

УДК 678.01:53+678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, А. И. Дёмина,
А. И. Широбокова*

Как известно, целый спектр свойств полимеров определяется их химическим строением и надмолекулярной структурой, образуемой макрочепями. Причем надмолекулярная структура оказывает существенное влияние как на физико-механические свойства полимеров, так и на химические превращения в процессе реакций деструкции, сплавления, введения функциональных групп [1]. В последнее время большое внимание уделяется изучению различных методов физико-химического и химического регулирования морфологических структур полимеров. Для целого класса высокомолекулярных соединений были найдены довольно интересные закономерности [1—5]. В то же время в литературе имеется очень мало работ по изучению кристаллизации полиуретанов в зависимости от их химического строения, хотя химия и технология этого класса полимеров развивается довольно быстро. Имеющиеся работы посвящены в основном изучению строения линейных полиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата и низкомолекулярных гликолов [6—10].

Химическое строение исследуемых полиуретанов. Нами изучалась способность к кристаллизации и типы образуемых морфологических структур полиуретанов на основе продуктов реакции диизоцианатов с низкомолекулярными гликолями и с полиоксиалкиленгликолями (простые полиэфиры). В качестве низкомолекулярных гликолов были взяты этиленгликоль (ЭГ), диэтленгликоль (ДЭГ), триэтленгликоль (ТЭГ), пентаэтленгликоль (ПЭГ). Из простых полиэфиров были взяты политетрагидрофuran с молекулярным весом 1000 и 2000 (ПФ 1000 и, соответственно, ПФ 2000), полиоксиэтиленгликоль с молекулярным весом 500 и 2000 (ПОЭГ 500 и, соответственно, ПОЭГ 2000), полиоксипропиленгликоль с молекулярным весом 2000 (ПОПГ) и сополимеры тетрагидрофурана (ТГФ) с окисью пропилена (ОП). Молекулярный вес сополимеров ~ 2000 .

Из диизоцианатов были взяты гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), дифенилметандиизоцианат (ДФМДИ), нафтилендиизоцианат (НДИ) и толуилидендиизоцианат (ТДИ) с различным соотношением 2,4- и 2,6-изомеров.

Исследуемые полимеры синтезировали двумя способами: конденсацией в расплаве и в растворителе [11, 12]. Перед синтезом исходные компоненты подвергали очистке. ДФМДИ и НДИ перекристаллизовывали для отделения димера. Этилен-, диэтлен- и триэтленгликоли подвергали дистилляции. После синтеза полимеры переосаждали водой из растворов в диметилформамиде и образцы сушили в вакуумном шкафу. Исключение составлял полиуретан на основе ДФМДИ и ПОЭГ 2000, который хорошо растворяется в воде. Поэтому растворитель в этом случае удаляли путем перегонки. Не переосаждали также нерастворимые спиртовые полиуретаны.

Методы исследования. Исследование способности полиуретанов к кристаллизации проводили рентгенографическим методом на установках УРС-50 ИМ и УРС-70 с СиК_α-излучением, отфильтрованным Ni-фильтром. Так как полиуретаны из дизоцианатов и простых полиэфиров с молекулярным весом 1000 и более кристаллизуются при температуре ниже 0°, то их исследовали при охлаждении. Охлаждение образцов до заданной температуры проводили как непосредственно в держателе гониометра путем обдувания регулируемой струей жидкого азота, так и в отдельной холодильной установке. Экспериментально было установлено, что оптимальная температура кристаллизации полиуретановых резин составляла —10—15°.

Изучение возникающих морфологических структур проводили под микроскопом МИН-8, оборудованным нагревательным столиком, и электронным микроскопом Elmi D2. Объекты для электронной микроскопии готовили следующим образом. Каплю 0,1%-ного раствора полимера в диметилформамиде (ДМФ) или смеси ДМФ с ацетоном (3:1) наносили на объектную сеточку с колоксилиновой подложкой, укрепленной углем. Испарение растворителя проводили в термостате при 60°. Объект затем оттеняли хромом.

