

УДК 678.01:53:678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов

Изучение теплоемкости трех линейных полиуретанов, полученных на основе гексаметилендиизоцианата и низкомолекулярных гликолей, проведенное в широком интервале температур, включающем области их плавления, позволило установить, что процессы образования и распада кристаллической структуры этого класса кристаллических полимеров обладают характерной особенностью. Эта особенность, обусловленная спецификой молекулярного строения линейных полиуретанов — наличием в их макромолекулах участков различной гибкости (уретановых и эфирных), состоит в том, что указанные участки способны при определенных условиях вести себя относительно независимо. Несомненный интерес представляет в связи с этим исследование кинетики образования кристаллической структуры этих полимеров.

В настоящей работе излагаются данные по кинетике кристаллизации линейных полиуретанов, полученных на основе гексаметилендиизоцианата и тетраметиленгликоля (ПУI), диэтиленгликоля (ПУII) и триэтиленгликоля (ПУIII).

Характеристики исследованных полиуретанов приведены в работах [1]. Методика исследования кинетики кристаллизации описана ранее [2]. При выполнении данной работы была проведена серия опытов по выяснению оптимальной формы и величины навесок образцов полиуретанов. Эти опыты показали, что наилучшие условия теплоотвода в калориметрических сосудах цилиндрической формы достигаются в том случае, когда образец представляет собой относительно тонкий слой, равномерно размещенный по периметру цилиндра. Величину навесок и соответственно толщину слоя определяли из оптимальных условий регистрации малых тепловых потоков. В данной работе применяли образцы с толщиной слоя 1,3 мм и высотой 15 мм. Такую форму образцов достигали путем применения калориметрического сосуда, представляющего собой систему «цилиндр в цилиндре». Вес образцов составлял около 0,3 г. Для регистрации температурных перепадов применяли фотокомпенсационный усилитель типа Ф-18 в комплекте с электронным потенциометром ЭПП09. В остальном порядок проведения эксперимента и обработки полученных данных соответствовал описанному ранее [2, 3].

Как показали опыты по исследованию влияния термообработки на теплоемкость линейных полиуретанов, ПУII и ПУIII закалкой удается получить полностью аморфизованные продукты, в связи с чем кинетику кристаллизации в этих случаях исследовали как из расплава полимера, так и в высокоэластическом состоянии. Перед кристаллизацией образцы выдерживали в течение 10 мин. при температурах: ПУI — 190°, ПУII — 150°, ПУIII — 140°, а затем либо кристаллизовали из расплава, либо подвергали закалке путем погружения в жидкий азот.

Обработка первичных экспериментальных данных проводилась в соответствии с уравнением Аврами.

Экспериментальные результаты

Кристаллизация из расплава. Изотермы кристаллизации представлены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, уравнением Аврами во всем интервале превращения и во всем исследованном интервале температур

