

ной структурой молекул (образцы 4—9), и достигает максимального значения для полимера с лестничной структурой молекул (образец 10). Необходимо также отметить, что сами величины d_1 весьма велики. Известно, что у большинства полимеров $d_1 \approx 4-5 \text{ \AA}$. Величина d_2 меняется мало, поскольку она связана, в основном, с внутрицепочечными межатомными расстояниями, которые примерно одинаковы у различных полимеров.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о наличии определенной взаимосвязи между величиной d_1 и химическим строением макромолекул. В аморфных полимерах с более сложными двухцепочечными макромолекулами величина d_1 возрастает и достигает значения 10—13 \AA .

Выводы

Получены рентгенограммы и дифрактограммы ряда кремнийорганических полимеров с Si—O и Si—N-скелетом молекул различного строения. Найдено, что среднее межцепочечное расстояние увеличивается по мере усложнения химической структуры макромолекул.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Н. Н. Макарова, Авт. свид. 178108, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 2, 95; К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Н. Н. Макарова, Пласт. массы, 1966, № 12, 49.
2. К. А. Андрианов, Г. Я. Румба, Высокомолек. соед., 4, 1060, 1962.
3. G. Damanschun, Plaste und Kautschuk, 10, 68, 1963.

УДК 678.01:53:678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов

В работе [1] было высказано предположение, что особенности процессов плавления и кристаллизации линейных полиуретанов обусловлены не столько наличием большого количества водородных связей, как это следовало из рентгеновских исследований [2, 3], сколько наличием в макромолекулах полиуретанов участков с различной гибкостью, способных кристаллизоваться раздельно. Настоящее сообщение является логическим продолжением исследований в этом направлении.

Объектом исследования служил линейный полиуретан, полученный на основе гексаметилендиизоцианата и триэтиленгликоля, следующего строения $[-\text{COONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOCO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-]_n$. Аппаратура, методика измерений и обработки экспериментальных данных, а также способы проведения различных термообработок объектов исследования не отличались от описанных ранее [1, 4].

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости C_p образца, полученного кристаллизацией из расплава, и закаленного образца. В области отрицательных температур ход теплоемкости линеен и практически полностью совпадает с ходом исследованных ранее типов полиуре-

танов. Затем на кривых теплоемкости наблюдаются подъемы, характерные для процессов перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В области температур 20—40° у закаленного образца наблюдается стремительное уменьшение теплоемкости, свидетельствующее о протекании в этой области кристаллизационных процессов. После 60° начинается плавление кристаллитов, причем как для закаленного образца, так и для

закристаллизованного из расплава ход теплоемкости в области плавления представляется двумя пиками. Количественные характеристики, соответствующие данным, представленным на рис. 1, приведены в табл. 1 (I — низкотемпературные пики, II — высокотемпературные).

Анализ значений тепловых эффектов плавления показывает, что суммарная теплота плавления закаленного образца на 1,7 кал/г больше, чем у полученного кристаллизацией из расплава. Это обусловлено тем, что у закаленного образца на процесс плавления в области температур 95° накладывается небольшой процесс кристаллизации, о чем свидетельствует более глубокое (по сравнению с образцом, закристаллизованным из расплава) падение теплоемкости после первого пика. Соотношение теплот кристаллизации и плавления закаленного образца также подтверждает этот вывод. Действительно, разность между теплотой

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_p :
1 — после кристаллизации из расплава; 2 — после закалки

кристаллизации и суммарной теплотой плавления закаленного образца составляет 1,4 кал/г. Таким образом, тепловые эффекты плавления закаленного образца заведомо повышенны, поскольку они рассчитаны по величине

Таблица 1
Теплоемкость температуры плавления и стеклования
(C_p , $T_{пл}$, T_c) и тепловые эффекты (Q)

C_p , кал/г·град; T , °C	T_c , °C	$T_{пл}^{**}$, °C	$Q_{пл}^*$, кал/г	$Q_{кр}$, кал/г
Кристаллизация из расплава				
$0,422 + 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot T$ (-50÷-20°)	-13	I-97 II-110	I-12,8 II-2,5	-
$0,308 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot T$ (0-60°)				
0,631 (120-135°)				
Закалка				
$0,422 + 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot T$ (-50÷-20°)	-13	I-95 II-113	I-13,5 II-3,5	15,6
0,624 (0-20°)				
0,628 (120-135°)				

* Теплоты плавления рассчитаны без учета степени кристалличности образцов. ** Указанные значения соответствуют максимумам на кривой теплоемкости.