Результаты исследований и их обсуждение

Полиуретаны на основе ГМДИ и ДФМДИ. Полимеры на основе ГМДИ очень легко кристаллизуются как из расплава, так и из раствора с довольно высокой степенью упорядочения [9]. Их даже трудно, как и полиэтилен, получить в переохлажденном, аморфном состоянии. Было обнаружено, что полимер на основе ГМДИ и ЭГ, полученный осаждением из раствора, дает кристаллическую модификацию, отличную от модификации, полученной путем медленного охлаждения расплава.

Полиуретан из ГМДИ и ДЭГ дает также различные модификации при кристаллизации его из раствора и из расплава. Но сравнение рентгенограмм данного полимера показало их некоторое сходство. Рентгенограммы полиуретанов на основе ГМДИ и ТЭГ, полученные при кристаллизации его из раствора и из расплава, совершенно аналогичны.

Полимеры из ДФМДИ и низкомолекулярных гликолов, судя по рентгенограммам, являются кристаллическими веществами. Была исследована их кристаллизация как из раствора, так и из расплава. Полиуретан на основе ЭГ в том и другом случае дает одну и ту же кристаллическую модификацию (рис. 1); полиуретаны на основе ДЭГ являются близкими по строению, на основе ТЭГ из раствора хорошо кристаллизуются, а из расплава дают только аморфный продукт.

Такое поведение полиуретанов на основе ГМДИ, ДФМДИ и гликолов можно объяснить следующим образом. Молекулы полиуретана из ДФМДИ и низкомолекулярных гликолов являются довольно жесткими, особенно на основе ЭГ. Поэтому гибкость макромолекул из ДФМДИ и ЭГ как в растворе, так и в расплаве будет низкой. Кристаллизация из раствора и из расплава приведет к возникновению одной и той же кристаллической модификации. По мере замены ЭГ на ди- и триэтиленгликоль жесткость цепей полимера уменьшается, но так как в растворе уретановые группы блокированы растворителем, гибкость макромолекулярных цепей в растворе и расплаве будет меняться в разной степени. Отсюда возможность различного механизма кристаллизации образцов, полученных из раствора и из расплава.

Полиуретаны на основе ГМДИ обладают значительно большей гибкостью по сравнению с полимерами из ДФМДИ, поэтому уретан из ГМДИ и ЭГ, как и уретаны на основе ДФМДИ с ДЭГ и ТЭГ, будет образовывать различные кристаллические модификации при кристаллизации из раствора и из расплава. При переходе к ДЭГ и особенно к ТЭГ гибкость полиуре-

тановых цепей на основе ГМДИ становится настолько высокой, что различия в строении кристаллической решетки, обусловленные величиной этой гибкости в растворе и расплаве, исчезают. Полимер из ГМДИ и ТЭГ образует одну и ту же модификацию при кристаллизации его как из раствора, так и из расплава.

Возникающие морфологические структуры, образуемые полиуретанами на основе ГМДИ и низкомолекулярных гликолей, рассмотрены в работе [13].

Исследование кристаллизации полиуретанов на основе ЭГ, ДЭГ, ТЭГ и ДФМДИ с помощью оптического и электронного микроскопов показало, что полимер из ЭГ образует большой спектр морфологических структур: сферолиты, дендриты и монокристаллы (рис. 2, 3). Полимер на основе ДЭГ образует в качестве надмолекулярной структуры сферолиты (рис. 4). Полимер же на основе ТЭГ не образует каких-либо четких морфологических форм.

Полиуретаны из ПЭГ, ПОЭГ 500 и ГМДИ или ДФМДИ, находящиеся при комнатной температуре в высокоэластическом или вязко-текучем состоянии, не кристаллизуются при понижении температуры вплоть до температуры стеклования.

Полимеры из ПФ 1000, ПФ 2000 и ПОЭГ 2000 — кристаллизующиеся вещества, причем вид их рентгенограмм почти полностью идентичен виду рентгенограмм исходных полизифиров (рис. 5, а, б).