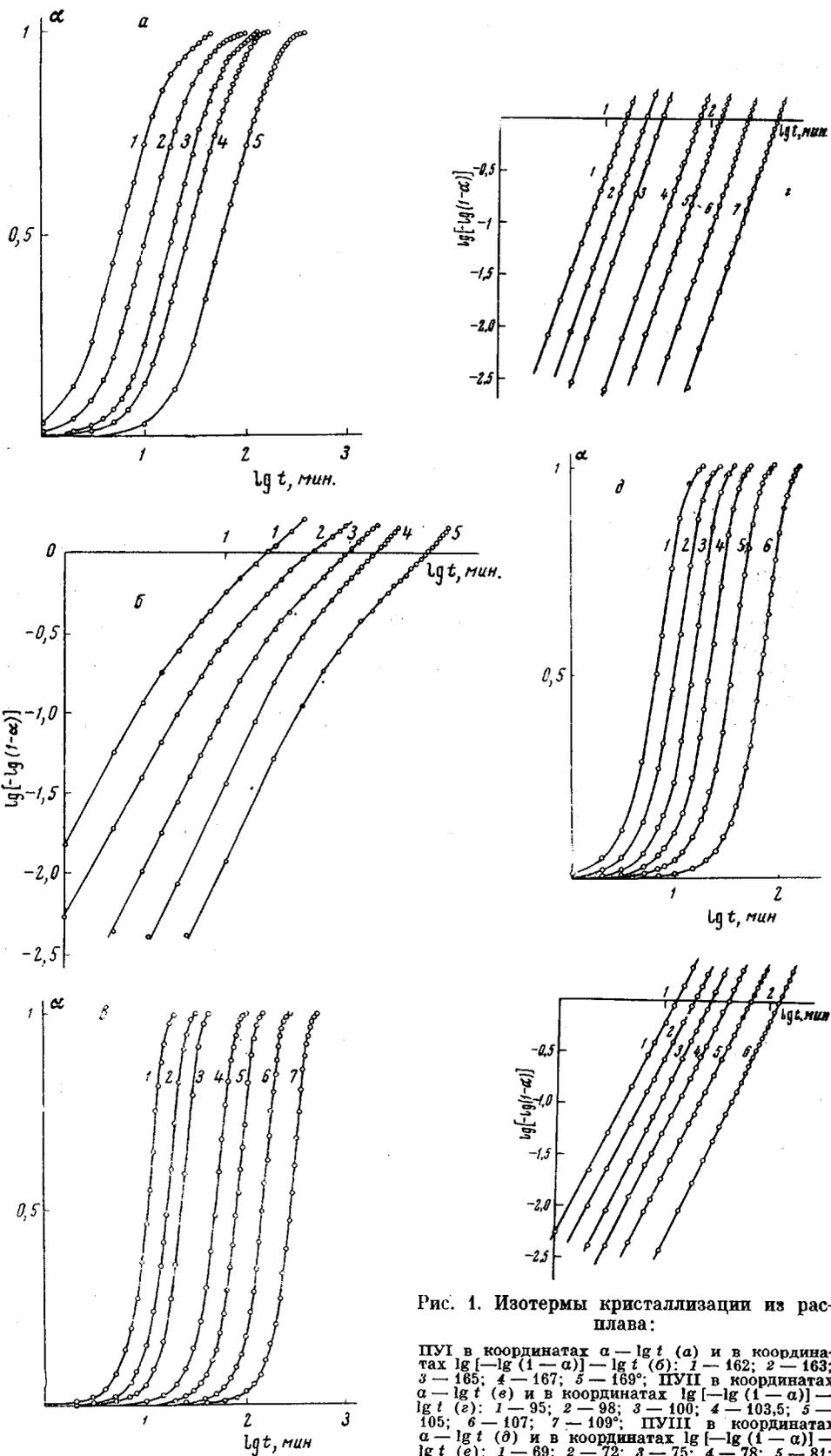


Рис. 1. Изотермы кристаллизации из расплава:

ПВБ I в координатах  $\alpha - \lg t$  (а) и в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$  (б): 1 — 162; 2 — 163; 3 — 165; 4 — 167; 5 — 169°; ПВБ II в координатах  $\alpha - \lg t$  (в) и в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$  (г): 1 — 95; 2 — 98; 3 — 100; 4 — 103,5; 5 — 105; 6 — 107; 7 — 109°; ПВБ III в координатах  $\alpha - \lg t$  (д) и в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$  (е): 1 — 69; 2 — 72; 3 — 75; 4 — 78; 5 — 81; 6 — 85°

описываются изотермы ПУII и ПУIII, в то время как кинетика кристаллизации ПУI подчиняется этому уравнению лишь в начальных стадиях до значений  $\alpha$  не выше 0,25. При дальнейшем развитии процесса у этого полиуретана наблюдаются систематические отклонения, причем такого

