

УДК 541.64:539(2+3)

© 1990 г. Ю. К. Годовский, И. А. Волегова, А. В. Ребров,  
Л. А. Новинская, С. Б. Долгопоск, И. Г. Колокольцева

**МЕЗОМОРФНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ.  
ОБРАЗОВАНИЕ ОРИЕНТИРОВАННОЙ МЕЗОФАЗЫ  
В ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНОВОМ БЛОКЕ ПРИ ОДНООСНОМ  
РАСТЯЖЕНИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

Методами сканирующей и деформационной калориметрии и рентгенографического анализа изучены блок-сополимеры, одним из компонентов которых является полидиэтилсилоксан. Установлено критическое значение ММ полидиэтилсилоксанового блока, соответствующее началу образования в нем ориентированной мезофазы при одноосном растяжении.

В последние годы синтезирован и интенсивно изучается новый класс блок-сополимеров поликонденсационного типа, в которых один из блоков обладает мезоморфными свойствами. Особый интерес представляет использование в качестве мезоморфного блока олигомеров полидиэтилсилоксана (ПДЭС) — гибкоцепного полимера, который, несмотря на отсутствие в его макромолекулах классических мезогрупп, может существовать после плавления кристаллической фазы в мезоморфном состоянии. Поскольку значение ММ блоков в поликонденсационных блок-сополимерах обычно находится на уровне олигомеров, то для мезоморфных блок-сополимеров естественно возникает вопрос о влиянии ММ мезоморфного блока на процесс образования в нем мезофазы. Вместе с тем для блок-сополимеров с мезоморфными блоками представляет интерес изучение их поведения при одноосном растяжении. Так, в работе [1] для ПДЭС высокой ММ ( $\sim 10^6$ ), химически сшитого полифункциональной силоксановой смолой (ПСС), было установлено, что под воздействием механического поля в условиях одноосного растяжения в нем происходит образование ориентированной мезофазы.

Цель данной работы — изучение деформации блок-сополимеров, в которых в качестве «гибкого» блока использованы олигомеры ПДЭС различной ММ, а в качестве «жесткого» — полифенилсилескквиоксановые (ПФСО) и полиарилатные фрагменты. Согласно литературным данным [2, 3], силоксановые полимеры, как правило, несовместимы с другими полимерами, поэтому следует ожидать несовместимости компонентов и в этих блок-сополимерах. Несовместимость компонентов и их химическое связывание между собой должны обеспечивать микрофазовое разделение в исследованных блок-сополимерах [4]. В случае доминирующего количества ПДЭС и при комнатной температуре, при которой он является мягким эластичным компонентом, жесткие ПФСО- или полиарилатные домены будут являться сшивающими узлами для каучукоподобной матрицы ПДЭС. Исследование деформации таких систем позволяет изучить влияние молекулярной массы ПДЭС на процесс образования в нем ориентированной мезофазы.

В таблице представлены составы исследованных блок-сополимеров на основе ПДЭС и ПФСО (I) и ПДЭС и полиарилата (II). Для сравнения использовали ряд гомоолигомеров ПДЭС с  $M=5000, 9000$  и  $15000$ . Блок-сополимеры I были дополнительно сшиты небольшим количеством (0,5 вес.%) аминотоксисилана в течение 1 ч при  $185^\circ$  для того чтобы можно было изучить процесс одноосного растяжения этих образцов при повышенной температуре.

