

УДК 541.64:661.718:539:22

ОБРАЗОВАНИЕ МЕЗОФАЗЫ В СПИТЫХ ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНАХ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Годовский Ю. К., Волегова И. А., Валецкая Л. А.,
Ребров А. В., Новицкая Л. А., Ротенбург С. И.

Методом деформационной калориметрии, оптической микроскопии и рентгенографического анализа изучены спитые образцы полидиэтилсилоксана. Установлено, что при определенной степени растяжения в них происходит процесс образования ориентированной мезофазы, чувствительный к температуре, при которой происходит растяжение, и количеству спивающего агента.

Полидиэтилсилоксан (ПДЭС) – представитель небольшой группы термопропных ЖК-полимеров, которые не содержат классических мезогенных групп и тем не менее способны образовывать мезофазы, что привлекает к ним в последнее время особое внимание. Для ПДЭС уже получена информация о термодинамике фазовых переходов [1], структуре кристаллических и мезоморфных фаз [2], о кинетических и морфологических особенностях образования мезофазы [3]. В этих работах имеются также предварительные сведения о влиянии химических спивок на фазовые превращения в ПДЭС. В частности было установлено, что у спитого ПДЭС резко снижается способность к образованию мезофазы, однако при растяжении доля мезофазы в нем значительно возрастает. Цель данной работы – всестороннее оптическое, рентгенографическое и калориметрическое исследование процесса образования мезофазы при одностороннем растяжении спитых образцов ПДЭС.

Для исследования были использованы два образца ПДЭС, спитого по концевым гидроксильным группам полифункциональной силоксановой смолой (ПСС) в количестве 15 и 45 вес. %.

Оптические исследования проводили в обычном и поляризованном свете на микроскопе, снабженном растягивающим устройством и нагревательным столиком, позволяющим наблюдать образец ПДЭС, содержащий 15 вес. % ПСС, при различной степени растяжения и при повышенной температуре (до 100° С). Для образца, содержащего 45 вес. % ПСС, из-за большой мутности оптические наблюдения в проходящем свете оказались невозможными.

Состояние мезоморфной фазы в спитых ПДЭС в изотропном и растянутом состоянии оценивали по термограммам плавления, полученным с помощью сканирующего калориметра ДСК-2 «Перкин – Эльмер», а также по данным рентгенографического анализа в больших углах.

Исследование энергетических эффектов при деформации спитых образцов ПДЭС проводили на деформационном микрокалориметре [4] в области температур от комнатной до 100°. Образцы длиной 12–15 мм растягивали в калориметре с постоянной скоростью 18 мм/мин до заданной деформации, затем растяжение прекращали и через некоторое время, необходимое для полной релаксации теплового эффекта, проводили сокращение до исходного состояния. Одновременная регистрация механического напряжения и тепловых эффектов в зависимости от деформации позволяла определять величину работы и теплоты циклического растяжения и сокращения интегрированием соответствующих площадей. Точность определения тепловых эффектов и работы растяжения и сокращения составляла 2 %.

Микроскопические наблюдения в поляризованном свете спитого ПДЭС, содержащего 15 вес. % ПСС, показали, что при растяжении на 200–300 % в нем появляются узкие длинные светлые полосы, ориентированные в направлении растяжения, интенсивность которых максимальна при их расположении под углом 45° к направлению колебаний света в поляризаторе.

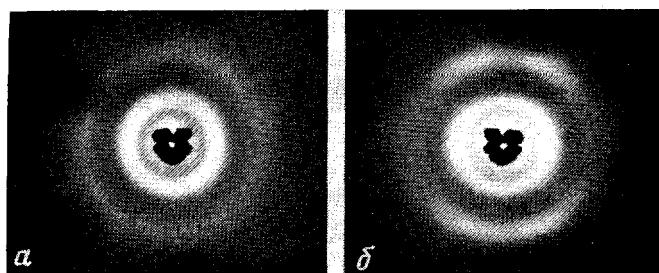


Рис. 1. Фоторентгенограммы спицтого ПДЭС, содержащего 15 вес.% ПСС, в нерастянутом (а) и растянутом ($\epsilon=200\%$) состояниях (б). Ось ориентации вертикальна