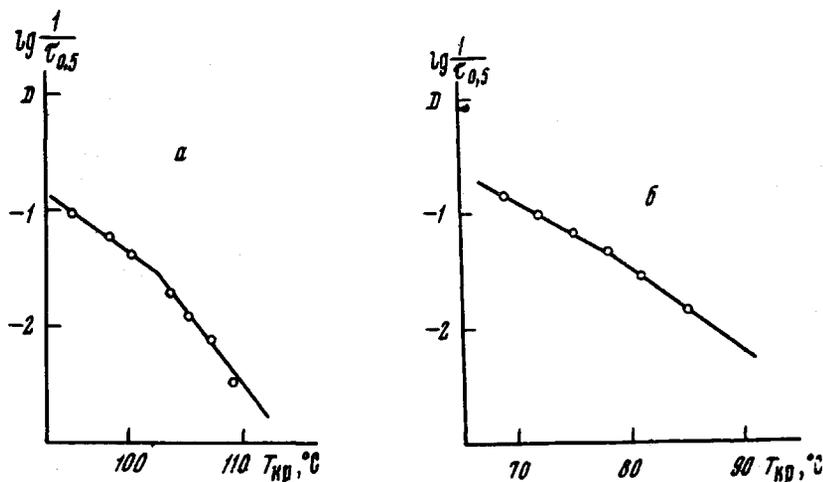


Рис. 2. Зависимость  $\lg 1/\tau_{0,5}$  от температуры кристаллизации: а — ПУII; б — ПУIII

вида, что действительные степени превращения меньше теоретических. При определении констант уравнения Аврами из данных для ПУI во внимание принимались лишь прямолинейные участки кривых (рис. 1, б). Тер-

Таблица 1

Значения констант  $n$  и  $k_0$  и полупериодов кристаллизации  $\tau_{0,5}$

Полиуретан	$T_{кр}, ^\circ C$	$(\frac{\Delta T}{T_{пл} - T_{кр}})^*$	$\lg k_0$	$n$	$\tau_{0,5}, \text{ мин}$
ПУI	162	21	-1,51	1,95	6,0
	163	20	-1,99	1,88	10,5
	165	18	-2,60	2,00	18,5
	167	16	-3,10	2,06	27,5
	169	14	-3,61	2,08	59,0
ПУII	95	38	-3,24	3,02	10,5
	98	35	-3,82	3,00	16,0
	100	33	-4,17	2,97	23,0
	103,5	29,5	-5,20	2,95	51,0
	105	28	-5,90	3,00	81,0
	107	26	-6,73	3,02	148,0
ПУIII	109	24	-7,54	3,00	288,0
	69	44	-1,86	2,02	7,0
	72	41	-2,13	1,97	10,5
	75	38	-2,51	2,00	15,5
	78	35	-2,84	2,00	22,5
	81	32	-3,33	2,04	36,0
	85	28	-3,79	1,99	71,0

\* Температура плавления ПУI — 183; ПУII — 133; ПУIII — 113°.

мокинетические кривые для ПУII и ПУIII обрабатывались также по методу точки перегиба [3]. Значения констант  $n$  и  $k_0$ , полученные по этому методу, практически совпадают с данными, полученными при двойном

логарифмировании. Значения констант, а также времена полупериодов кристаллизации  $\tau_{0,5}$  представлены в табл. 1.

На рис. 2 представлены зависимости  $\lg 1/\tau_{0,5}$  от температуры кристаллизации для ПУИ и ПУИИ. Данные для ПУИ не приведены из-за узости