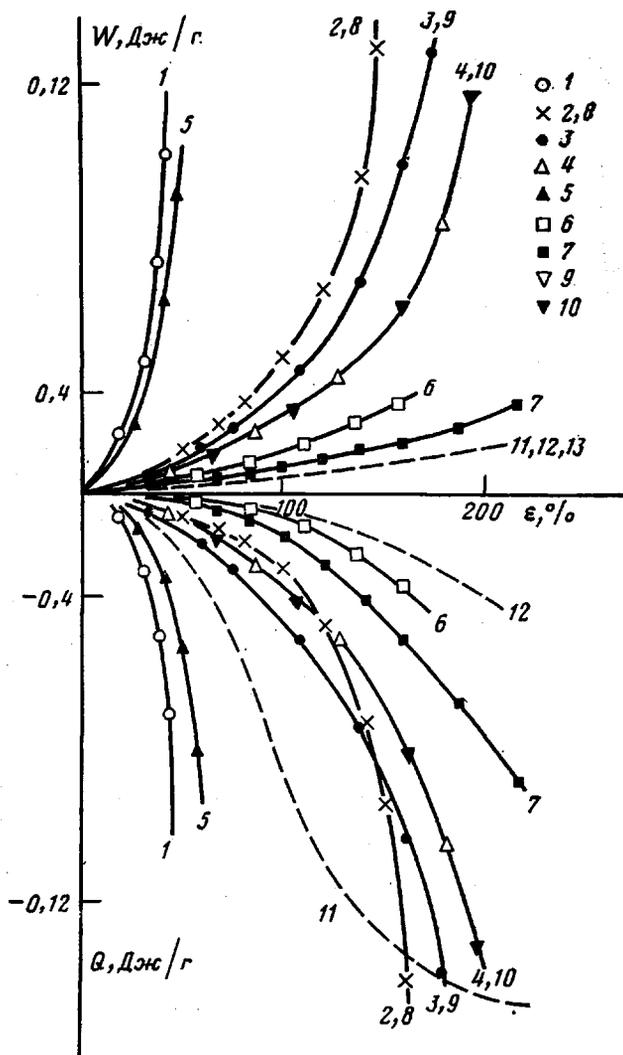


Рис. 1. Деформационные зависимости работы  $W$  и теплоты  $Q$  для блок-сополимеров ПФСО - ПДЭС с ММ блоков 6200-9000 (1), 4100-9000 (2, 8), 8300-15 000 (3, 9), 8300-20 400 (4, 10) и блок-сополимеров полиарилат - ПДЭС с ММ блоков 4000-9000 (5), 4000-15 000 (6), 4600-20 400 (7). Штриховой линией показаны деформационные зависимости  $W$  и  $Q$  для сшитого ПДЭС с содержанием ПСС 15 (11, 12) и 45 вес.% (12, 13).  $T=20$  (1-7, 11, 13), 70 (8-10) и 140° (12)

Фазовые и релаксационные переходы в гомоолигомерах ПДЭС и блок-сополимерах определяли по термограммам нагревания, полученным с помощью сканирующего калориметра ДСК-2 «Перкин - Эльмер». Состояние мезофазы в ПДЭС-блоке блок-сополимеров оценивали по данным рентгенографического анализа в больших углах. Одновременное измерение механической работы и тепловых эффектов, сопровождающих одноосное растяжение пленочных образцов блок-сополимеров, проводили на деформационном микрокалориметре [5] в области температур от комнатной до 100°. Следует подчеркнуть, что при этом использовали предварительно размягченные образцы блок-сополимеров. (Явление размягчения характерно для большинства каучукоподобных блок-сополимеров и связано с тем, что при первом растяжении происходит разрушение жесткой доменной сетки, а при последующих растяжениях фрагментированные жесткие домены выступают в роли полифункционального усиливающего наполнителя).

Данные по фазовым и релаксационным переходам, полученные для блок-сополимеров, позволили оценить их фазовое состояние. Оказалось, что составляющие компоненты блок-сополимеров обоих типов, как и предполагалось, несовместимы между собой. Об этом свидетельствует наличие на термограммах нагревания блок-сополимеров не зависящей от

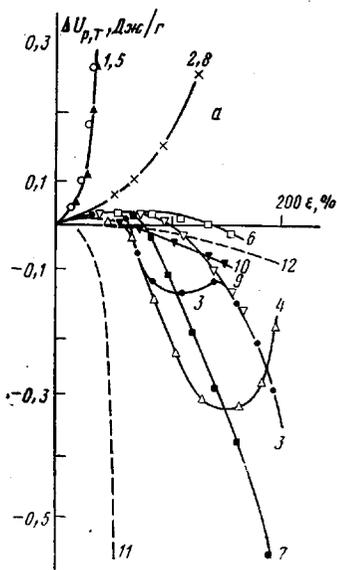
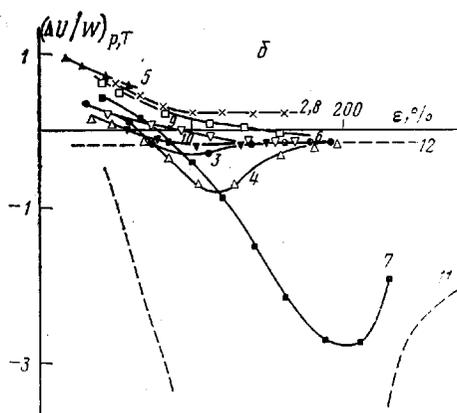


