

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХІІІ

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 1

УДК 678.664:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЛИНЕЙНОМ ПОЛИУРЕТАНЕ

В. И. Павлов, Ю. С. Липатов

Проведенные в последние годы исследования показали, что на механические свойства кристаллических полимеров оказывает существенное влияние их надмолекулярная организация [1—4]. В то же время было установлено, что образующиеся при кристаллизации надмолекулярные структуры (их морфология, тонкая структура, размеры тех или иных структурных элементов) в значительной степени зависят от условий формирования тела [4—8]. Поэтому немаловажное значение для исследования возможностей регулирования надмолекулярных структур, а следовательно, и механических свойств полиуретанов имеет изучение влияния термической предыстории расплава и температурно-временных факторов процесса кристаллизации на процесс структурообразования в полимерном теле. Эта задача имеет большое значение как для разработки теоретических основ и рациональных технологических режимов переработки полимеров в изделия, так и для понимания механического поведения последних в различных условиях эксплуатации.

В связи с этим нами было предпринято исследование влияния температуры и времени перегрева полимера выше температуры плавления, а также времени кристаллизации на размер образующихся сферолитов в линейном кристаллизующемся полиуретане, который, как было показано ранее [4, 9—11], оказывает существенное влияние на механическое поведение полимерного тела.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был взят линейный полиуретан на основе диэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата с логарифмической вязкостью $\eta = 0,81$, измеренной в 0,5%-ном растворе в метакрезоле, и температурой плавления 126°.

Используемые для синтеза исходные продукты (гексаметилендиизоцианат и диэтиленгликоль) предварительно перегоняли в вакууме и идентифицировали по значениям показателя преломления. Полученный блочный полимер переосаждали из диметилформамида ацетоном и промывали серным эфиrom до полного удаления растворителя. Полученный порошок высушивали в вакууме до постоянного веса.

Образцы готовили между покровными стеклами. Навеску переосажденного полимера в виде порошка помещали между покровными стеклами и ограничительным кольцом из фольги, фиксирующим толщину образцов, равную 200 мк. Затем расплавляли полимер между плоскими полуформами с электрическими нагревателями, варьируя для различных образцов температуру ($T_{пл}$) и продолжительности перегрева ($t_{пл}$) выше температуры плавления в широких пределах. После этого образцы быстро (в течение 1 сек) переносили в термостатированную камеру (точность термостатирования $\pm 0,5^\circ$), где производили изотермическую кристаллизацию полимера при 90°. Время кристаллизации для различных образцов изменяли от 1 до 30 мин. Образовавшуюся в результате кристаллизации надмолекулярную структуру пленки фиксировали быстрым охлаждением в холодной воде.

Исследование надмолекулярной структуры в приготовленных таким образом пленках проводили методом светорассеяния под малыми углами [12—15] на изгото-

ленной нами установке, в которой в качестве источника света был использован оптический квантовый генератор ОКГ-11 непрерывного когерентного излучения в видимой части спектра ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Регистрацию картин рассеяния осуществляли при помощи фотоаппарата «Зенит-3М». Размеры сферолитов рассчитывали по положению максимума интенсивности на H_v -дифрактограммах по уравнению [12, 13]

$$R_{\text{сф}} = \frac{\lambda}{\pi \sin(\theta_{\text{макс}}/2)},$$

где $R_{\text{сф}}$ — радиус сферолитов, λ — длина волны света, $\theta_{\text{макс}}$ — угол рассеяния, соответствующий положению максимума интенсивности на сферолитных рефлексах H_v -дифрактограмм. Положение максимума интенсивности рефлексов определяли при помощи электронного фотометра, изготовленного на базе фотоумножителя ФЭУ-22.

Результаты и их обсуждение

Для изучения связи между размером образующихся сферолитов и условиями кристаллизации было проведено исследование влияния продолжительности кристаллизации в изотермических условиях (90°) для образцов с различной температурой ($T_{\text{пл}}$) и временем перегрева 10 мин на радиус сферолитов, определенный по H_v -дифрактограммам.

