

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

# СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 6

УДК 548.23:541.64:547(422+239)

## О РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЯХ ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИОЗИОЦИАНАТА И ГЕКСАЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Л. П. Гулыко, Т. М. Гриценко

Установлено, что в зависимости от условий кристаллизации полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата и гексаэтиленгликоля может существовать в трех различных кристаллических модификациях, отличающихся конфигурацией цепи. Для  $\alpha$ -модификации характерны конформации молекул, имеющих вид плоских зигзагов в изоцианатном участке, и транс-конформации групп  $\text{CH}_2$  в гликолевом участке; молекулы в  $\gamma$ -модификации имеют конформацию плоского зигзага в изоцианатном участке и спиральную конформацию — в гликолевом. Для  $\beta$ -модификации характерен конформационный набор, в котором как в гликолевом, так и в изоцианатном участках цепи реализуются скрученные конформации.

В связи с исследованием свойств уретановых сополимеров в зависимости от концентрации уретановых групп и гибкости цепей [1] представляло интерес изучить кристаллическую структуру и ее возможные превращения в одной из компонент таких сополимеров, а именно в полимере на основе гексаметилендиизоцианата и гексаэтиленгликоля (ПУ-66).

Ранее были исследованы кристаллические структуры полиуретана, полученного на основе гексаметилендиизоцианата, а также гликолей и эфирогликолей со сравнительно короткой цепью [2—4]. Представляло интерес изучить возможности структурообразования в полиуретане с цепью, содержащей несколько атомов эфирного кислорода. Известно, что увеличение числа атомов кислорода в цепи повышает ее гибкость, в результате чего можно ожидать повышенной лабильности возникающих в таких полиуретанах кристаллических структур.

В настоящей работе методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии изучены возможные кристаллические модификации и полиморфные превращения в ПУ-66, повторяющееся звено которого может быть представлено следующим образом:



Для исследования использовали порошок полимера  $[\eta]=0,30 \text{ дL/g}$  в N-метил-2-пирролидоне, высаженный из раствора в диметилформамиде (ДМФА) в ацетон; пленки, полученные из расплава полимера, и пленки, полученные испарением растворителя из раствора полимера в ДМФА.

Рентгенографические исследования проводили на установке УРС-55а; использовали камеру с плоской кассетой. Кривые рассеяния рентгеновых лучей были получены на установке УРС-50ИМ. В обоих случаях использовали излучение  $\text{Cu } K_{\alpha}=1,54 \text{ \AA}$  с Ni-фильтром. Спектры записывали на спектрометре UR-20 в области  $500-3500 \text{ см}^{-1}$  при скорости записи  $160 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ , щелевая программа 4. Образцы отжигали в вакууме в течение 3 час. с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Обнаружено, что дифрактограмма полимера, высаженного из 10%-ного раствора в ДМФА в ацетон, отличается от дифрактограммы пленки полимера, полученного из расплава, расположением дифракционных линий

(рис. 1). Кристаллическая структура полимера, высаженного из раствора, условно обозначена как  $\alpha$ -модификация, структура пленки, полученной из расплава, обозначена как  $\gamma$ -модификация. Значения межплоскостных расстояний, рассчитанных по рентгенограммам для всех наблюдаемых модификаций, приведены в табл. 1. По ИК-спектрам отличие  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций наблюдается главным образом в области «кристаллических» полос, выявленных при сравнении спектров данных модификаций и спектра расплава