Рис. 2. Деформационные зависимости  $\Delta U_{p,T}$  (а) и  $(\Delta U/W)_{p,T}$  (б) для исследованных блок-сополимеров и сшитого ПДЭС [1]. Номера кривых те же, что и на рис. 1



состава блок-сополимера температуры стеклования ПДЭС-блока, соответствующей температуре стеклования гомополимера ПДЭС [6]. При значении  $M > 5000$  ПДЭС-блок в блок-сополимерах I и II кристаллизуется, и на термограммах таких блок-сополимеров кроме температуры стеклования ПДЭС-блока появляются фазовые переходы, характерные для гомополимера ПДЭС: переход кристалл — кристаллы при  $-70^\circ$  и плавление при  $-30 \dots -20^\circ$  [6]. Однако выше температуры плавления и при большом содержании ПДЭС является каучукоподобной матрицей и в таких блок-сополимерах.

Наличие мезофазного перехода не было обнаружено на термограммах ни изотропных образцов блок-сополимеров, ни исходных гомоолигомеров ПДЭС, так как в блок-сополимерах молекулярная масса ПДЭС-блока не превышала значения 20 000, а в исследованном ряду гомоолигомеров ПДЭС отсутствовали гомоолигомеры с ММ, большей 15 000. Минимальное значение молекулярной массы ПДЭС, для которого была обнаружена мезофаза, получено в работе [6] и составляет 58 000, но при этом набор гомоолигомеров ПДЭС с малыми ММ был тоже недостаточным и включал лишь значения 1000 и 58 000. Таким образом, критическая ММ, соответствующая началу образования мезофазы в гомоолигомерах ПДЭС, остается пока еще не выясненной, а точное ее значение находится в интервале между 15 000 и 58 000.

Одноосное растяжение исследованных блок-сополимеров может способствовать образованию ориентированной мезофазы в ПДЭС-блоке. Поэтому представляет интерес рассмотреть данные изучения термодинамики деформации блок-сополимеров, поскольку, как было показано в работе [1], деформационные зависимости тепловых и энергетических эффектов сшитого ПДЭС высокой ММ оказываются чувствительными к про-

#### Состав исследованных блок-сополимеров

| Блок-сополимер | ММ жесткого блока | ММ блока ПДЭС * | Содержание ПДЭС, вес. % | Блок-сополимер | ММ жесткого блока | ММ блока ПДЭС * | Содержание ПДЭС, вес. % |
|----------------|-------------------|-----------------|-------------------------|----------------|-------------------|-----------------|-------------------------|
| I              | 4100              | 5 000(47)       | 54                      | II             | 4000              | 5 000(47)       | 55                      |
|                | 6200              | 9 000(89)       | 57                      |                | 4000              | 9 000(89)       | 70                      |
|                | 4100              | 9 000(89)       | 66                      |                | 4000              | 15 000(146)     | 80                      |
|                | 8300              | 15 000(146)     | 64                      |                | 4600              | 20 400(200)     | 82                      |
|                | 8300              | 20 400(200)     | 71                      |                |                   |                 |                         |

\* В скобках указана степень поликонденсации блока.