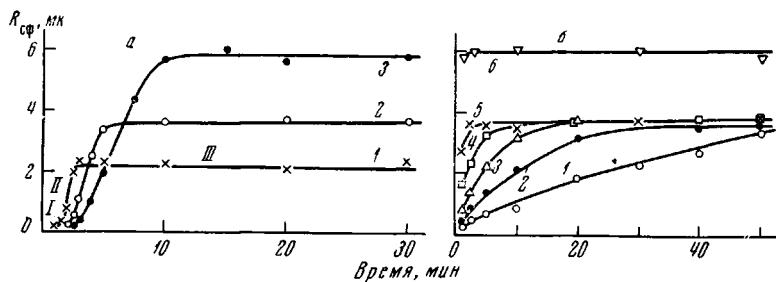


Рис. 1. Зависимость радиуса сферолита $R_{\text{сф}}$ от продолжительности кристаллизации $\tau_{\text{кр}}$ (а) и плавления $\tau_{\text{пл}}$ (б) полиуретана
а — при $\tau_{\text{пл}} = 10$ мин. и $T_{\text{пл}}$: 1 — 140; 2 — 160 и 3 — 180°; б — при $T_{\text{пл}}$:
1 — 130; 2 — 140; 3 — 150; 4 — 160; 5 — 170 и 6 — 180°

Результаты эксперимента для образцов с $T_{\text{пл}}$ 140, 160 и 180° приведены на рис. 1, а. Из рисунка видно, что все три кривые имеют одинаковый характер и на них можно выделить три участка. С увеличением продолжительности кристаллизации размер сферолитов растет сначала медленно с увеличивающейся скоростью (первый участок), затем с постоянной скоростью (второй участок), а через определенное время кристаллизации рост сферолитов прекращается, и размер сферолитов перестает зависеть от времени кристаллизации (третий участок). При этом рост сферолитов начинается тем позже, чем температура перегрева полимера выше точки плавления. Это можно объяснить различной разностью температур между температурой расплава и температурой кристаллизации, а следовательно, и различным временем, за которое расплав достигнет температуры начала кристаллизации. Этот период можно назвать индукционным. За время этого периода происходит образование определенного числа зародышей кристаллизации, число которых по современным представлениям тем больше, чем большее скорость охлаждения и чем меньше температура и продолжительность плавления. Далее с увеличением продолжительности кристаллизации $\tau_{\text{кр}}$ происходит постепенное охлаждение образца до выбранной температуры кристаллизации и соответствующее этому процессу постепенное увеличение скорости роста сферолита на первом участке кривой. Дальнейшее увеличение продолжительности кристаллизации (второй участок) приводит к росту сферолитов с постоянной скоростью до соприкосновения друг с другом. Рост сферолитов по размерам завершается для образцов, полученных при $T_{\text{пл}}$ 140, 160 и 180° соответственно за 2,5; 5 и

10 мин. Третий горизонтальный участок кривой показывает, что независимо от температуры расплава увеличение радиуса сферолитов при увеличении $\tau_{\text{пп}}$ больше не происходит.

Из сравнения вторых (линейных) участков этих трех кривых можно заметить, что их наклон несколько уменьшается с повышением температуры расплава. Рассчитанные из этого графика линейные скорости роста сферолитов оказались равными 2,10; 1,40 и 1,0 $\mu\text{м}/\text{мин}$ для температур расплава 140, 160 и 180° соответственно. Таким образом, при повышении температуры расплава от 140 до 180° линейная скорость роста сферолитов уменьшается более чем в 2 раза, т. е. линейная скорость роста сферолитов заметно зависит от термической предыстории расплава полиуретана.

Обнаружение этой зависимости противоречит известным данным [16], согласно которым линейная скорость роста сферолитов зависит только от температуры кристаллизации, однако подтверждает результаты работы [17]. По-видимому, полученный результат может быть связан с существованием в расплаве полимера сравнительно длительное время остатков кристаллической фазы, играющих роль гетерогенных зародышей при охлаждении, и различной степени перемешивания расплава при различных температурах перегрева расплава выше точки плавления. Известно [18], что при сферолитной кристаллизации полимеров по диффузионному механизму происходит самоизвольное вытеснение всех примесей, нерегулярных и низкомолекулярных фракций полимера на границу сферолита. Следствием этого является уменьшение плотности сферолитов от центра к периферии, обнаруженное сорбционным методом [19]. При этом для присоединения очередных макромолекул к растущим граням кристаллов им необходимо продиффундировать через этот примесный слой. Скоростью этой диффузии определяется скорость роста сферолита. Зависимость скорости роста сферолитов от температуры расплава объясняется, очевидно, тем, что с ее повышением увеличивается скорость обратного процесса — диффузии примесных молекул в ту часть полимера, которая перешла в расплав. Это приводит к лучшему перемешиванию и лучшей гомогенности расплава при более высоких температурах расплава. При охлаждении расплава скорость диффузии цепей к зародышу сферолита, а следовательно, и скорость роста сферолитов будут меньше, поскольку вновь должен произойти процесс примесного фракционирования. Низкие температуры расплава при данном времени перегрева должны оставить определенное количество кристаллических зародышей, перемешивание расплава вокруг сферолита будет неоднородным, так как примесные молекулы не успеют равномерно распределиться в расплавившейся части сферолита. Поэтому кристаллизация и рост сферолитов пройдет легче и с большей скоростью (будет меньшее сопротивление примесной оболочки).