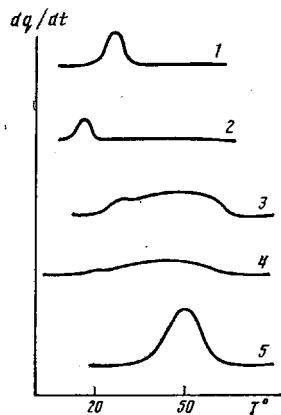


Рис. 2

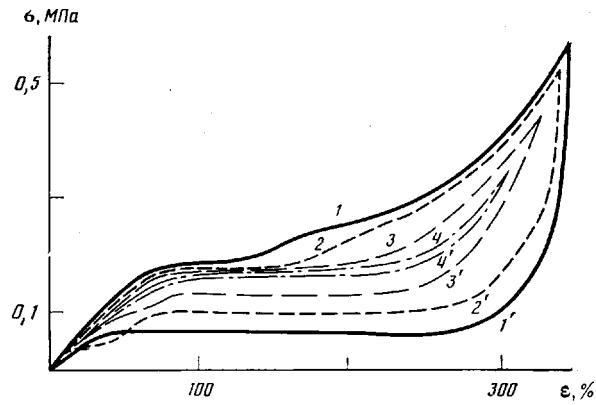


Рис. 3

Рис. 2. Термограммы нагревания в области мезоморфного перехода спицтых образцов ПДЭС в нерастянутом (1, 2) и растянутом ($\epsilon=200\%$) состояниях (3, 4), содержащих 15 (1, 3) и 45 вес.% ПСС (2, 4); 5 – исходный неспицтый ПДЭС. Скорость нагревания 20 град/мин

Рис. 3. Кривые растяжения (1–4) и сокращения (1'–4') спицтого образца ПДЭС, содержащего 15 вес.% ПСС, при 20 (1, 1'), 30 (2, 2'), 40 (3, 3') и 50° (4, 4')

Фоторентгенограммы для этого же образца ПДЭС в изотропном и растянутом ($\epsilon=300\%$) состоянии представлены на рис. 1 и свидетельствуют о том, что при растяжении в спицтом ПДЭС достигается высокая степень ориентации его макромолекул: интенсивность основного рефлекса $2\theta=11,03^\circ$ (который характерен для мезоморфной структуры ПДЭС [2]) в экваториальном направлении для ориентированного образца значительно выше, чем в меридиональном.

Оптические наблюдения и рентгенографические данные хорошо согласуются с калориметрическими исследованиями. На рис. 2 представлены термограммы нагревания обоих спицтых образцов ПДЭС в области мезоморфного перехода (кривые 1 и 2). Здесь же для сравнения приведена термограмма изотропизации неспицтого ПДЭС (кривая 5). Из рис. 2 следует, что с увеличением содержания ПСС теплота изотропиза-

Таблица 1

Теплота изотропизации спицтых образцов ПДЭС

Количество сшивающего агента, вес.-%	Теплота изотропизации, Дж/г		
	спицтый ПДЭС		ПДЭС неспицтый ($\epsilon=200\%$)
	нерастянутый	растянутый	
15	0,70	2,0	2,7
45	0,35	0,8	

ции спицых ПДЭС резко снижается (табл. 1), а ее температурный интервал сдвигается в сторону более низких температур. Кривые 3 и 4 на рис. 2 представляют собой термограммы изотропизации ориентированных ($\epsilon=200\%$) спицых ПДЭС, сопоставление которых с кривыми 1 и 2 показывает, что в ориентированных образцах по сравнению с изотропными температурный интервал более широкий и сдвинут в сторону более высоких температур. Теплота изотропизации спицых образцов при растяжении возрастает, однако все же остается меньше значения теплоты изотропизации неспицого ПДЭС (табл. 1). Сопоставление кривых 3 и 4 показывает, что увеличение количества ПСС оказывает негативное влияние на процесс образования ориентированной мезофазы при растяжении спицых ПДЭС, поэтому изучение этого процесса в дальнейшем проводилось, в основном, в образце с меньшим содержанием ПСС.

