

УДК 678.01 : 53+678.64

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ
НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский

В работе [1] нами была рассмотрена связь между химическим строением уретановых полимеров и их температурой стеклования. В настоящей работе идет речь о их способности к кристаллизации. Изучение процесса кристаллизации проводилось на маятниковом эластомере КС [2] на основе данных изменения динамического модуля в зависимости от температуры*, а также дилатометрическим методом.

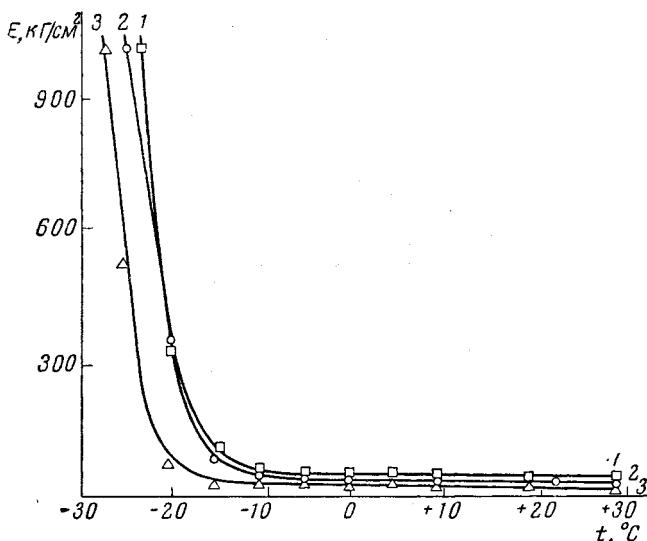


Рис. 1. Температурный ход динамического модуля уретановых полимеров на основе эфирогликолей:
1 — диэтиленадипинатуретан; 2 — триэтиленадипинатуретан;
3 — гексаэтиленадипинатуретан

На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости динамического модуля упругости (E) для полиди-, три- и гексаэтиленадипинатуретанов. Положение кривых в координатной плоскости и относительно друг друга обусловлено температурой стеклования соответствующих полимеров, характеризуемой на рисунке областью перегиба кривой **.

* Динамический модуль вычисляли из измерений длительности удара маятника, определяемой путем разряда конденсатора в момент контакта маятника с образцом.

** Температурный интервал области перегиба соответствует [1] температуре минимальной эластичности того же полимера, т. е. температуре перехода из застеклованного состояния в высокоэластическое.

То обстоятельство, что при переходе от застеклованного состояния в область положительных температур значения модуля монотонно убывают, указывает на отсутствие в этих полимерах явлений кристаллизации [3].

Аналогичные по характеру кривые были получены также для полимеров с боковыми группами, а именно для метоксиметил- и пропилэтиленадипинатуретанов (рис. 2). Наблюдаемое в этом случае полное совпадение кривых обусловлено равенством температур стеклования этих полимеров [1].

Совершенно иной характер имеют кривые температурной зависимости динамического модуля для полимеров, полученных на основе гликоловой полиметиленового ряда: этилен-, триметилен-, тетраметилен- и пентаметиленадипинатуретанов (рис. 3). В этом случае при переходе от застеклованного состояния к высокоэластическому модуль резко падает, затем начинает расти, достигает максимума и снова падает.

Наблюдаемый рост модуля в области каучукоподобной эластичности объясняется появлением и развитием в полимере кристаллической фазы.

