунков видно, что «плавление» кристаллической решетки полиуретанов: происходит сначала по ван-дер-ваальсовым связям. Водородные же мостики разрушаются при температурах, приблизительно на  $20^{\circ}$  выше, причем «плавление» по связям (002) идет постепенно, в достаточно широком

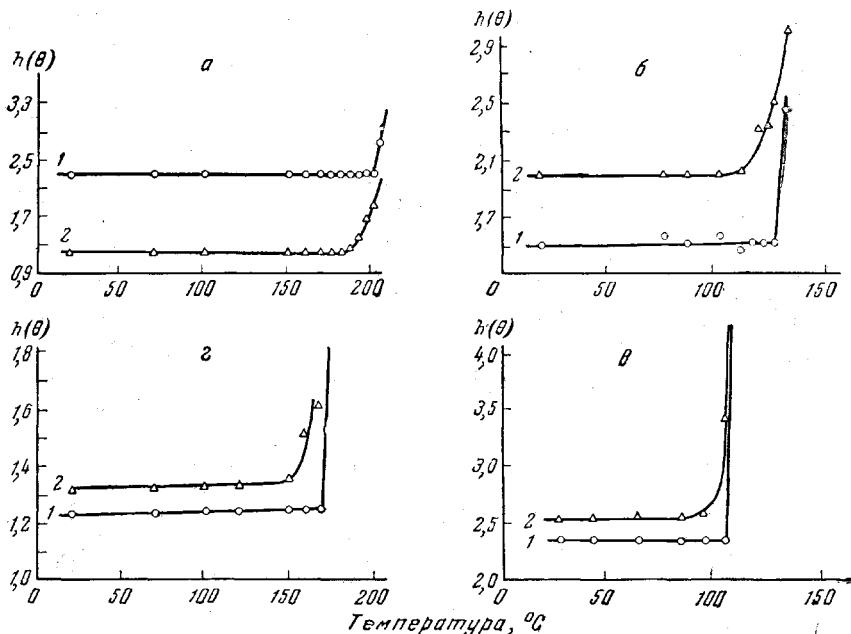


Рис. 2. Зависимость полуширины ван-дер-ваальсова пика (1) и водородного пика (2) от температуры термообработки: а — для ГМДИ + ЭГ, б, в — для ГМДИ + ТЭГ, г — для ГМДИ + БГ

температурном интервале, в то время как водородные связи разрушаются в узком интервале температур.

Это различное поведение ван-дер-ваальсовых связей и Н-мостиков в обоих боковых направлениях при плавлении высококристаллических образцов полиуретанов объясняется теорией Борна об эластических колебаниях решетки [5]. В процессе нагревания образцов увеличиваются эластические колебания элементов решетки вокруг своего центра равновесия. При этом из-за относительно малой величины ван-дер-ваальсовых сил, по сравнению с валентными и водородными связями, амплитуды в направлении оси с решетки [1] максимальны. Ввиду этого интенсивность (002) интерференции с повышением температуры постепенно уменьшается. Начиная с температуры на  $20^{\circ}$  ниже температуры плавления кристаллической решетки, наступает линейное расширение ее в направлении оси с.

Водородные связи, в силу их более высокой энергии, не допускают развития больших амплитуд колебаний элементов решетки в плоской сетке, что не позволяет заметить изменения интенсивности (200) пика вплоть до температуры плавления кристалла. Поэтому вблизи температуры плавления макромолекулы полиуретана упорядочены только в двухмерную плоскую сетку. Полное нарушение кристаллической решетки имеет место только после разрыва Н-мостиков, но это не значит, что в возникшем рас-

\* Съемку образца ГМДИ + ТЭГ проводили при температурах, указанных на графике, в специальной нагреваемой приставке.

плаве нет больше никакой упорядоченности макроцепей. В таком расплаве, по-видимому, существуют более или менее параллельно уложенные, одномерные ассоциаты или пачки макромолекул. Об этом говорят следующие опыты. Если образец полиуретана нагреть только до температуры плавления и затем медленно охлаждать, то нельзя получить высококристаллическое состояние полимера. Его можно было достичнуть только после медленного охлаждения расплава, нагретого на  $20^{\circ}$  выше температуры плавления, т. е. после получения совершенного расплава. Аналогичные результаты на ряде полимеров были ранее получены Енкелем и Вильсингом [6], а также Килианом [3].

Таким образом, плавление высококристаллических линейных полиуретанов происходит ступенчато. Сначала при определенной температуре, которая зависит от химического строения полимера, постепенно разрушаются ван-дер-ваальсовы связи, а затем происходит резкое, как у низкомолекулярных веществ, разрушение водородных связей.

### Выводы

1. Получена зависимость степени кристалличности полиуретанов от температуры термообработки.

2. Показано, что плавление кристаллических полиуретанов происходит по ступенчатому механизму, характерному для полимеров, имеющих решетку с резкой анизотропией межмолекулярных связей.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
26 II 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Васильев, О. Г. Тараханов, Высокомолек. соед., 6, 2189, 1964.
2. H. G. Kilian, E. Jenckel, Kolloid-Z., 165, 25, 1959.
3. H. G. Kilian, Kolloid-Z., 176, 49, 1961.
4. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах Изд. АН СССР, М., 1963.
5. М. Бори, Динамика кристаллической решетки, М., 1932.
6. E. Jenckel, H. Wilsing, Z. Elektrochem. und angew. phys. Chemie, 53, 4, 1949.

### THE MELTING OF CRYSTALLINE POLYURETHANES

B. V. Vasilev, O. G. Tarakhanov

#### Summary

The dependence of the crystallinity of linear polyurethane specimens prepared from hexamethylenediisocyanate and triethylene and butylene glycols on the temperature of the thermal treatment has been investigated. The behavior of the intermolecular bonds of the crystal lattice in the two side directions in relation to the heating temperature has been followed. It has been shown that the melting of the polyurethane crystals proceeds according to a two-stage mechanism. First, at lower temperatures the Van-der-Waals forces break down, following which the hydrogen bonds are sharply ruptured. An explanation has been forwarded for such a mechanism of melting.