Рассмотрим данные визуального наблюдения процесса растяжения и сокращения указанного образца ПДЭС. В отличие от обычных некристаллизующихся при растяжении эластомеров спицый ПДЭС при достижении степени растяжения $\sim 100\%$ начинает тянуться со слабо выраженной неоднородностью, которая постепенно исчезает при степени растяжения выше 200% . При сокращении от более высоких степеней при достижении $\epsilon=200\%$ в образце ПДЭС происходит образование шейки, которая при дальнейшем сокращении движется вдоль образца и исчезает при степени растяжения $10-20\%$.

Фоторентгенограмма спицого ПДЭС при степени растяжения 50% аналогична фоторентгенограмме этого же образца в исходном изотропном состоянии (рис. 1, а). В то же время фоторентгенограмма участка неоднородности, образовавшейся в образце ПДЭС при степени растяжения $\sim 100\%$, уже мало отличается от фоторентгенограммы ориентированного образца (рис. 1, б). Следовательно, при степени растяжения $\sim 100\%$ в спицом ПДЭС локально образуется ориентированная мезофаза, которая при дальнейшем растяжении распространяется на всю длину образца. Образование шейки при сокращении является результатом разрушения этой мезофазы. Длительная выдержка в течение нескольких дней образца ПДЭС в растянутом состоянии приводит к такой стабилизации мезофазы, что даже после снятия нагрузки сокращение образца не происходит. Для того чтобы образец полностью восстановил свою длину, необходимо повышение температуры до $50-60^\circ$.

Визуальные наблюдения за процессом растяжения и сокращения спицого ПДЭС при повышенных температурах показали, что с увеличением температуры значения степени растяжения, при которой образец начинает неоднородно тянуться ϵ_1 и при которой в образце при сокращении исчезает шейка ϵ_2 , постепенно возрастают, а значение степени растяжения, при которой в образце при сокращении образуется шейка ϵ_3 , остается без изменений (табл. 2). Следует подчеркнуть, что с увеличением температуры неоднородность деформирования образца при растяжении и сокращении становится менее заметной и в области температур $\sim 100^\circ$ практически исчезает. Отсюда следует, что с повышением температуры растяжения спицого ПДЭС начало образования ориентированной мезофазы сдвигается в сторону больших степеней растяжения, а ее доля постепенно снижается.

Таблица 2

Данные визуального наблюдения процесса одноосного растяжения и сокращения со скоростью 18 мм/мин спицового образца ПДЭС, содержащего 15 вес.% ПСС

T°	$\epsilon_1, \%$	$\epsilon_2, \%$	$\epsilon_3, \%$	T°	$\epsilon_1, \%$	$\epsilon_2, \%$	$\epsilon_3, \%$	T°	$\epsilon_1, \%$	$\epsilon_2, \%$	$\epsilon_3, \%$
20	90	20	200	50	120	60	200	80	160	100	200
30	100	35	200	60	130	70	200	90	190	110	200
40	110	55	200	70	140	80	200	95	—	—	—

Полученную качественную картину образования ориентированной мезофазы необходимо дополнить количественным анализом термодинамических параметров (работы, тепловых эффектов и изменения внутренней энергии) процесса одноосного растяжения сшитых ПДЭС. Зависимости напряжения от деформации в цикле растяжение – сокращение для образца ПДЭС, содержащего 15 вес.% ПСС, приведены на рис. 3 и свидетельствуют о том, что деформационное поведение этого образца существенно зависит от температуры. Следует подчеркнуть, что форма цикла при одной и той же температуре от числа циклов не зависит. Из кривых растяжения отчетливо видно, что при комнатной температуре в области деформаций от 100 до 200% в результате образования мезофазы происходит некоторое упрочнение образца ПДЭС, которое при увеличении температуры опыта сдвигается в сторону более высоких степеней растяжения и становится менее заметным. При этом изменение претерпевают и кривые сокращения. Резкое падение напряжения в образце ПДЭС при его сокращении от больших деформаций связано с запаздыванием процесса разрушения ориентированной мезофазы, а участок плато на кривых сокращения соответствует разрушению этой мезофазы с образованием шейки. Поэтому с повышением температуры опыта кривые сокращения сшитого ПДЭС располагаются на рис. 3 все выше, а гистерезисные явления в цикле растяжение – сокращение постепенно уменьшаются.