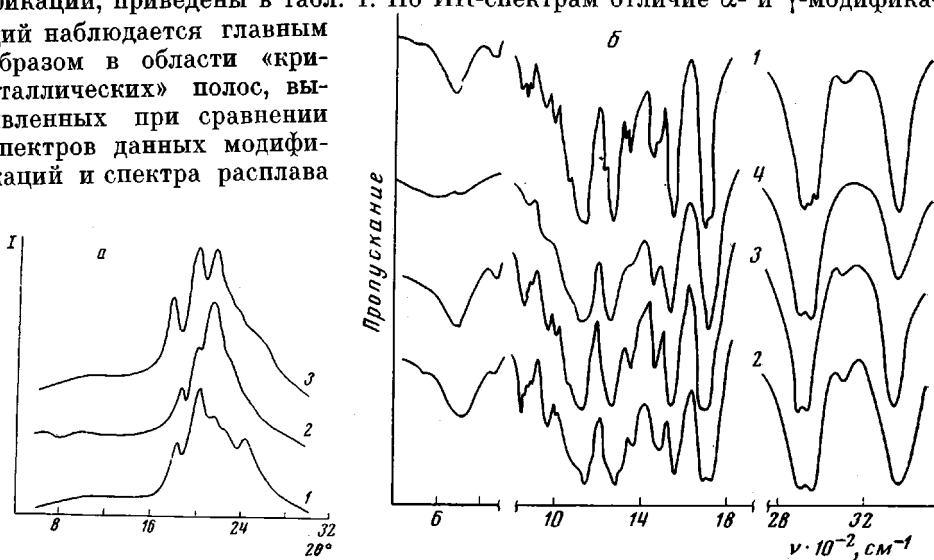


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) порошка ПУ-66, полученного высаживанием из 10%-ного раствора в ДМФА в ацетон (1) и кристаллизацией при 19° из 2%-ного раствора в ДМФА (2), пленки, закристаллизованной при 20° из расплава (3), и расплава полимера (4)

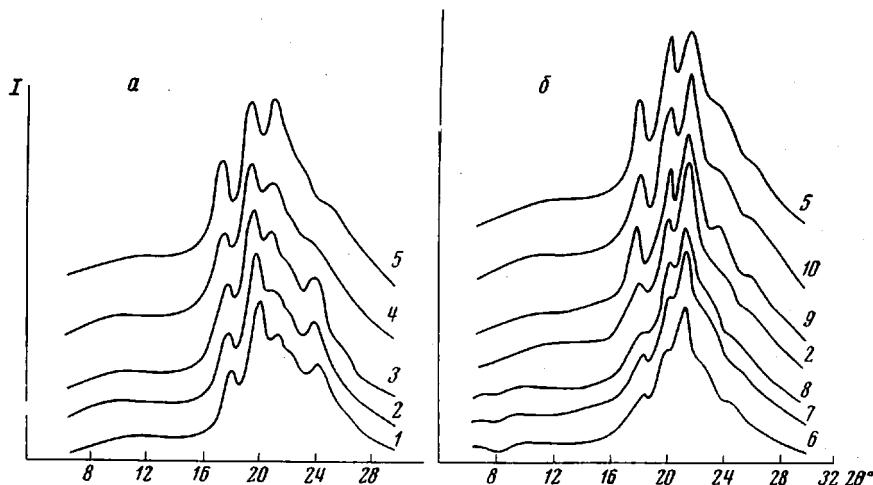


Рис. 2. Дифрактограммы ПУ-66, имеющего структуру  $\alpha$ - (а) и  $\beta$ -модификаций (б), записанные после отжига при 48 (1); 50 (2), 55 (3), 58 (4), 60 (5), 19 (6), 40 (7), 45 (8), 54 (9) и 57° (10)

(рис. 1, б). Для  $\alpha$ -модификации характерны кристаллические полосы при 812, 843, 865, 885, 950, 960, 1000 и  $1329\text{ cm}^{-1}$ ; для  $\gamma$ -модификации — 844, 852, 865, 887, 950, 960, 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы, характеризующие уретановые группировки, для обеих структур одни и те же (амид V —  $645\text{ cm}^{-1}$ , амид II —  $1542\text{ cm}^{-1}$ , валентные колебания NH —  $3335\text{ cm}^{-1}$ ). Наблюдающееся отличие ИК-спектров  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций относится к областям 800—900 и  $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ .

1400  $\text{см}^{-1}$ . Полосы, находящиеся в этой области, наблюдались в спектрах полиэтиленоксида, полиэтилентерефталата, полиуретанов и других полимеров, содержащих группы  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , и отнесены к маятниковым колебаниям групп  $(\text{CH}_2)_2$ . Перераспределение интенсивностей их связывалось с поворотом от *гопш-* к *транс-*-конформации группы  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  при кристаллизации [5–11].

Авторы [8], изучая ИК-спектры низкомолекулярного полиэтиленгликоля, утверждают, что группы  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  в молекуле полимера существуют в *транс-* и *гопш-*формах. В работах [9–13] полосы при 844 и 960  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие маятниковым колебаниям групп  $\text{CH}_2$ , отнесены к *гопш-*форме группы  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , а полосы при 866 и 880  $\text{см}^{-1}$  – к *транс-*форме этих же групп.

В спектре  $\gamma$ -модификаций по сравнению со спектром  $\alpha$ -модификации наблюдается увеличение интенсивности полос при 844 и 960  $\text{см}^{-1}$ , которые, как упоминалось выше, отнесены к *гопш-*форме групп  $\text{CH}_2$ . Это дает возможность предполагать спиральную конформацию в гликолевом участке цепи молекулы.

Рентгенографические данные подтверждают это предположение. Так, текстур-рентгенограмма прокатанной пленки, находящейся в  $\gamma$ -модификации, указывает на то, что в результате прокатки кристаллическая структура не изменяется. На текстур-рентгенограмме наблюдаются четыре четких меридиональных рефлекса, отвечающих периоду идентичности  $28,1 \pm 0,6 \text{ \AA}$ . Теоретически рассчитанное значение периода идентичности вдоль цепи в предположении плоского зигзага равно  $34,99 \text{ \AA}$ . Такое значительное укорочение периода идентичности указывает на наличие скрученных участков цепей. Теоретическая оценка периода идентичности ПУ-66, исходя из плоского зигзага цепи в изоцианатном участке и спирали в гликолевом [14], дает значение  $28,8 \text{ \AA}$ . Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что молекула ПУ-66 в  $\gamma$ -модификации имеет плоскую конформацию цепи в изоцианатном участке, включая уретановые группы, а в гликолевом – вид спирали.

В спектре  $\alpha$ -структуры заметно увеличение интенсивности полос, характеризующих колебания групп  $\text{CH}_2$ , находящихся в *транс*-конформации: увеличивается интенсивность полосы при  $865 \text{ см}^{-1}$ , появляется полоса при  $1329 \text{ см}^{-1}$  и уменьшается интенсивность полосы при  $960 \text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $1330 \text{ см}^{-1}$  соответствует расчетному значению веерного колебания групп  $\text{CH}_2$  для *транс*-конфигурации группы  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  в полиэтилентерефталате [15].

Следовательно, можно предположить, что  $\alpha$ -модификация состоит из цепей в таком конформационном наборе, в котором преобладают *транс*-конформации в гликолевом участке цепи.

Что касается конформации изоцианатной части молекул, находящихся в  $\alpha$ -структуре, то, учитывая, что ИК-спектры  $\alpha$ - и  $\gamma$ -структур отличаются главным образом в области полос поглощения, характеризующих маятниковые колебания групп  $\text{CH}_2$  в гликолевой части цепи, а также вышеизложенные соображения относительно конформации цепи  $\gamma$ -структуры, можно предположить, что в данном участке  $\alpha$ -модификации также реализуется конформация плоского зигзага. Таким образом, в молекулах, образующих  $\alpha$ -структуру, реализуются *транс*-конформация в гликолевом участке цепи и конформация плоского зигзага в изоцианатном.