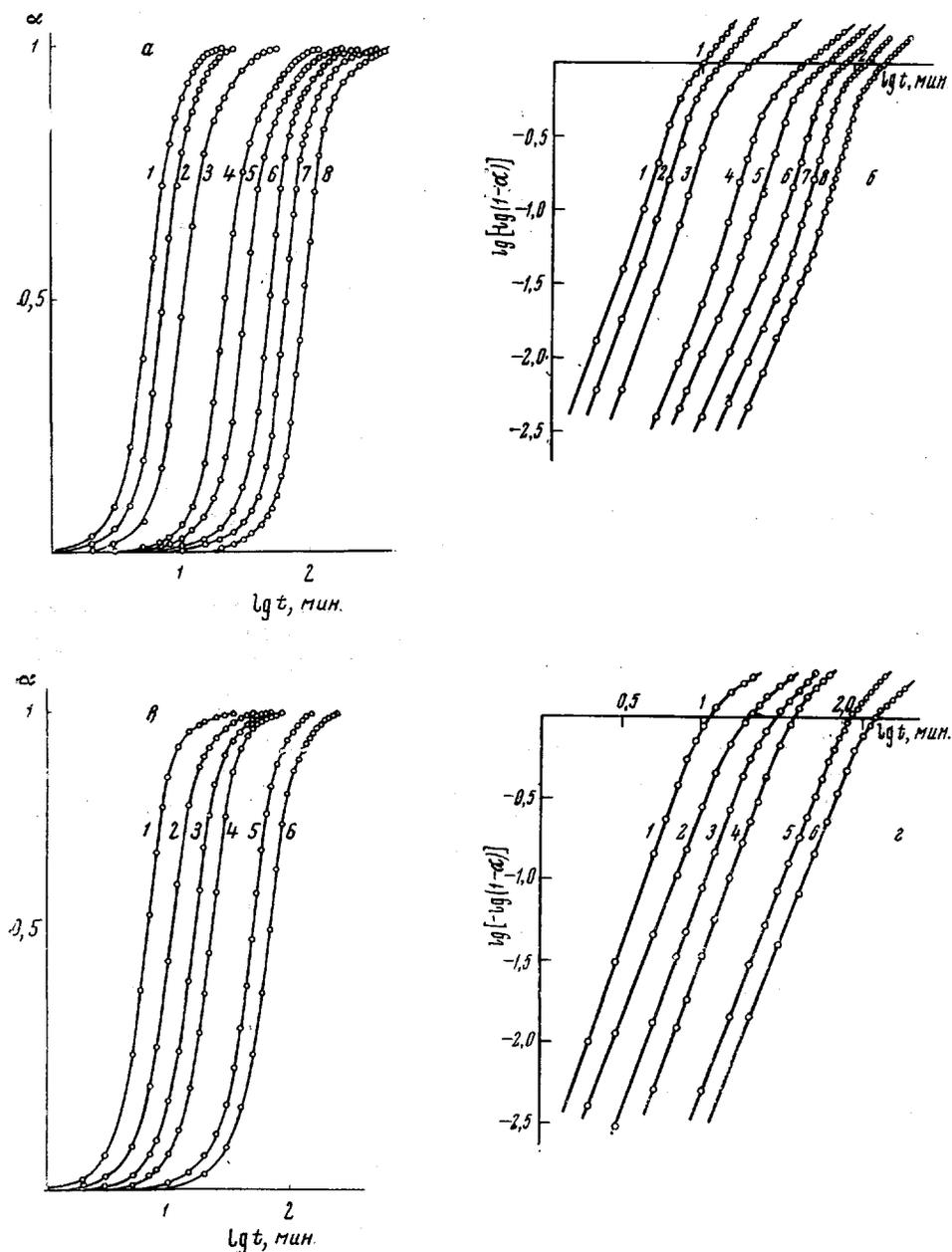


Рис. 3. Изотермы кристаллизации после закалки:

ПУИ в координатах  $\alpha - \lg t$  (а) и в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$  (б): 1 — 28,2; 2 — 27,2; 3 — 25,6; 4 — 22,3; 5 — 20,3; 6 — 17,8; 7 — 16,2; 8 — 14,2°; ПУИИ в координатах  $\alpha - \lg t$  (в) и в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$  (г): 1 — 26; 2 — 24,5; 3 — 22; 4 — 19; 5 — 16,1; 6 — 13,6°

температурного интервала, в котором была исследована кинетика его кристаллизации. Из рис. 2 видно, что эти зависимости представляются прямыми с изломами. Естественно, что аналогичный характер будут иметь и зависимости констант скорости в уравнении Аврами от температуры,

однако мы намеренно вводим в рассмотрение полупериоды кристаллизации с тем, чтобы провести сравнение с результатами по кристаллизации полимера в высокоэластическом состоянии, когда (как будет видно из дальнейшего) кинетика кристаллизации не описывается указанным уравнением.

**Кристаллизация полимера в высокоэластическом состоянии.** Данные кинетических исследований кристаллизации полимеров в высокоэластическом состоянии представлены на рис. 3. Как видно из этих результатов, ни в одном случае кинетика кристаллизации исследованных полиуретанов не подчиняется уравнению Аврами во всем интервале превращения. Значения констант  $n$  и  $k_0$  для соответствующих участков изотерм и полупериоды кристаллизации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения констант  $n$  и  $k_0$  и полупериодов кристаллизации  $\tau_{0,5}$