На рис. 4 для образца ПДЭС, содержащего 15 вес.% ПСС, приведены зависимости механической работы и тепловых эффектов от деформации и температуры. Значения работы мало изменяются с температурой и постепенно возрастают с деформацией. Выделение тепла при растяжении этого образца при комнатной температуре резко возрастает с деформацией, что связано с образованием ориентированной мезофазы, но чем выше температура опыта, тем меньше величина тепловыделения, и при температурах опыта выше 60° зависимости тепловых эффектов ПДЭС от деформации мало отличаются друг от друга. На рис. 4 приведены также зависимости механической работы и тепловых эффектов для образца ПДЭС, содержащего 45 вес.% ПСС. Сравнительное рассмотрение этих зависимостей обоих образцов ПДЭС показывает, что с увеличением количества ПСС не происходит заметного упрочнения ПДЭС, но тепловые эффекты, сопровождающие деформацию образца ПДЭС с большим содержанием ПСС, при комнатной температуре заметно меньше. В то же время при температурах выше интервала существования ориентированной мезофазы растяжение обоих образцов сопровождается одинаковыми тепловыми эффектами.

Изменение внутренней энергии $\Delta U_{p,t}$ при деформации обоих образцов ПДЭС в зависимости от температуры показано на рис. 5. Характер изменения внутренней энергии от деформации сшитых ПДЭС также отражает процесс образования в них ориентированной мезофазы, чувствительной к температуре опыта и содержанию ПСС. При температурах опыта выше 60° для обоих образцов ПДЭС значения $\Delta U_{p,t}$ не отличаются друг от друга и постепенно понижаются при растяжении. Такой характер изменения внутренней энергии отражает, очевидно, только особенности энергетики конформационных изменений при деформации макромолекул ПДЭС и не включает в себя вклад от уменьшения $\Delta U_{p,t}$ при образовании мезофазы. С понижением температуры опыта зависимость $\Delta U_{p,t}$ резко отклоняется вниз, причем чем ниже температура и меньше содержание ПСС, тем больше это отклонение, связанное с образованием ориентированной мезофазы.

Следующим этапом является анализ деформационных зависимостей отношения изменения внутренней энергии к работе $(\Delta U/W)_{p,t}$ сшитых ПДЭС (рис. 6). В области деформаций от 100 до 200% величина $(\Delta U/W)_{p,t}$ для эластомеров почти не зависит от деформации и стремится к постоянному значению энергетической составляющей $(\Delta U/W)_{v,t}$, которая является характеристикой химической природы данного эластомера и означает долю внутримолекулярных энергетических изменений, обусловленную только конформационными изменениями. Из рис. 6 сле-

