

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

## СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 6

УДК 541.64:536.6

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ  
С РАЗЛИЧНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ УРЕТАНОВЫХ ГРУПП**

**Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик,  
В. Н. Привалко**

Как было показано в [1], нерегулярное чередование уретановых групп в цепи полиуретанов (ПУ) отражается на физико-механических свойствах материалов на их основе. Представляло интерес исследование особенностей фазовых превращений и стеклования аналогичных ПУ.

В работе приведены результаты калориметрических исследований ПУ на основе гексаметилендиизоцианата и триэтиленгликоля (ТЭГ) (ПУ-1),

Таблица 1

## Состав гликоловой компоненты ПУ

Образцы ПУ	$[\eta]$ в диметилформамиде, 20°	Содержание гликолов в смеси, вес. %				
		ЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ТТЭГ	ГЭГ
ПУ-І	0,55	—	—	100,0	—	—
ПУ-ІІ	0,40	2,0	10,0	70,0	6,0	12,0
ПУ-ІІІ	0,42	2,0	10,0	60,0	25,48	2,52
ПУ-ІV	0,41	7,92	20,0	20,0	20,0	32,08

П р и м е ч а н и е. ЭГ, ДЭГ, ТТЭГ и ГЭГ — этиленгликоль, диэтенгликоль, тетраэтиленгликоль и гексаэтиленгликоль соответственно.

а также сополиуретанов (СПУ) на основе гексаметилендиизоцианата и смесей гликолов общей формулы  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$  (где  $x = 1, 2, 3, 4$  и 6) трех различных составов, но при сохранении постоянства концентрации гидроксильных групп — ПУ-ІІ, ПУ-ІІІ и ПУ-ІV (табл. 1). «Средний» химический состав гликоловой компоненты смесей соответствует составу ТЭГ. ПУ-І уже был предметом изучения [2—5], в результате которого, в частности, была обнаружена способность к его образованию полиморфной кристаллической структуры [4—5].

## Экспериментальная часть

Калориметрические исследования проводили на установке, описанной в [6]. Исследовали исходные порошкообразные образцы (образец 1), полученные переосаждением полимеров из раствора в диметилформамиде; медленно охлажденные из расплава от 150° до комнатной температуры (образец 2) и закаленные из расплава в жидким азоте (образец 3). Были также записаны дифрактограммы на дифрактометре УРС-50 ИМ со спаривания регистрацией рассеянного излучения  $\text{Cu } K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$  с Ni-фильтром для исследованных СПУ и гомополиуретанов на основе инди-

видуальных гликолей, входящих в состав гликолевых смесей. Степень кристалличности рассчитывали по формуле [7]

$$X = 1 - \frac{\Delta C_{p_{\text{ак}}}}{\Delta C_{p_a}}, \quad (1)$$

где  $\Delta C_{p_a}$  — приращение теплоемкости при стекловании для полностью аморфного образца,  $\Delta C_{p_{\text{ак}}}$  — приращение теплоемкости при стекловании для частично кристаллического образца.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены термограммы и дифрактограммы образцов ПУ-І, подвергнутых различным режимам кристаллизации. Как видно из рис. 1, а, термограммы порошка и образцов, полученных путем кристаллизации из расплавов или закалкой (кривые 1–3),

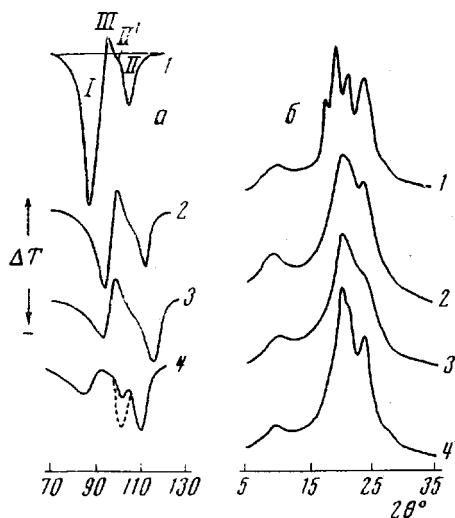


Рис. 1. Термограммы (а) и дифрактограммы (б) образцов ПУ-І. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в тексте

состоят из двух эндотермических пиков, между которыми находится промежуточный экзотермический пик \*. Такой характер термограмм может указывать на протекание превращения типа расплав — кристалл — расплав, при котором первый эндотермический пик I соответствует плавлению низкотемпературной модификации, экзотермический процесс III отвечает рекристаллизации из расплава высокотемпературной модификации, и второй эндотермический пик II — ее плавлению. Тогда, вообще говоря, должно было бы наблюдаться количественное совпадение значений тепловых эффектов экзотермического процесса III и эндотермического II. Сравнение тепловых эффектов  $\Delta H$  соответствующих процессов показало, что  $\Delta H_{\text{III}}$  во всех случаях в несколько раз меньше, чем  $\Delta H_{\text{II}}$ , т. е. указанное предположение несправедливо.