Как видно из рис. 1, а, температура расплава оказывает влияние не только на скорость роста сферолитов, но и на размер образующихся сферолитов. Так, при увеличении температуры расплава от 140 до 180° при $\tau_{\text{пп}} = 10$ мин. размер образующихся сферолитов увеличился ~ в 2,5 раза. По-видимому, это вызвано различной глубиной плавления, приводящей к существованию в расплаве определенного количества нерасплавившихся сферолитов, либо кристалликов, количества и размер которых должен зависеть от температуры и времени плавления.

В связи с этим для более детального изучения термической предыстории расплава было проведено исследование влияния температуры и времени проплавления полиуретана на размер образующихся сферолитов.

Результат этого исследования представлен на рис. 1, б, где приведены зависимости радиуса сферолита $R_{\text{сф}}$ от продолжительности плавления $\tau_{\text{пп}}$ для разных температур плавления (от 130 до 180°).

Из рисунка видно, что в области температур от 130 до 170° с повышением времени проплавления полимера постепенно увеличивается радиус

образующихся при кристаллизации сферолитов. При этом увеличение размера сферолитов прекращается при определенной продолжительности проплавления, которое зависит от температуры расплава. Так, для температуры расплава 130° кривая этой зависимости не выходит на насыщение даже за $\tau_{\text{пл}} = 50$ мин. Это свидетельствует о том, что даже проплавление полимера при большем времени не приводит к полному уничтожению гетерогенных зародышей при 130° . С повышением температуры расплава плавление кристаллической фазы и уничтожение зародышей происходит быстрее. При 170° , как видно из кривой 5 на рис. 1, б, полное отсутствие гетерогенных зародышей наблюдается уже через 2,5 мин., после чего повышение $\tau_{\text{пл}}$ уже не приводит к увеличению размера сферолитов. Интересно отметить, что с увеличением продолжительности плавления кривые роста размера сферолитов, образующихся при кристаллизации, для всех температур расплава до 170° стремятся к одному пределу, соответствующему радиусу сферолитов $3,5-3,8 \text{ мк}$. Поэтому, казалось бы, что при отсутствии в расплаве остатков кристаллической фазы увеличение температуры расплава выше 170° не должно приводить к изменению размеров сферолитов, образующихся при формировании твердой пленки.

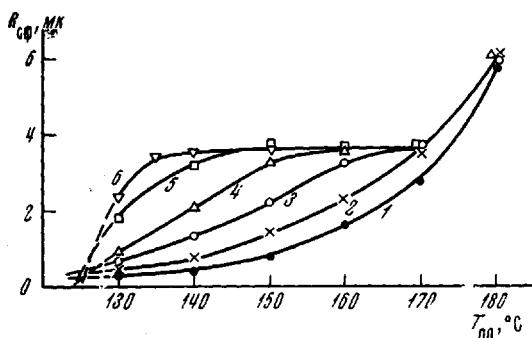


Рис. 2. Влияние температуры перегрева $T_{\text{пл}}$ на радиус образующихся при кристаллизации сферолитов в пленках полиуретана при $\tau_{\text{пл}}:$

1 — 1; 2 — 2,5; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 20 и 6 — 30 мин.

ящихся при формировании твердой пленки, очевидно, вплоть до температуры деструкции*. Однако при увеличении $T_{\text{пл}}$ до 180° (кривая 6) снова наблюдается резкое увеличение размера сферолитов (в $\sim 1,5$ раза). При условии полного расплавления кристаллической фазы и отсутствия в расплаве гетерогенных зародышей этот эффект может быть связан с существованием в расплаве до некоторой температуры (в нашем случае $170-180^\circ$) каких-то заготовок флуктуационного характера с большим временем жизни. При достижении этой температуры энергия теплового движения становится достаточной для разрушения этих заготовок, в результате чего гомогенность расплава достигает предела. При охлаждении такого расплава образуется меньшее количество зародышей кристаллизации, что приводит к образованию больших по размерам сферолитов.

Этот эффект увеличения размера сферолитов в области температур $170-180^\circ$ хорошо виден из рис. 2. Следует обратить внимание на плато, наблюдающееся на кривой этой зависимости при большей продолжительности проплавления. Оно показывает, что размер образующихся в результате формования сферолитов не зависит ни от времени, ни от температуры проплавления, т. е. не зависит от термической предыстории расплава. Этот результат, очевидно, должен представлять интерес с точки зрения технологии переработки, так как он обнаруживает сравнительно широкую область температурно-временных параметров процесса переработки, в которой всегда будут получаться одинаковые по размерам сферолитные структуры, а следовательно, и механические свойства полимерного тела, которые зависят от размера сферолитов [4,9—11].