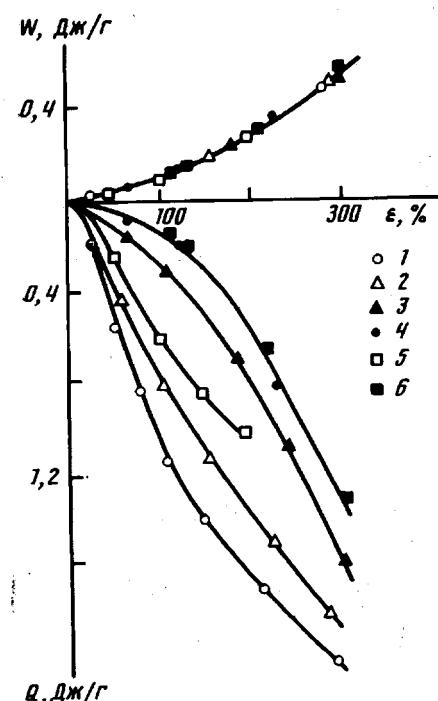


Рис. 4

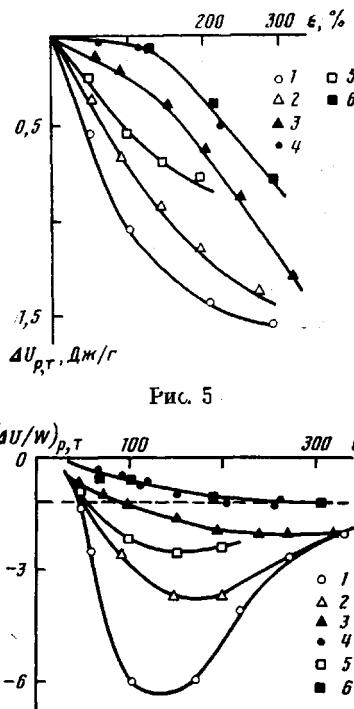


Рис. 5

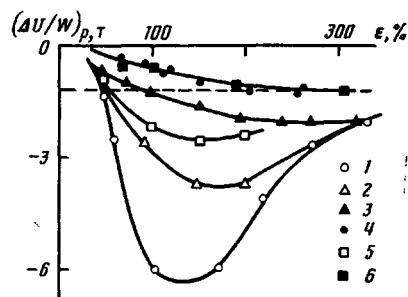


Рис. 6

Рис. 4. Деформационные зависимости работы W и теплоты Q ПДЭС. Здесь и на рис. 5 и 6 содержание ПСС 15 (1-4) и 45 вес.% (5, 6). $T=20$ (1, 5), 30 (2), 50 (3), 70-100 (4) и 80° (6)

Рис. 5. Деформационные зависимости изменения внутренней энергии спищих образцов ПДЭС при разных температурах

Рис. 6. Деформационные зависимости $(\Delta U/W)_{p,T}$ спищих образцов ПДЭС при разных температурах. Штриховой линией обозначено значение внутримолекулярной составляющей ПДЭС

дует, что деформационная зависимость $(\Delta U/W)_{p,T}$ для обоих образцов ПДЭС при температурах опыта выше 60° является единой и типичной для эластомеров; энергетическая составляющая при этом оказалась равной $-1,1$. Такое большое значение энергетической составляющей не получено пока ни для одного известного эластомера, и ее анализ требует отдельного рассмотрения. Пока следует отметить тот факт, что с понижением температуры опыта даже при малых степенях деформации спищих ПДЭС резко снижаются значения $(\Delta U/W)_{p,T}$ подобно тому, как это проявляется при кристаллизации эластомеров в процессе растяжения. Для образца ПДЭС с меньшим содержанием ПСС и при комнатной температуре это снижение максимально. По мере того как процесс образования ориентированной мезофазы при деформации спищих ПДЭС заканчивается, отношение $(\Delta U/W)_{p,T}$ начинает возрастать и стремиться к значению энергетической составляющей.

Таким образом, анализ энтропийных и энергетических эффектов при растяжении спищих ПДЭС свидетельствует о том, что их поведение при температурах опыта выше 60° подчиняется основным закономерностям изменения термоупругих свойств, характерным для поведения эластомеров. Упругость ПДЭС при этих температурах не является чисто энтропийной, а сопровождается внутримолекулярными сильно отрицательными энергетическими изменениями. Процесс образования ориентированной мезофазы при растяжении спищих ПДЭС при температурах ниже 60° вносит свой вклад в их механотепловое поведение тем в большей степени, чем ниже температура и меньше содержание спишающего агента.

Авторы благодарят А. Н. Озерина за помощь в обсуждении результатов рентгенографического исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Papkov V. S., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Litvinov V. M., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
2. Tsvankin D. Ya., Papkov V. S., Zhukov V. P., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
3. Papkov V. S., Svistunov V. S., Godovsky Yu. K., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 9. P. 1858.
4. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию:
21.VIII.1986.

MESOPHASE FORMATION IN CROSSLINKED POLYDIETHYLSILOXANES UNDER UNIAXIAL STRETCHING

Godovskii Yu. K., Volegova I. A., Valetskaya L. A., Rebrov A. V.,
Novitskaya L. A., Rotenburg S. I.

Summary

Crosslinked polydiethylsiloxane samples have been studied by deformational calorimetry, optical microscopy and X-ray analysis methods. For definite degree of stretching the formation of oriented mesophase is observed being sensitive to stretching temperature and crosslinking agent amount.