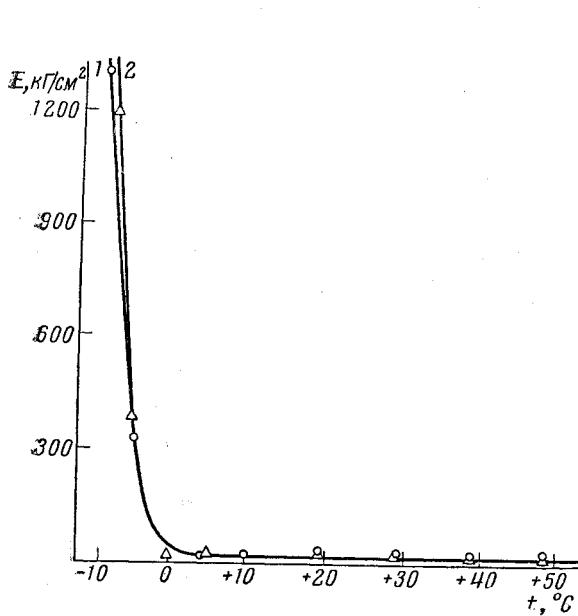


Рис. 2

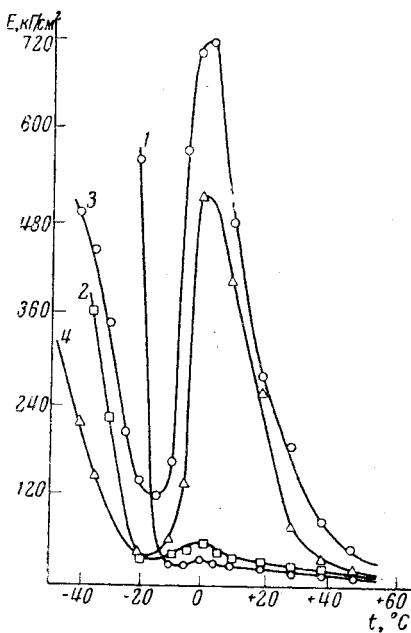


Рис. 3

Рис. 2. Температурный ход динамического модуля полимеров с боковыми группами:
1 — метоксиметилэтиленадипинатуретан; 2 — пропилэтиленадипинатуретан

Рис. 3. Температурный ход динамического модуля полимеров на основе гликоловой полиметиленового ряда:
1 — этиленадипинатуретан; 2 — триметиленадипинатуретан; 3 — тетраметиленадипинатуретан;
4 — пентаметиленадипинатуретан

Дальнейшее повышение температуры вызывает плавление образовавшихся кристаллитов, и соответственно с этим значения модуля уменьшаются. Обращает на себя внимание тот факт, что максимумы кривых расположены в сравнительно узком температурном интервале — между 0 и +5°. Повидимому, в данных условиях кристаллизация полимеров протекает с наибольшей скоростью.

Различия в высоте максимумов кривых свидетельствуют о различиях в скоростях кристаллизации соответствующих полимеров. Очевидно, полимеру с более высоким максимумом должна соответствовать большая скорость кристаллизации. Отсюда следует, что наибольшей скоростью кри-

сталлизации обладает политетраметиленадипинатуретан, затем — полигентаметиленадипинатуретан и далее соответственно идут полиглициметилен- и этиленадипинатуретаны.

Сделанные выше выводы относительно способности к кристаллизации исследуемых полимеров были полностью подтверждены дилатометрическим методом. Изучение кинетики кристаллизации дилатометрическим методом проводили при 0°. В качестве рабочей жидкости использовали ртуть.

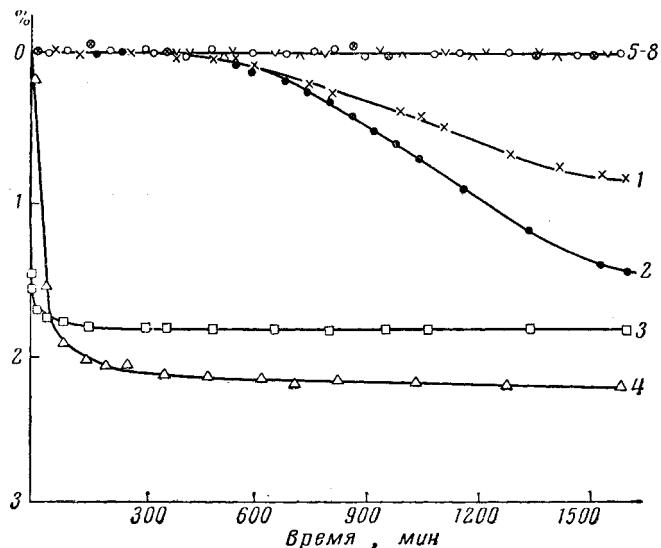


Рис. 4. Кинетика кристаллизации уретановых полимеров:

1 — этиленадипинатуретан; 2 — триметиленадипинатуретан; 3 — тетраметиленадипинатуретан; 4 — пентаметиленадипинатуретан; 5—8—ди-, три-, гекса-, метоксиметил- и пропил- этиленадипинатуретаны

На рис. 4 изображены кривые зависимости относительного изменения объема полимеров от времени.

Как можно видеть, у полиди-, три-, гекса-, метоксиметил- и пропил- этиленадипинатуретанов объем не меняется на всем протяжении опыта, что указывает на аморфную природу этих полимеров. Наблюданное изменение объема у полимеров, полученных на основе полиметиленгликолов, является свидетельством образования в них кристаллической фазы. Расчет максимальной скорости кристаллизации этих полимеров, определяемой тангенсом угла наклона касательной к кривой в точке ее перегиба, дает следующие значения: для этиленадипинатуретана — 0,06% в час, для триметиленадипинатуретана — 0,11% в час и для пентаметиленадипинатуретана — 2,2% в час. Процесс кристаллизации тетраметиленадипинатуретана в изучаемых условиях развивается настолько интенсивно, что не удается уловить начальные значения изменения объема. По этой причине скорость кристаллизации указанным выше способом не определялась. Однако, бесспорно, что в данном ряду полимеров она является наивысшей.