Далее, если проэкстраполировать кривые зависимости $R_{\text{сф}}$ от температуры расплава для различной продолжительности плавления в область

* Температура деструкции полиуретана на основе диэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата по данным дифференциального-термического анализа составляет $190-193^\circ$.

более низких температур, то, как видно из рис. 2, эти кривые пересекаются в области, соответствующей температуре плавления исследованного полиуретана и размеру сферолитов $\sim 0,2\text{--}0,4 \mu$, что соответствует по порядку размеру частиц исходного порошкообразного полиуретана.

Таким образом, проведенное исследование процесса структурообразования в линейном полиуретане показало, что термическая предыстория расплава оказывает существенное влияние как на кинетику роста сферолитов, так и на размер образующихся сферолитов. Последние увеличиваются с повышением температуры расплава и времени плавления. Однако механизм проявления этого эффекта различный. Если продолжительность плавления оказывает влияние только на глубину плавления кристаллической фазы и определяет количество и размеры нерасплавленных кристалликов, являющихся при охлаждении центрами кристаллизации, а следовательно, и размер сферолитов, то температура расплава ускоряет процесс плавления не только кристаллической фазы, но и разрушает при определенных значениях заготовки флуктуационного характера с большим временем жизни, которые, очевидно, существуют в расплавах полимеров независимо от продолжительности плавления полимера. Такой температурой в нашем случае является температура выше 170° . Выше этой температуры расплав является бесструктурным и достигается предельно возможная его однородность.

На основании изложенного можно заключить, что расплав полимера имеет глубоко структурированный характер, включающий, по крайней мере, две ступени организации, которые могут сосуществовать: надмолекулярную (остатки нерасплавившейся кристаллической фазы), размеры и количество структурных элементов которой зависят от температуры и времени плавления, и молекулярную (ассоциаты флуктуационного характера с большим временем существования), наличие которой зависит только от температуры расплава.

Авторы выражают благодарность В. Г. Баранову за методическую помощь при проведении этой работы.

Выводы

1. Проведено исследование процесса сферолитного структурообразования в связи с термической предысторией расплава и условиями кристаллизации линейного полиуретана на основе диэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата.

2. Показано, что с увеличением температуры расплава и длительности плавления полимера размер образующихся при кристаллизации сферолитов увеличивается, а линейная скорость их роста снижается.

3. Влияние термической предыстории на размер и скорость роста образующихся сферолитов связано с сосуществованием в расплаве двух ступеней структурного порядка: надмолекулярной, в виде остатков нерасплавившейся кристаллической фазы, и молекулярной, в виде ассоциатов флуктуационного характера с температурой распада выше 170° .

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
19 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5; 1966, № 5, 643.
3. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
4. В. И. Павлов, Диссертация, 1966.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, 142, 627, 844, 1962.

6. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Докл. АН СССР, **139**, 874, 1961; **146**, 1337, 1962.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., **6**, 165, 1272, 1964.
8. Ю. В. Пасечник, В. А. Кузьмина, Ю. П. Егоров, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1969.
9. Г. Л. Слонимский, В. И. Павлов, Высокомолек. соед., **7**, 1279, 1965.
10. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., **A9**, 365, 1967.
11. В. И. Павлов, Физико-химич. механика полимеров, **4**, 598, 1968.
12. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., **31**, 1873, 1960.
13. Р. Стейн, Оптические методы исследования полимеров, Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 131.
14. В. Г. Барапов, Высокомолек. соед., **8**, 2117, 1966.
15. С. Я. Френкель, В. Г. Барапов, Т. И. Волков, J. Polymer Sci., **C16**, 1655, 1967.
16. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
17. Л. П. Василевская, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., **7**, 2178, 1965.
18. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., **35**, 1270, 1286, 1964.
19. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B9**, 665, 1967.

**EFFECT OF THERMAL PRETREATMENT
AND CRYSTALLIZATION CONDITIONS ON STRUCTURE
FORMATION IN LINEAR POLYURETHANE**

V. I. Pavlov, Yu. S. Lipatov

Summary

Spherulites rising in linear polyurethane on the basis of diethyleneglycole and hexamethylenediisocyanate has been studied in connection with the melt prior treatment and crystallization conditions. The observed effects on the size and the growth rate of spherulites are related to coexistence of two steps of structural order in the melt such as remains of unmelted crystalline phase and of molecular associations of fluctuation character with degradation temperature above 170° C.