Полиуретаны по своему строению напоминают сополимеры с регулярно чередующимися уретановыми и эфирными звеньями. Пока длина эфирного звена мала, макромолекулы образуют упорядоченные системы, построенные из пачек, в которых параллельно ориентированные цепи расположаются регулярно относительно друг друга, т. е. уретановые группы одной цепи взаимодействуют с уретановыми группами другой. При этом образуются прочные водородные связи [8]. Элементарная ячейка кристаллической решетки полиуретанов на основе низкомолекулярных диолов включает в себя как диизоцианатный, так и гликольный участок. Поэтому строение элементарной ячейки зависит от строения диизоцианата и гликоля. С увеличением длины эфирного звена увеличивается вероятность образования водородных связей между водородом уретановой группы и кислородом эфирной группы полизифирного звена [14]. Это приводит к образованию дефектов в кристаллической матрице и увеличению доли аморфной фазы. Действительно, при переходе от ди- к триэтиленгликолю кристалличность полиуретана уменьшается и в случае ПЭГ и ПОЭГ 500 полимер теряет способность кристаллизоваться. При дальнейшем росте полизифирного звена уретановые звенья начинают играть роль дефектных участков, которые затрудняют кристаллизацию, но не могут уже полностью аморфизовать полимер. В этом случае кристаллизация идет только по полизифирным звеньям цепей, и строение кристаллической решетки полиуретана становится достаточно близким к строению решетки полизифира.

Полиуретаны на основе ТДИ. Полиуретаны из ТДИ находят наиболее широкое применение в промышленности. Обычно используется смесь 2,4- и 2,6-изомеров ТДИ в соотношениях 80/20 и 65/35. При таких соотношениях изомеров ТДИ полиуретаны на основе низкомолекулярных диолов являются некристаллизующимися, аморфными веществами. Нами исследовались образцы из ЭГ и ТДИ с соотношением 2,4/2,6-изомеров 100/0, 80/20, 65/35, 40/60, 15/85 и 5/95.

Было найдено, что полимеры с содержанием 2,6-изомера в смеси ТДИ свыше 50 % дают кристаллизующиеся продукты. Причем степень кристалличности (СК) возрастает по мере увеличения содержания 2,6-изомера (рис. 6). Это можно объяснить более симметричным строением диизоцианатного звена у полимеров на основе 2,6-изомера по сравнению с 2,4-изомером. 2,6-ТДИ может быть в полимерной цепи только в двух, а 2,4-ТДИ — в восьми различных конфигурационных положениях.