Для

выяснения природы экзотермического процесса III нами были дополнительно исследованы образцы ПУ-І, полученные путем изотермической выдержки в течение 5 час. при температурах, соответствующих пику III на термограммах 1–3 (образцы 4). В этом случае, если бы превращение проходило по механизму расплав — кристалл — расплав, то на термограммах пик I и III должны были бы исчезнуть. Из термограммы образца 4 (рис. 1, кривая 4) видно, что экзотермический пик III действительно исчез, однако в то же время сохранился несколько ослабленный пик I и стала значительно сильнее выражена промежуточная эндотермическая площадка II' перед пиком II. Такой характер термограммы можно объяснить либо плавлением промежуточной кристаллической модификации, образовавшейся при кристаллизации, либо переходом типа кристалл — кристалл. Последнее предположение представляется более вероятным, поскольку на термограмме образца, полученного аналогично образцу 4, но резко охлажденного до температуры жидкого азота, наблюдается значительное возрастание теплового эффекта II' (рис. 1, а, пунктир кривой 4). Таким образом, можно полагать, что экзотермический процесс III и эндотермический II'

\* Имеется также слабо выраженная эндотермическая площадка II' перед вторым (основным) эндотермическим пиком.

отражают образование третьей кристаллической формы и последующий переход в твердом состоянии, а эндотермические процессы I и II на термограммах образцов, полученных из раствора или расплава, соответствуют плавлению двух независимо существующих в объеме исходных образцов кристаллических модификаций.

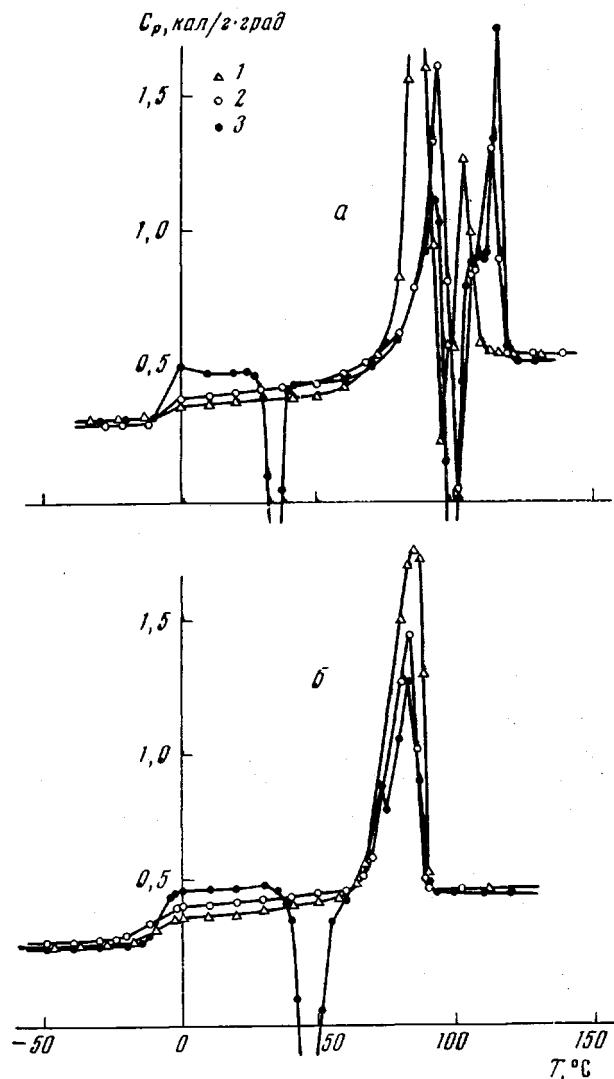


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образцов ПУ-І (а) и ПУ-ІІІ (б)

Сравнение термограмм 2 и 3 на рис. 1 показывает, что температуры соответствующих пиков практически совпадают, в то время как для исходного порошка (кривая 1) эти показатели резко отличаются. Поэтому можно предположить, что кристаллические структуры образцов, полученных из раствора и расплава,— различны. Это предположение подтверждается также соответствующими дифрактограммами (рис. 1, б, кривые 1—3).