Таблица 1  
Величина межплоскостных расстояний  
 $d/n$  ( $\text{\AA}$ ) для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллических  
модификаций ПУ-66

Модификация		
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
—	—	$28,1 \pm 0,66$
$12,46 \pm 0,22$	$13,66 \pm 0,20$	$13,60 \pm 0,03$
$8,53 \pm 0,13$	$9,54 \pm 0,12$	$8,5 \pm 0,1$
$6,65 \pm 0,05$	—	$6,42 \pm 0,02$
$4,96 \pm 0,01$	$4,88 \pm 0,01$	$4,96 \pm 0,01$
$4,41 \pm 0,01$	$4,43 \pm 0,01$	$4,40 \pm 0,04$
—	$4,16 \pm 0,01$	$4,10 \pm 0,02$
$3,84 \pm 0,24$	$3,85 \pm 0,01$	$3,75 \pm 0,02$
$3,62 \pm 0,01$	$3,53 \pm 0,01$	$3,40 \pm 0,01$
$3,20 \pm 0,01$	$3,26 \pm 0,01$	—
$2,73 \pm 0,01$	—	—

Отжиг ПУ-66  $\alpha$ -модификации в температурном интервале 30–60° показал, что кристаллическая структура этой модификации неустойчива при повышении температуры (рис. 2, а). При температурах отжига до 48° структура не меняется. На дифрактограмме отожженного при 50° образца, взятого в  $\alpha$ -модификации, наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, характеризующих  $\gamma$ -модификацию. С дальнейшим увеличением температуры отжига наблюдается все большее изменение дифрактограмм: растет интенсивность рефлексов  $\gamma$ -модификации, интенсивность рефлексов  $\alpha$ -модификации уменьшается. При температуре отжига 60°, соответствующей температуре плавления полимера, наблюдается полное превращение  $\alpha$ - в  $\gamma$ -модификацию.

Нами обнаружено, что в случае изотермической кристаллизации из 2%-ного раствора полимера в ДМФА в интервале 8–21° (растворение полимера проводили при комнатной температуре) полимер имеет иной тип кристаллической структуры, обозначенный нами  $\beta$ -модификацией (рис. 1, а).

В ИК-спектре  $\beta$ -модификации по сравнению с описанными выше структурами наблюдаются значительные изменения. Положение и интенсивность кристаллических полос поглощения  $\beta$ -модификации в области 800–900  $\text{см}^{-1}$  тождественны спектру  $\gamma$ -модификации. Отличие спектров  $\beta$ - и  $\gamma$ -структур проявляется в уменьшении интенсивности полосы поглощения в области 1000  $\text{см}^{-1}$  и увеличении интенсивности полосы при 968  $\text{см}^{-1}$  для  $\beta$ -модификации, а также в изменении частот колебаний, характеризующих группировку  $-\text{OCO NH}-$ . Так, в спектре  $\beta$ -модификации наблюдается смещение полосы амид V от 645 до 657  $\text{см}^{-1}$  и полосы амид II – от 1542 до 1560  $\text{см}^{-1}$ . В области валентных колебаний NH вместо полосы 3335  $\text{см}^{-1}$  появляется полоса 3340  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичное изменение полос поглощения, относящихся к уретановой группировке, наблюдали ранее [16, 17] и связывали с поворотом уретановой группировки относительно изоцианатной части молекулы. Следовательно, можно заключить, что молекулы полимера  $\beta$ -модификации в гликоловом участке аналогично  $\gamma$ -модификации имеют конформацию спиралей с одновременным поворотом уретановой группировки относительно изоцианатной части молекулы.

В процессе термообработки полимера, имеющего  $\beta$ -модификацию, обнаружено, что с ростом температуры в интервале 21–45° происходит дальнейшее упорядочение кристаллической структуры полимера. Тип кристаллической решетки остается неизменным, но наблюдается смещение некоторых рефлексов относительно первоначального положения (рис. 2, б).