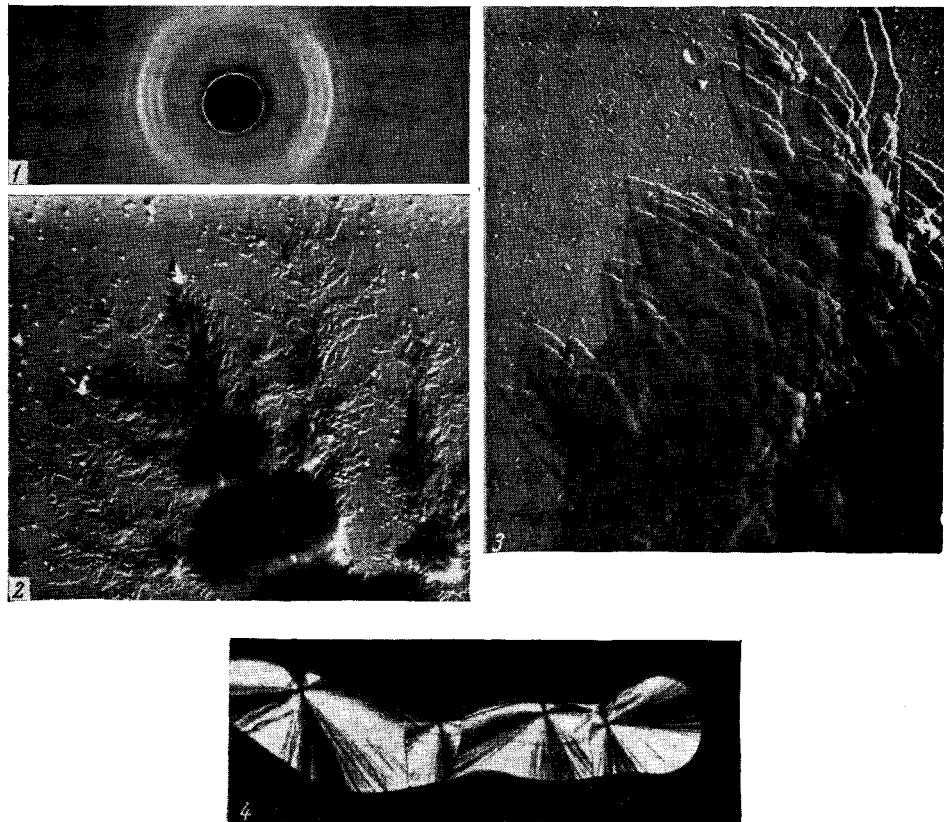


Рис. 1. Рентгенограмма полиуретана из ДФМДИ и ЭГ

Рис. 2. Электронная микрофотография полиуретана из ДФМДИ и ЭГ ($\times 4000$)

Рис. 3. Электронная микрофотография мезокристаллов полиуретана из ДФМДИ и ЭГ ($\times 16\,000$)

Рис. 4. Микрофотография полиуретана из ДФМДИ и ДЭГ ($\times 420$)

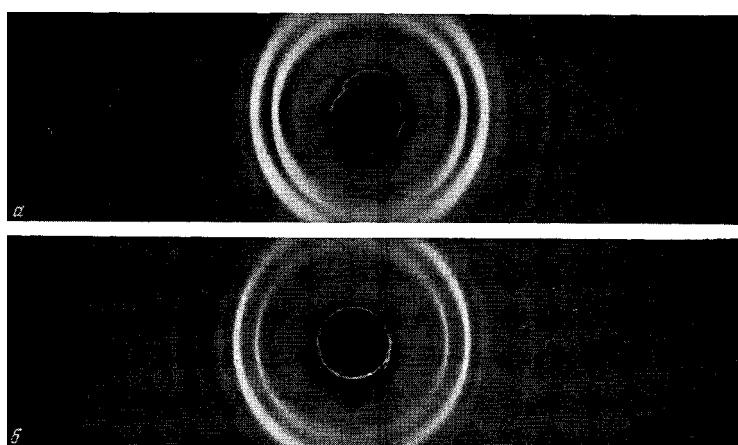
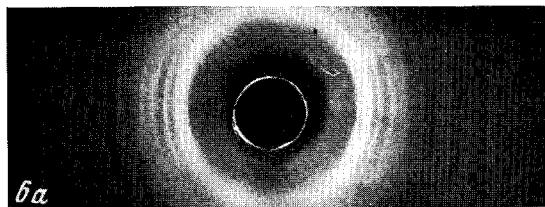
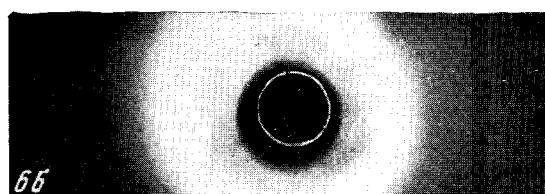


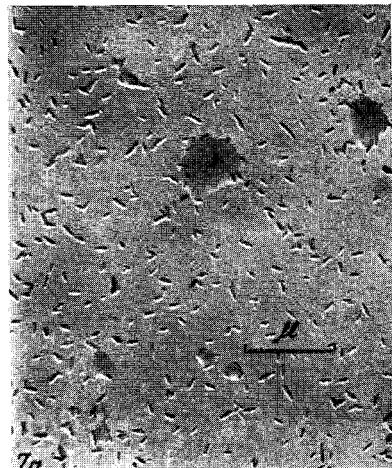
Рис. 5. Рентгенограммы: а — полиуретана на основе ДФМДИ и ПОЭГ ($\times 2000$); б — ПОЭГ ($\times 2000$)