Из изложенного вытекает, что в зависимости от условий кристаллизации в ПУ на основе гексаметилендиизоцианата и ТЭГ возможно возникновение, по крайней мере, трех кристаллических модификаций.

Для ПУ-І и СПУ были построены графики температурной зависимости теплоемкости, которые для ПУ-І и ПУ-ІІІ приведены на рис. 2. В табл. 2 даны значения  $X$ , температуры и теплоты плавления, а также температуры

стеклования  $T_c$ , интервалы стеклования  $\Delta T_c$  и скачки теплоемкости при стекловании  $\Delta C_p$  исследованных ПУ.

Из сопоставления графиков теплоемкости, а также данных табл. 2 вытекает, что изменение соотношения гликолей в гликолевой компоненте, что эквивалентно расширению спектра расстояний между уретановыми группами в цепи при переходе от ПУ-I к ПУ-IV, сопровождается ухудшением способности к кристаллизации. Такое поведение следует объяснить тем, что повторяющиеся звенья уретановой цепи, содержащие участки различных гликолей, не являются изоморфными и не могут совместно кристаллизоваться. В соответствии с [8], если исходные гомополиуретаны способны кристаллизоваться, то структура в сополимерных ПУ со статистическим распределением звеньев в цепи предопределется преобладанием того

Таблица 2  
Параметры плавления и стеклования ПУ

Образцы ПУ	$T_{\text{пл.}},^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{ак}}^*, \text{кал/г}$	$\Delta C_p, \text{кал/с.град}$	$X$	$T_c^{**}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_c, ^{\circ}\text{C}$
ПУ-I	1 87/104	—	0,042	0,77	-6	12
	2 94/114	—	0,088	0,55	-7	12
	3 94/116	—	0,193	—	-6	12
ПУ-II	1 92	15,8	0,070	0,57	-11	20
	2 91	9,8	0,107	0,35	-11,5	19
	3 81/90	8,6	0,165	—	-11	20
ПУ-III	1 85	13,9	0,097	0,49	-10	16
	2 83	8,9	0,128	0,32	-11	18
	3 73/83	8,3	0,188	—	-8	16
ПУ-IV	1 83	8,45	0,104	0,35	-15,5	19
	2 83	4,1	0,136	0,15	-15,5	19
	3 82	2,3	0,160	—	-16,5	18

\* Значения  $\Delta H_{\text{ак}}$  для ПУ-I не были определены вследствие сложного характера кривых теплоемкости в области плавления, обусловленного полиморфизмом этого ПУ.

\*\*  $T_c$  определяли как средние величины температур начала и конца стеклования.

или иного гомополиуретана или способностью к кристаллизации в случае их близких содержаний. В нашем случае СПУ также можно отнести к статистическим сополимерам и, следовательно, исходя из преобладающего содержания в гликолевой смеси ПУ-II и ПУ-III ТЭГ, можно полагать, что в этих ПУ кристаллизуются участки цепи, содержащие звенья ТЭГ. Сопоставление дифрактограмм исходных гомополиуретанов и СПУ (рис. 3) показывает, что действительно дифрактограммы ПУ-I, ПУ-II и ПУ-III идентичны и, таким образом, в этих СПУ возникает присущий ПУ-I тип кристаллической структуры. Однако существенным является тот факт, что при переходе от ПУ-I к СПУ (рис. 2) сложная картина температурной зависимости теплоемкости изменяется на типичную, сопровождающую плавление большинства полимеров [9]. На графиках теплоемкости СПУ не проявляются ни пик кристаллизации в области 100°, ни пик плавления выше 100°, связанный с плавлением высокотемпературной модификации, обнаруженной в ПУ-I. Следовательно, в СПУ возникает только низкотемпературная модификация, проявляющаяся в ПУ-I. Наличие в цепи ПУ нерегулярного распределения уретановых групп, вызывающего изменение характера распределения межмолекулярных связей, приводит к понижению или даже потере способности СПУ к образованию полиморфной кристаллической структуры.