Время полупериода кристаллизации, т. е. время, необходимое для достижения максимальной скорости кристаллизации, для полиэтилен-, триметилен- и пентаметиленадипинатуретанов соответственно равно 1080, 1120 и 40 мин. Глубина кристаллизации этих полимеров, найденная из удвоенного значения относительного изменения объема полимера к моменту достижения максимальной скорости, составляет 1,0, 1,7 и 2,1%.

Возникает вопрос, какие отличительные особенности в структуре рассмотренных здесь полимеров создают наиболее благоприятные условия для

образования кристаллической фазы или, наоборот, устраниют вообще возможность кристаллизации.

Аморфный характер полиди-, три- и гексаэтиленадипинатуретанов в большой мере, по-видимому, обусловлен дезориентирующими действием гибких С—О—С-связей, препятствующим образованию центров кристаллизации. Возможно также, что кислородные атомы простой эфирной связи являются здесь элементами, нарушающими регулярность структуры цепи.

Отсутствие кристалличности в полиметоксиметил- и пропилэтиленадипинатах объясняется наличием в макромолекулах этих полимеров больших боковых групп, препятствующих кристаллизации.

То обстоятельство, что из рассмотренных нами кристаллизующихся полимеров тетраметиленадипинатуретан обладает наибольшей склонностью к кристаллизации, вероятно, объясняется наиболее регулярным и симметричным строением его макромолекул. В самом деле, чередование одинаковых по числу CH_2 -групп остатков дикарбоновой кислоты и гликоля, симметрично расположенных относительно сложноэфирной группы, создает благоприятные возможности для укладки цепей в правильные упорядоченные образования. Характерно, что из всех исследованных полимеров именно тетраметиленадипинатуретан обладает наиболее высоким удельным весом, что может служить указанием на более плотную упаковку его макромолекул.

Низкая скорость кристаллизации у политриметиленадипинатуретана и особенно у полииэтиленадипинатуретана объясняется, по-видимому, увеличением межцепного взаимодействия по мере возрастания доли полярных карбонильных групп на единицу цепи. Межмолекулярные силы закрепляют хаотическое расположение макромолекул, делают их менее подвижными, в результате процессы упорядочения затрудняются.

Выводы

1. Исследована зависимость между химической структурой уретановых полимеров и способностью их к кристаллизации.

2. Показано, что полимеры, синтезированные на основе эфирогликолей: ди-, три- и гексаэтиленадипинатуретаны, а также полимеры с боковыми группами: метоксиметил- и пропилэтиленадипинатуретаны, — являются аморфными полимерами.

Полимеры, полученные на основе гликолов полиметиленового ряда: этилен-, триметилен-, тетраметилен- и пентаметиленадипинатуретаны, представляют собой кристаллизующиеся полимеры.

3. Установлено, что наиболее высокой скоростью кристаллизации обладает тетраметиленадипинатуретан, затем следует пентаметиленадипинатуретан (2,2% в час) и далее идут триметилен- и этиленадипинатуретаны (соответственно 0,11 и 0,06% в час). Время полуperiода кристаллизации для последних трех соответственно равно 40, 1120 и 1060 мин., глубина кристаллизации 2,1; 1,7 и 1,0%.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука

Поступила в редакцию
13 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., 6, 329, 1964.
2. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физ., 26, 878, 1956.
3. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Тезисы IV науч.-техн. конф. по вопр. химии и технол. каучука и резины, Ярославль, 1962, стр. 14.

EFFECT OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF POLYESTERURETHANES ON
THEIR CRYSTALLIZATION CAPACITY

B. E. Myuller, N. P. Apukhtina, A. L. Klebanskii

S u m m a r y

It has been shown that polymers synthesized on the basis of the esterglycols of di-, tri-, and hexaethylenadipateurethanes, and also polymers with methoxymethyl and propylethyleneadipate urethanes are amorphous. Those obtained on the basis of glycols of the polymethylene series: ethylene-, trimethylene-, tetramethylene- and pentamethyleneadipate urethanes are able to crystalliz. According to their crystalliz ability the latter may be placed in the following order: tetramethylene > pentamethylene > trimethylene > ethyleneadipate urethanes. The rate, extent and half time of crystallization of these polymers have been determined.