ников, ограниченных значением теплоемкости 0,512 кал/г·град, в то время как действительное значение теплоемкости в этой области температур при отсутствии процесса кристаллизации должно составлять не менее 0,6 кал/г·град. С учетом этого обстоятельства можно считать, что суммарные тепловые эффекты плавления закаленного образца и образца, полученного кристаллизацией из расплава, одинаковы. Однако доля второй стадии в

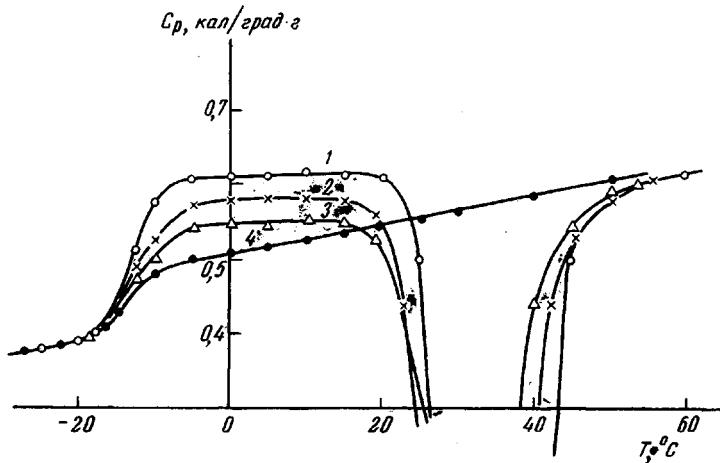


Рис. 2. Температурная зависимость C_p в области температур стеклования после двойной закалки при Q , равном:

1 — 0; 2 — 6,2; 3 — 10,3; 4 — 15,3

общем тепловом эффекте плавления несколько большая, о чем свидетельствует большее значение теплоемкости максимума второго пика по сравнению с образцом, полученным кристаллизацией из расплава, даже при наличии кристаллизационного эффекта. Точно определить это значение не представляется возможным.

Полученные данные полностью подтверждают предположение о раздельной кристаллизации уретановых и эфирных участков макромолекул линейных полиуретанов. Так же как и в случае полиуретана на основе диэтиленгликоля, ход теплоемкости в области плавления исследованного в этой работе полиуретана представляется двумя пиками, первый из которых соответствует плавлению кристаллитов, образованных уретановыми участками макромолекул, а второй — эфирными. Однако у полиуретана на основе триэтиленгликоля появляются при этом свои отличительные стороны. Это, прежде всего, значительно большая разница между температурами максимумов пиков на кривых плавления. Интересно также соотношение самих температур. У полиуретана на диэтиленгликоле при изменении режима термообработки образцов это соотношение оставалось постоянным. У полиуретана на триэтиленгликоле оно изменилось следующим образом: если температура первого пика для образца, полученного кристаллизацией из расплава, больше, чем у закаленного образца, то соотношение температур вторых пиков обратное. Наконец следует отметить, что при кристаллизации из расплава полиуретана на триэтиленгликоле в области температур 70—80° происходит кристаллизация одновременно и уретановых и эфирных участков, в то время как у полиуретана на диэтиленгликоле этого достичь не удавалось, и кристаллизация этих

Таблица 2
Значения T_c , C_p/T и ΔC_p

Степень завершенности теплового эффекта, кал/г	$T_c, ^\circ\text{C}$	$C_p/T \cdot 10^4, \text{кал}/\text{град}^2 \cdot \text{г}$	$\Delta C_p, \text{кал}/\text{град} \cdot \text{г}$
0	-13	7,3	0,215
6,2	-13	5,8	0,178
10,3	-13	4,9	0,153
15,3	-13	3,15	0,107

участков обычно протекала при различных температурах. Что касается закаленных образцов, то, судя по значению теплового эффекта кристаллизации, в области температур 20—40° происходит кристаллизация и уретановых и эфирных участков. В то же время наличие кристаллизационных процессов в области температур 95—98° указывает, по-видимому, на то, что при температурах 20—40° кристаллизация эфирных участков происходит не полностью.

На рис. 2 представлен температурный ход теплоемкости образцов, подвергнутых двойной закалке, как это описано в [1], на рис. 3 — температурная зависимость функции C_p/T в области температур стеклования. В табл. 2 приведены основные количественные данные, характеризующие процесс стеклования полиуретана на триэтиленгликоле.

В соответствии с теорией Вундерлихса [5] было рассчитано изменение теплоемкости при стекловании на моль звеньев полиуретана, полученного из триэтиленгликоля аналогично тому, как это было сделано в [1]. В данном случае это изменение составляет $\Delta C_p' = 3,42 \text{ кал}/\text{град} \cdot \text{моль}$.

Здесь уместно заметить, что у образца полиуретана, полученного из триэтиленгликоля, закристаллизованного из расплава, на кривой теплоемкости наблюдается лишь один подъем в области температур стеклования, в отличие от аналогичного образца, полученного из диэтиленгликоля, у которого при температуре 30—45° наблюдался второй подъем. Этот факт пока не имеет удовлетворительного объяснения. Совокупность изложенных выше данных полностью подтверждает высказанное ранее предположение [1] о том, что особенности процессов образования и распада кристаллической структуры линейных полиуретанов, полученных из низкомолекулярных гликолов, обусловлены наличием в их макромолекулах групп с различной гибкостью, способных кристаллизоваться раздельно.

Выходы

1. В температурном интервале от —50 до 230° исследована температурная зависимость теплоемкости C_p линейного полиуретана на основе гексаметилендиизоцианата и триэтиленгликоля и определены температурные интервалы и тепловые эффекты переходов.

2. Исследование процессов плавления и кристаллизации полностью подтвердило высказанное ранее предположение о раздельной кристаллизации уретановых и эфирных групп линейных полиуретанов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
27 X 66

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A10, 32, 1968.
- H. G. Kilian, Kolloid-Z., 176, 49, 1961.
- Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 6, 2189, 2193, 1964.
- Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
- B. Wunderlich, J. Chem. Phys., 64, 1052, 1960.