Поскольку процесс плавления СПУ не осложнен протеканием кристаллизационных процессов, как в случае ПУ-I, то для них представлялось

возможным определить теплоту плавления  $\Delta H_{\text{ак}}$  (табл. 2). Используя значения этих теплот и степеней кристалличности, мы рассчитали значения истинных теплот плавления образцов ПУ-II и ПУ-III со 100%-ной кристалличностью по формуле

$$\Delta H_{\text{k}} = \frac{\Delta H_{\text{ак}}}{X} \quad (2)$$

Оказалось, что  $\Delta H_{\text{k}}$  для ПУ-II и ПУ-III имеют близкое значение и составляют примерно 28 кал/г. Это также свидетельствует о том, что в этих СПУ возникает одинакового типа кристаллическая структура. Учитывая изложенное выше, можно предположить, что полученное значение  $\Delta H_{\text{k}}$  соответствует энталпии плавления кристаллической структуры ПУ-I. Тогда,  $\Delta H_{\text{k}} = 8,9$  ккал/моль повторяющихся звеньев, а значения энтропии плавления ( $\Delta S_{\text{k}} = \Delta H_{\text{k}}/T_{\text{пл}}$ ) для ПУ-II и ПУ-III равны 24,4 и 24,8 ккал/моль·град соответственно. На основании указанных значений энтропии плавления представлялось возможным оценить величину вклада уретановых групп в энтропию плавления ПУ. Так, если представить мольную энтропию плавления полимеров в виде суммы [10]  $\Delta S_{\text{k}} = \sum n_i \Delta S_i$  (где  $n_i$  — число составляющих структурных элементов мономерного звена,  $\Delta S_i$  — вклад соответствующего звена в энтропию плавления), то для нашего случая можно записать

$$\Delta S_{\text{k}} = 12\Delta S_1 + 2\Delta S_2 + 2\Delta S_3, \quad (3)$$

где  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$  и  $\Delta S_3$  — вклады в энтропию плавления метиленовых, кислородных и уретановых групп соответственно. Тогда, принимая  $\Delta S_1 = 2,4$  кал/моль·град [10] и  $\Delta S_2 = 1,2$  кал/

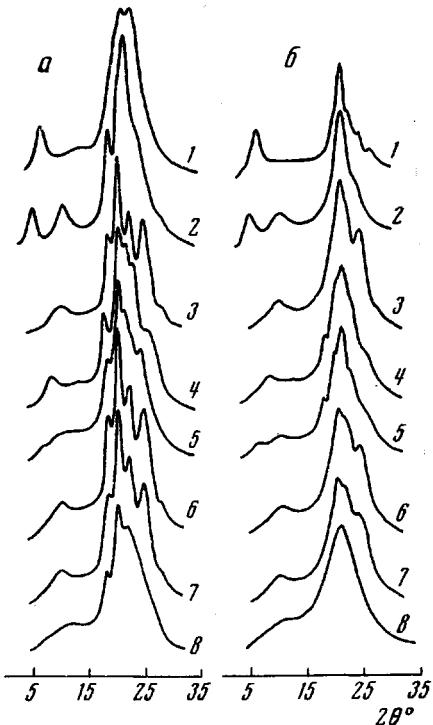


Рис. 3

Рис. 3. Дифрактограммы порошков (а) и образцов, полученных медленным охлаждением из расплава (б), гомополиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата и ЭГ (1), ДЭГ (2), ТЭГ (3), ТТЭГ (4), ГЭГ (5), а также ПУ-II (6), ПУ-III (7) и ПУ-IV (8)

Рис. 4. Зависимость  $T_c$  от мольной концентрации уретановых групп исходных гомополиуретанов

/моль·град [10], из формулы (3) получаем  $\Delta S_3 = -(3,2 - 3,3)$  кал/моль·град. Таким образом, понижение энтропии плавления кристаллической фазы указанных ПУ вследствие наличия уретановых групп имеет порядок, близкий к эффекту групп NHCO в полiamидах и групп NHCOO в некоторых гомополиуретанах [10, 11].

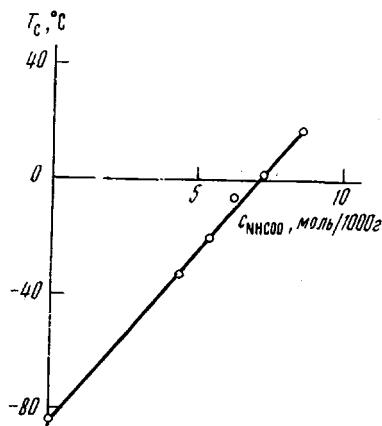


Рис. 4

Полученные нами сведения о свойствах ПУ-IV не дают достаточных оснований для однозначного определения типа возникающей кристаллической структуры, однако ее уже нельзя рассматривать как более дефектную структуру ПУ-I, что возможно было для ПУ-II и ПУ-III.