Так, рефлексы, наблюдавшиеся в исходном образце при  $2\theta=20^\circ$  и  $21^\circ 12'$ , смещаются в сторону больших углов, а рефлекс при  $2\theta=18^\circ 17'$  смещается в сторону меньших углов. В результате отжига при 50° кристаллическая структура образца меняется. Помимо указанного выше смещения сильных рефлексов в стороны больших и меньших углов на дифрактограмме появляются рефлексы при углах дифракции, равных  $23^\circ 35'$  и  $25^\circ 50'$ , которые присущи  $\gamma$ -модификации полимера. Таким образом, начиная с 50°, происходит превращение  $\beta$ - в  $\gamma$ -модификацию. С дальнейшим ростом температуры отжига наблюдается рост интенсивности рефлексов, относящихся к  $\gamma$ -структуре; после полного плавления полимера и последующей кристаллизации происходит образование  $\gamma$ -структуры. Аналогичное превращение происходит при температурах обработки ниже 0°. Кристаллическая структура  $\beta$ -модификации была также получена изотермической кристаллизацией из расплава при 45°. Условия получения различных структур ПУ-66 приведены в табл. 2.

Таким образом, изучение различных кристаллических структур ПУ-66 показало, что этот полимер полиморfen. На основании полученных данных можно сделать вывод, что этот полимер может кристаллизоваться по крайней мере в трех различных кристаллических модификациях. Для  $\alpha$ -модификации характерны конформации молекул, имеющих вид плоских зигза-

Таблица 2

## Зависимость вида кристаллической модификации от условий кристаллизации полимера

При высаживании из раствора в ДМФА в ацетон		Из расплава		Из раствора в ДМФА при Т, °С			
				90	19		
температура кристаллизации, °С	модификация	температура кристаллизации, °С	модификация	температура кристаллизации, °С	модификация	температура кристаллизации, °С	модификация
20	α	19	γ	30	γ	<8	γ
—	—	45	β	40	γ	8-21	β
—	—	—	—	50	γ	>21	γ

тов в изоцианатном участке и *транс*-конформации групп СН<sub>2</sub> в гликолевом участке. Молекулы γ-модификации в изоцианатном участке имеют такую же конформацию, как и в α-модификации, но в гликолевом участке реализуется спиральная конформация. Для β-модификации характерен конформационный набор, где, по-видимому, как в гликолевом, так и в изоцианатном участках реализуются «скрученные» конформации.

Авторы выражают благодарность О. М. Кузленко за снятие ИК-спектров.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
8 IV 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Попов, Т. М. Гриценко, В. А. Юрженко, Л. П. Гулько, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, стр. 33.
2. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1967, вып. 2, стр. 71.
3. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 6, 2189, 1964.
4. В. А. Кузьмина, Ю. В. Пасечник, Л. П. Гулько, Ю. С. Липатов, Л. Н. Листрова, Высокомолек. соед., A12, 1928, 1970.
5. Л. И. Маклаков, В. И. Коваленко, Н. П. Апухтина, А. Г. Синайский, Сб. Спектроскопия полимеров, «Наукова думка», 1968, стр. 23.
6. Л. Н. Маклаков, В. И. Коваленко, Н. П. Апухтина, А. Г. Синайский, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 99, 1967.
7. С. Б. Лаптий, В. Н. Ватулев, Ю. Ю. Керча, Н. А. Липатников, Ж. прикл. спектроскопии, 15, 498, 1971.
8. Y. Kuroda, M. Kubo, J. Polymer Sci., 26, 323, 1957.
9. W. H. Davison, J. Chem. Soc., 1955, 3270.
10. Y. Kuroda, M. Kubo, J. Polymer Sci., 36, 453, 1959.
11. H. T. White, C. M. Lovell, J. Polymer Sci., 41, 369, 1959.
12. A. Miyake, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3040, 1960.
13. A. Miyake, J. Polymer Sci., 44, 223, 1960.
14. T. Yoshihara, H. Tadokoro, S. Murahashi, J. Chem. Phys., 41, 2902, 1964.
15. В. Г. Бойцов, Ю. А. Готлиб, Оптика и спектроскопия, 15, 216, 1963.
16. В. Н. Ватулев, С. В. Лаптий, Высокомолек. соед., B13, 475, 1971.
17. A. Arimoto, J. Polymer Sci., A2, 2283, 1964.