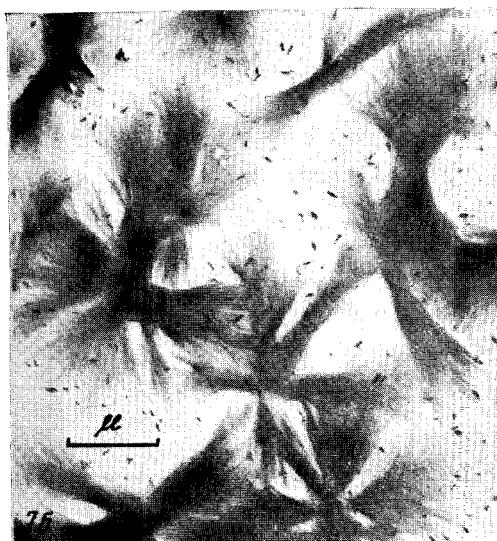
6а



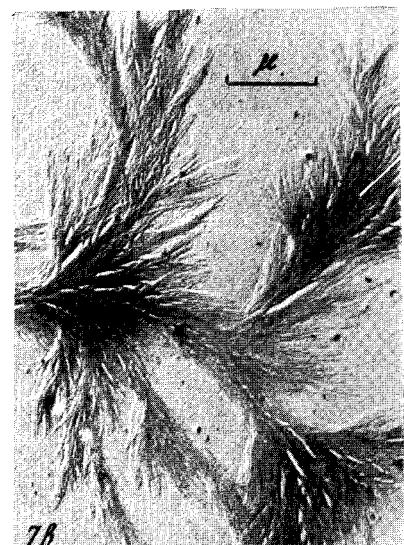
6б



7а



7б



7в

Рис. 6. Рентгенограммы полиуретанов из: а — 2,6-ТДИ и ЭГ, б — 2,4-ТДИ и ЭГ

Рис. 7. Электронные микрофотографии полиуретанов с различным соотношением изомеров 2,4 / 2,6 ТДИ и ЭГ: а — 65/35, б — 15/85, в — 5/95

Исследование кристаллизации под электронным микроскопом показало, что полимер на основе 2,4-ТДИ и ЭГ дает аморфную пленку. Увеличение содержания 2,6-ТДИ в смеси изомеров приводит к образованию более упорядоченных структур. Так, полиуретан с соотношением 2,4/2,6 изомеров ТДИ 80/20 и 65/35 образует глобулы и пачки аморфного строения. Полиуретан на основе 2,6-ТДИ, имея молекулы более регулярного строения, образует в качестве первичных структур пачки с трехмерной кристаллической упорядоченностью. Из пачек формируются сферолиты и дендриты. Если полиуретан 15/85 ТДИ и ЭГ при испарении разбавленных растворов образует сферолиты, то для полиуретана 5/95 ТДИ и ЭГ упорядочение идет дальше и наряду со сферолитами образуются дендриты, основой которых являются моноплоскости фибриллярного строения (рис. 7, а, б, в).

Из-за более низкой стереорегулярности цепей полиуретана на основе 2,6-ТДИ, по сравнению с ДФМДИ и ГМДИ, полимеры на основе 2,6-ТДИ с ДЭГ и ТЭГ не кристаллизуются, так как при переходе от ЭГ к ДЭГ и ТЭГ возникает возможность образования нерегулярных водородных связей между водородом изоцианатной группы и кислородом простой эфирной группы [14].

Сшитые полиуретаны. Был исследован ряд полиуретанов на основе ГМДИ, ДФМДИ, НДИ, 2,4- и 2,6-изомеров ТДИ с ПФ 2000. В качестве сшивающего агента использовали триметилолпропан. Все они показали хорошую способность к кристаллизации, в том числе и полимер на основе 2,4-изомера ТДИ, который не кристаллизовался в образцах с низкомолекулярными гликолями. Кристаллическая решетка названных выше полимеров имеет одно и то же строение, совпадающее со строением решетки чистого полиэфира. Это подтверждает отмеченный выше вывод, что кристаллизация полиуретанов на основе полиоксиалкиленгликолов идет в основном за счет полиэфирных звеньев.

Нарушая регулярность строения полиэфира, например, за счет сополимеризации ТГФ с окисью пропилена, можно изменить степень кристалличности синтезируемого полимера вплоть до получения полностью аморфного продукта.