Анализ  $T_c$  гомополиуретанов показывает, что их значения линейно зависят от мольной концентрации уретановых групп (рис. 4), что наблюдалось и для полизифиуретанов с олигомерными гликоловыми составляющими [12, 13]. Для построения графика этой зависимости использовали следующие значения  $T_c$  гомополиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата и гликолов: ДЭГ – 2° [14], ТЭГ – –6° (получено нами), ТТЭГ – –20° [11], ГЭГ – –33° [11]. Экстраполяция кривой рис. 4 к нулевой концентрации уретановых групп позволила нам определить  $T_c$  полиэтиленоксида (–83°), являющегося высокомолекулярным полимеромом гликоловых участков исследованных ПУ.  $T_c$  гомополиуретана на основе ЭГ, также полученная экстраполяцией к соответствующему значению мольной концентрации уретановых групп, оказалась равной 17°. Экспериментальное определение  $T_c$  этих полимеров затруднительно ввиду трудности их аморфизации. Сопоставление  $T_c$  ПУ-I и СПУ (табл. 2) показывает, что несмотря на равенство концентрации уретановых групп в этих ПУ их  $T_c$  разные. При этом переход от ПУ-I к ПУ-IV сопровождается не только понижением  $T_c$ , но и расширением интервала стеклования. Это свидетельствует о том, что характер стеклования СПУ предопределется не только мольной концентрацией уретановых групп, но и их распределением в цепи. Нерегулярное распределение уретановых групп в СПУ приводит, в свою очередь, к различиям в гибкости отдельных участков цепи, а последнее – к расширению спектра времен релаксации, что хорошо согласуется с более широкими интервалами стеклования СПУ в сравнении с ПУ-I (табл. 2).

Таким образом, из изложенного вытекает, что введение в цепи ПУ нерегулярностей путем изменения характера распределения уретановых групп оказывает существенное влияние как на кристаллическую структуру и изменение термодинамических характеристик ПУ, так и на температуры и интервалы стеклования.

Авторы выражают благодарность Т. М. Гриценко за участие в обсуждении результатов, а также И. А. Попову и Ю. В. Пасечнику за предоставление образцов для исследований и снятие дифрактограмм.

## Выводы

1. В интервале –50 – 150° исследована температурная зависимость теплопроводности линейных полиуретанов (ПУ) с различным распределением уретановых групп. Определены истинные энталпии, энтропии плавления и понижение энтропии плавления уретановыми группами.

2. Показано, что сложный характер температурной зависимости теплопроводности в области плавления полиуретана на основе гексаметилендиизоцианата и триэтиленгликоля (ПУ-I) обусловлен как плавлением различных кристаллических модификаций, так и полиморфным переходом в ПУ.

3. Обнаружено, что введение в ПУ-I нерегулярностей путем изменения характера распределения уретановых групп приводит к понижению способности ПУ к кристаллизации, а также затрудняет возникновение полиморфной кристаллической структуры.

4. Показано, что температуры стеклования сополиуретанов определяются не только мольной концентрацией уретановых групп, но и характером их распределения в цепи.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
3 VIII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Гриценко, И. А. Попов, Докл. АН СССР, **202**, 88, 1972.
2. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., **6**, 2189, 1964.
3. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **B10**, 323, 1968.
4. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Укр. химич. ж., **34**, 158, 1965.
5. В. А. Кузьмина, Ю. В. Пасечник, Л. П. Гулько, Ю. С. Липатов, Л. Н. Листровая, Высокомолек. соед., **A12**, 1928, 1970.
6. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
7. G. Gianotti, A. Capizzi, Europ. Polymer J., **4**, 677, 1968.
8. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. В. Лаптий, В. Н. Ватулев, Н. А. Липатников, Т. М. Гриценко, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1970, № 7, стр. 5.
9. Ю. К. Годовский, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 173.
10. A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley Inc. N. Y., 1968.
11. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A14**, 2000, 1972.
12. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, В. Г. Синявский, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., **A9**, 1340, 1967.
13. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 101.
14. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Л. И. Рябоконь, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, № 5, стр. 193.

---

## CALORIMETRIC INVESTIGATION OF LINEAR POLYURETHANES WITH DIFFERENT DISTRIBUTION OF URETHANE GROUPS

*Yu. Yu. Kercha, Yu. S. Lipatov, S. S. Krafchik,  
V. P. Privalko*

### Summary

The influence of different distribution of urethane groups in the chain at constant average concentration on the phase transformations and glass transition of some homo- and copolyurethanes has been studied by the calorimetric method. It has been found that introduction into the polyurethane chain of some irregularities by changing the character of the urethane groups distribution leads to decrease of its crystallizability and hinders formation of a polymorphous crystalline structure. For copolyurethanes the glass transition temperatures are determined not only by the urethane groups concentration, but also by the character of their distribution in the chain.