Полиуретан	$T_{кр}, ^\circ C$	$\frac{\Delta T}{(T_{кр} - T_c)} *$	$\lg k_0$	$n$	$\tau_{0,5}, \text{мин}$
ПУИ	28,2	24,2	-2,40	2,82	5,5
	27,2	23,2	-2,72	2,80	7,2
	25,6	21,6	-3,20	2,86	10
	22,3	18,3	-3,79	2,44	22
	20,3	16,3	-4,00	2,38	32,4
	17,8	13,8	-4,32	2,31	50
	16,2	12,2	-4,77	2,36	66
	14,2	10,2	-5,07	2,38	93
	ПУИИ	26	39	-2,49	2,85
24,5		37,5	-2,81	2,62	10
22		35	-3,48	2,78	16
19		32	-4,04	2,78	22
16,1		29,1	-4,61	2,64	49
13,6		26,6	-4,79	2,55	66

\*  $T_c$  ПУИ - 4; ПУИИ - -13°.

Интересна последовательность протекания кристаллизации ПУИ в высокоэластическом состоянии. На изотермах можно выделить три характерных участка (рис. 3, б). До значений  $\alpha \approx 0,05$  кинетика кристаллизации подчиняется уравнению Аврами с дробными значениями константы  $n$ , заключенными между 2 и 3 (табл. 2). Затем происходит ускорение кристаллизации, а после того, как степень завершенности теплового эффекта достигает значения примерно 0,7, наступает замедление кристаллизации, степень которого существенно зависит от температуры. Если при относительно высоких температурах, достаточно удаленных от температуры стеклования ( $T_c$ ), это замедление выражено не слишком резко, то по мере понижения температуры оно становится значительным. Таким образом, судя по изотермам, кристаллизация ПУИ в высокоэластическом состоянии протекает в три стадии, причем переход от одной стадии к другой происходит при вполне определенных значениях степени завершенности теплового эффекта, величина которых практически не зависит от температуры кристаллизации. Этот результат представлял интерес и потому был исследован более подробно методом двойной закалки, сущность которого состоит в следующем: образец, полученный закалкой расплава, кристаллизуется до определенного значения степени завершенности теплового эффекта, затем снова подвергается закалке, после чего опять кристаллизуется до полного завершения теплового эффекта.

На рис. 4 приведены термокинетические кривые кристаллизации, записанные при 20,3°. Кривая  $a$  соответствует процессу кристаллизации после

одинарной закалки, а последующие кривые — после двойной закалки. Значения  $\alpha_1$  указывают глубину протекания кристаллизации после первой закалки. Из рис. 4 видно, как сильно различаются между собой приведенные термокинетические кривые. Кроме того, на кривых *б* и *в* отчетливо видно, как на первый процесс накладывается второй, причем следует заметить, что значения  $\alpha_1$  в этих двух случаях соответствуют тем значениям степени завершенности теплового эффекта, при которых на изотермах наблюдается ускорение кристаллизации (рис. 3, б).

Графическую обработку первичных экспериментальных результатов по кинетике кристаллизации ПУИИ после двойной закалки можно было провести двумя путями: либо рассматривать кинетику кристаллизации после вторичной закалки как кинетику самостоятельного процесса, характеризующегося тепловым эффектом  $Q_2$ , либо кинетику суммарного тепловыделения с учетом теплового эффекта кристаллизации  $Q_1$  после первой закалки. Ниже будут приведены данные, полученные лишь по второму способу, как более наглядные. На рис. 5 представлены изотермы кристаллизации ПУИИ после первой закалки, а стрелками показаны места на ней, в которых кристаллизация была прервана второй закалкой.

Анализ изотерм кристаллизации ПУИИ из высокоэластического состояния показывает, что характер начальных и конечных стадий процесса у этого полиуретана практически одинаков с ПУИ, и изотермы их отличаются друг от друга лишь в той

части, где у ПУИИ наблюдается ускорение кристаллизации.

На рис. 6 показаны температурные зависимости величин  $\lg \frac{1}{\tau_{0,5}}$  для ПУИ и ПУИИ по данным исследования кристаллизации из высокоэластического состояния. Как и в случае кристаллизации из расплава эти зависимости также представляются прямыми с изломами. Любопытные соотношения получаются при анализе положений этих изломов на относительной температурной шкале. В табл. 3 представлены результаты этого анализа.