Нами был исследован ряд полиуретанов на основе 65/35 ТДИ и сополимеров ТГФ с различным содержанием окиси пропилена, но с одной и той же степенью спшивки. Количество ОП в сополимере для различных образцов полиуретанов приведено ниже:

Образец, №	1	2	3	4	5	6
ПФ, %	100	90	88,4	87,4	86,0	0
ОП, %	0	90	11,6	12,6	14	100
СК, %	23	18	12	0	0	0

Условия кристаллизации: температура — 15°, время выдержки при данной температуре 4 суток.

Как видно, при определенной степени спшивки полиуретаны с содержанием ОП в сополимере до 12% кристаллизуются, свыше 12% — аморфные.

Природа дизоцианата, не влияя на строение кристаллической решетки в полиуретанах на основе полиэфиров, изменяет степень кристалличности и влияет на скорость образования кристаллических областей. Так, полиуретаны из сополимера с содержанием окиси пропилена 10%, но с разным соотношением 2,4- и 2,6-изомеров ТДИ, имея одинаковое строение кристаллической решетки, различаются по скорости кристаллизации и содержанию кристаллической фазы. Полимер с большим содержанием изомера 2,6-ТДИ кристаллизуется быстрее и имеет более высокую СК, как это видно из приведенных данных:

Образец, №	1	2	3
2,4-ТДИ, %	100	65	5
2,6-ТДИ, %	0	35	95
СК, %	12	15	20

Таким образом, в полиуретанах на основе полиэфиров степень кристалличности определяется как строением диизоцианата, так и полиэфира, а строение кристаллической решетки зависит в основном только от природы полиэфира.

Выводы

- Показано, что строение кристаллической решетки полиуретана на основе низкомолекулярных гликолей определяется как строением диизоцианата, так и гликоля.
- В случае полиоксиалкиленгликолей (мол. вес выше 1000) структура полиуретанов мало зависит от строения диизоцианата и определяется природой полиэфира. Глубина же кристаллизации в значительной степени зависит от строения диизоцианата.
- Показано, что способность к кристаллизации полиуретанов проходит через минимум по мере роста эфирной цепи. Это, по-видимому, определяется возможностью образования водородных связей между уретановыми группами и эфирным кислородом.
- Показано, что с ростом доли 2,6-ТДИ в смеси изомеров 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата способность к кристаллизации полиуретанов на его основе возрастает.

Научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
26 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

- В. А. Каргин, Н. А. Платэ, ЖВХО им. Менделеева, 9, 654, 1964.
- В. А. Каргин, В. А. Кабанов, там же, стр. 602.
- П. В. Козлов, там же, стр. 660.
- Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, там же, стр. 638.
- Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. С. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964.
- E. Jenckel, E. Klein, Kolloid-Z., 129, 19, 1952.
- J. Rohleder, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 41, 110, 1960.
- H. G. Kilian, Kolloid-Z., 176, 49, 1961.
- Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 6, 2189, 1964.
- Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., 6, 1330, 1964.
- Б. В. Коршак, Ю. А. Стрепихеев, А. Ф. Моисеев, Пласт. массы, 1961, № 6, 10.
- C. S. Marvel, J. N. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3207, 1956.
- О. Г. Тараканов, А. И. Демина, Высокомолек. соед., 7, 224, 1965.
- T. Tanaka, T. Jokojama, K. Kakii, Memoirs Faculty Engineering Kyushi University, 23, 113, 1963.

STUDY OF POLYURETHANES CRYSTALLIZATION

B. V. Vasil'ev, O. G. Tarakanov, A. I. Demina,
A. I. Shirobokova

Summary

It was studied crystallization ability and the types of morphological structures in dependance on the polyurethanes chemical composition. The polyurethanes crystalline lattice depends on the initial isocyanate and glycol structures. Increasing the polyester molecular weight up to 1000 the crystallization ability of polyurethanes drops. In case of polymers based on polyesters with molecular weight above 1000 polyurethane could crystallize. But in this case the crystalline lattice structure does not depend on the diisocyanate structure but only on the polyester. The crystallinity degree could be changed by irregularities introduction e. g. by copolymerization.