Из данных табл. 3 следует, что отношения  $T_{из} : T_{пл}$  близки для обоих полиуретанов. Кроме того, очень близки отношения  $T_{из} : T_{пл}$  и  $T_c : T_{из}$ . Это свидетельствует о том, что изменение характера температурной зависимости  $\lg 1/\tau_{0,5}$  происходит при одинаковых степенях пере-

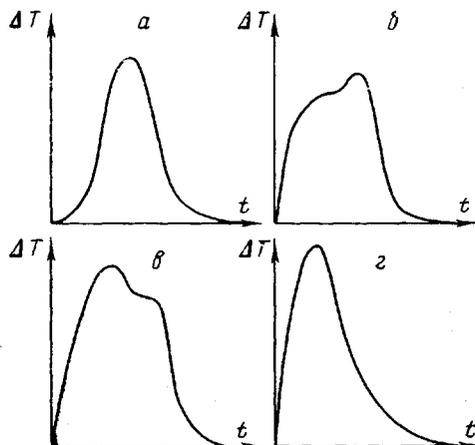


Рис. 4. Термокинетические кривые кристаллизации ПУИИ после двойной закалки;  $T_{кр} = 20,3^\circ$ , при  $\alpha_1$ , равной  $\alpha - 0$ ; б — 0,045; в — 0,05; г — 0,2

и  $T_c : T_{из}$ . Это свидетельствует о том, что изменение характера температурной зависимости  $\lg 1/\tau_{0,5}$  происходит при одинаковых степенях пере-

Таблица 3

Соотношения температур изломов на температурных зависимостях величин  $\lg 1/\tau_{0,5}$  и температур плавления и стеклования

Полиуретан	$T_{пл}, ^\circ\text{К}$	$T_c, ^\circ\text{К}$	$T_{из}, ^\circ\text{К}$		$T_{из} : T_{пл}$		$T_c : T_{из}$	
			расплав	высокоэластическое состояние	расплав	высокоэластическое состояние	расплав	высокоэластическое состояние
ПУИ	406	272	375	294	0,923	0,725	—	0,925
ПУИИ	386	260	351	290	0,910	0,758	—	0,897

охлаждения расплава по отношению к  $T_{пл}$  и перегрева по отношению  $T_c$ . Интересно также, что полупериоды кристаллизации при температурах изломов для ПУII равны 33 и 31 мин. для кристаллизации из расплава и из высокоэластического состояния соответственно. Для ПУIII эти величины составляют 25 и 39 мин.

Заметим, что подобный излом наблюдался и на кривой температурной зависимости скорости кристаллизации полипропилена [3],

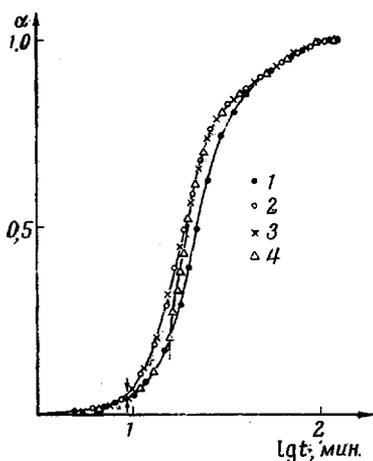


Рис. 5. Изотермы кристаллизации ПУII после двойной закалки при  $\alpha_1$ , равной: 0 (1); 0,045 (2); 0,05 (3)

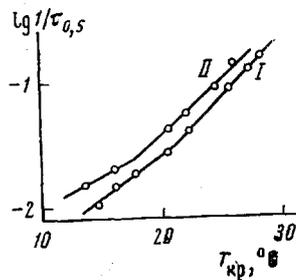


Рис. 6. Зависимость  $\lg 1/\tau_{0,5}$  от температуры кристаллизации после закалки: I — ПУII; II — ПУIII

причем значение  $T_{из} / T_{пл}$  так же было близко к 0,9, что наводит на мысль о возможности существования какой-то довольно общей закономерности. Эти соображения сейчас проверяются.

### Обсуждение результатов

Прежде всего рассмотрим значения константы  $n$  уравнения Аврами, получающиеся при кристаллизации полиуретанов. В тех областях процесса, где кристаллизация ПУI описывается уравнением Аврами, значение константы  $n$  близко к 2.

На примере полипропилена недавно было показано [3], что в отличие от дилатометрического метода исследования кинетики кристаллизации полимеров, при котором значение константы формы роста указывает на форму сферолитов [4], при калориметрическом методе значение константы  $n$  в уравнении Аврами указывает на форму отдельных кристаллитов. Кроме того, на основании экспериментальных результатов по исследованию процессов зародышеобразования при умеренных степенях переохлаждения расплава было высказано предположение, что в расплавах полимеров с относительно жесткими макромолекулами присутствует значительное количество ассоциатов, размеры которых сравнимы с размерами критических зародышей, в связи с чем рост первичных кристаллитов в таких полимерных системах может происходить на гетерогенных зародышах [5]. Такой подход позволил заключить, что кристаллиты в полипропилене и полипропиленоксиде являются плоскими [3, 5]. Этот вывод находится в полном соответствии с современными представлениями о пластинчатом характере кристаллов в полимерах [4, 6]. На основании полученных значений константы формы роста для ПУI можно заключить, что в начальных стадиях процесса кристаллизации у этого полиуретана происходит образование ламеллярных кристаллов. Этот вывод подтверждается электронно-микроскопическими [7] и рентгеновскими [8] исследованиями, из которых следует, что кристаллиты в 4,6-полиуретане действительно плоские.

Сравним теперь полученные нами результаты с данными о кинетике кристаллизации этого полиуретана, полученными примерно в том же ин-

тервале температур кристаллизации при помощи метода взвешивания, который является одним из способов наблюдения за кинетикой кристаллизации по изменению плотности образца в процессе кристаллизации [9]. Роледер и Стюарт нашли, что кинетика кристаллизации 4,6-полиуретана описывается уравнением Аврами также лишь частично, а в той области превращения, где справедливо это уравнение, значение константы  $n$  равно 2,3. Однако внимательное рассмотрение графических данных, приведенных в этой работе, заставляет усомниться в корректности этой величины. Из рис. 5 видно, что прямые, по которым определяется значение константы  $n$ , проведены в большинстве случаев таким образом, что отклонения от прямолинейности наступают при значениях степени превращения порядка 0,7—0,75, в то время как из этого же рисунка отчетливо видно, что отклонения начинаются значительно раньше. Если принять во внимание действительное начало отклонений, то значение  $n$  существенно увеличивается и приближается к трем. Это значение соответствует росту сферолитов, которые и наблюдались авторами при поляризационномикроскопическом исследовании, в то время как интерпретация значения  $n = 2,3$  слишком неопределенна. Что касается отклонений от уравнения Аврами, то они наблюдаются при очень малых степенях превращения, чтобы их можно было бы объяснить лишь наложением вторичной кристаллизации. В связи с этим заметим, что подобные отклонения, хотя и в меньшей степени, чем для данного полиуретана, имеют место и для ряда других полимеров, однако причины их пока еще не совсем ясны [4].

Очень хорошее соответствие эксперимента с теорией наблюдается для ПУИИ, причем и в этом случае во всем исследованном интервале температур кристаллизации значение константы  $n$  практически равно двум, и это дает основание полагать, что и у данного полиуретана при кристаллизации из расплава происходит рост пластинчатых кристаллов. В литературе не удалось найти данных по исследованию физической структуры этого полиуретана, из которых можно было бы получить независимое подтверждение установленного факта.

Как показывает рис. 1 и табл. 1, кинетика кристаллизации ПУИ также полностью и во всем температурном интервале кристаллизации подчиняется уравнению Аврами. Вообще говоря, это несколько неожиданно, поскольку исследования теплоемкости [1] свидетельствуют о том, что в области умеренных переохлаждений происходит лишь частичная кристаллизация с образованием псевдокристаллических структур. Это подтверждает также рентгенограмма образца, закристаллизованного в изотермических условиях при  $100^\circ$  (рис. 3, в [1]). Казалось бы, что при этом не выполняется одна из основных предпосылок теории Аврами: не происходит образования кристалла. Тем не менее опыт показывает, что уравнение действительно и в этом случае.

Интересен тот факт, что значение константы  $n$  при этом равно трем. Формальная интерпретация этого значения соответствует либо росту пластинчатых структурных элементов на гомогенных зародышах, либо объемных на гетерогенных. Опыты Керна с соотр. [10] показывают, что полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата и диэтиленгликоля обнаруживает четко выраженный большой период порядка  $70 \text{ \AA}$ . На основании этого авторы указанной работы приходят к выводу, что кристаллиты в этом полиуретане образованы макромолекулами со складчатой структурой. Этот результат дает основание считать, что значение  $n = 3$  соответствует образованию ламеллярных кристаллитов по механизму гомогенного зародышеобразования. Что касается предположения о наличии в расплавах полимеров ассоциатов с размерами, сравнимыми с размерами критических зародышей, то естественно, что действительная величина этих ассоциатов зависит от структуры макромолекул, их гибкости, температуры, до которой был доведен расплав перед кристаллизацией, и т. д. Поэтому, возможно, в данном случае при плавлении происходит более глубокий распад надмолекуляр-

ной организации и переход к наименее упорядоченному расплаву. Если же считать, что в расплаве ПУИІ при тех условиях, в которых проводился эксперимент, имелись готовые гетерогенные образования, то значение  $n=3$  соответствует росту трехмерных кристаллитов. Современное представление о структуре кристаллических полимеров заставляет считать этот случай менее вероятным. В литературе отсутствуют какие-либо данные по кинетике кристаллизации этого полиуретана.

При рассмотрении данных о кристаллизации из высокоэластического состояния сразу же бросается в глаза, что в этом случае экспериментальные результаты согласуются с существующей теорией значительно хуже, чем при кристаллизации из расплава. Если замедление кристаллизации у исследованных полиуретанов в конце процесса можно, по-видимому, связать с наличием в их макромолекулах участков с различной гибкостью, то объяснить появление существенного ускорения кристаллизации ПУИІ при степенях превращения порядка 5% на основании существующих представлений о зародышеобразовании и росте кристаллитов в полимерных системах чрезвычайно сложно.

Таким образом, анализ данных о кинетике кристаллизации полиуретанов с учетом данных по теплоемкости показывает, что наиболее «аномальными» свойствами по сравнению с другими полимерами и даже с остальными излученными полиуретанами обладает полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата и диэтиленгликоля. Причины этой аномалии, а также тонкие физические детали процессов образования и распада кристаллической структуры линейных полиуретанов могут быть установлены лишь в результате более детальных исследований с привлечением дополнительных методов характеристики полимеров.

#### Выводы

В широком интервале температур исследована кинетика кристаллизации линейных полиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата и трех низкомолекулярных гликолей: тетраметиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля. Обнаружены особенности их кристаллизации из расплава и в высокоэластическом состоянии. На основе анализа кинетических данных в соответствии с теорией Аврамы сделан вывод о ламеллярном характере кристаллитов, образующихся при кристаллизации из расплава.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
40 XII 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А10, 32, 1968; Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б10, № 5, 1968.
2. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
3. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 403, 1966.
4. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Наука», 1966; Цахман, Химия и технол. полимеров, 1966, № 5, 3.
5. Ю. К. Годовский, Диссертация, 1965; Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., А9, 863, 1967.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во Моск. гос. ун-та, 1960; А. Петерлин, Химия и технол. полимеров, 1966, № 10, 49.
7. R. Eppе, E. W. Fischer, H. A. Stuart, J. Polymer Sci., 34, 721, 1959.
8. H. G. Kilian, Kolloid-Z., 176, 49, 1961.
9. J. Rohleder, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 41, 110, 1960.
10. W. Kern, J. Davidovits, K. J. Rauterkus, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 43, 106, 1961.

#### KINETICS OF CRYSTALLIZATION OF LINEAR POLYURETHANES

*Yu. K. Godovskii, Yu. S. Lipator*

#### Summary

Kinetics of crystallization of linear polyurethanes based on hexamethylenediisocyanate and low molecular glycoles (tetramethyleneglycole, diethyleneglycole and triethyleneglycole) has been studied in wide temperature interval. Peculiarities of crystallization from melt and from elastic state have been revealed. Kinetic analysis in terms of Avrahmi's theory enables to conclude lamellar character of crystallites at crystallization from melt.