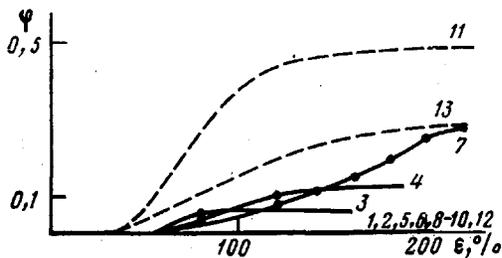


Рис. 3

Рис. 3. Деформационные зависимости степени мезофазности ПДЭС-блока в исследованных блок-сополимерах и сшитого ПДЭС [1]. Номера кривых те же, что и на рис. 1

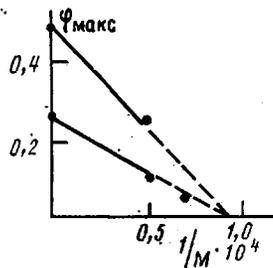


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости максимальной доли мезофазности ПДЭС, которая может быть достигнута при растяжении исследованных блок-сополимеров и сшитого ПДЭС [1] от обратной величины молекулярной массы ПДЭС. Пояснения в тексте

цессу образования в нем ориентированной мезофазы. На рис. 1 представлены зависимости механической работы  $W$  и тепловых эффектов  $Q$  от степени растяжения при комнатной температуре и при  $70^\circ$ . В работе [1] было показано, что образование ориентированной мезофазы при растяжении сшитого ПДЭС сопровождается резким возрастанием тепловыделения. Однако, как следует из рис. 1, деформационные зависимости тепловых эффектов блок-сополимеров I, полученные при комнатной температуре и при  $70^\circ$  (выше температурной области существования ориентированной мезофазы), мало различаются между собой. По-видимому, ориентированная мезофаза ПДЭС если и образуется при растяжении этих блок-сополимеров, то в очень незначительном количестве.

Из величин работы и тепловых эффектов были вычислены величины изменения внутренней энергии  $\Delta U_{p,t}$ , которые представлены на рис. 2 для блок-сополимеров I и II в зависимости от степени растяжения и температуры. Как следует из рис. 2, а изменение  $\Delta U_{p,t}$  при деформации блок-сополимеров имеет сложный характер и определяется прежде всего количеством жесткого компонента. Кроме того, сравнительное рассмотрение деформационных зависимостей  $\Delta U_{p,t}$ , полученных для блок-сополимеров I при комнатной температуре и при  $70^\circ$ , показывает значительное отличие некоторых из них, что может быть связано с образованием ориентированной мезофазы. Чтобы разделить влияние этих двух основных факторов на изменение  $\Delta U_{p,t}$  при деформации блок-сополимеров, следует вначале рассмотреть зависимости, полученные для блок-сополимеров I при повышенной температуре (кривые 8–10). Оказалось, что при одноосном растяжении блок-сополимеров I в отсутствие образования ориентированной мезофазы наблюдается инверсионное изменение  $\Delta U_{p,t}$  от положительных значений к отрицательным, причем с увеличением содержания жесткого компонента в блок-сополимерах точка инверсии смещается в сторону больших степеней растяжения. Еще большее увеличение содержания жесткого компонента приводит к тому, что величина  $\Delta U_{p,t}$  таких блок-сополимеров положительна при всех значениях деформации (рис. 2, а, кривая 8). На рис. 2, б представлены деформационные зависимости отношения изменения внутренней энергии к работе  $(\Delta U/W)_{p,t}$ . В области умеренных деформаций это отношение 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.

Зависимости, выраженные кривыми 8–10 на рис. 2, б, полученные для блок-сополимеров I при повышенной температуре, имеют типичный для эластомеров вид. При этом было оценено значение энергетической составляющей ПДЭС, которое оказалось равным  $-0,2$ . В работе [1] изучение растяжения сшитых образцов ПДЭС проводили при температуре не выше

100°, и, как показали последующие исследования, при этой температуре образование ориентированной мезофазы хотя в незначительном количестве, но происходит. Этим объясняется такое низкое значение энергетической составляющей (-1,1), полученное для ПДЭС в работе [1]. При 140° удалось практически полностью избежать образования ориентированной мезофазы, при этом энергетическая составляющая ПДЭС оказалась равной также -0,2. Отрицательное значение энергетической составляющей для ПДЭС означает, что растяжение ПДЭС-матрицы в блок-сополимерах при повышенной температуре без образования ориентированной мезофазы сопровождается отрицательными энергетическими изменениями, на которые на начальной стадии деформации накладываются положительные изменения внутренней энергии в результате изменения межмолекулярных взаимодействий в жестком компоненте, смещая точку инверсии на энергетических зависимостях блок-сополимеров в сторону больших степеней растяжения.

При большом содержании жесткого компонента положительные энергетические изменения в нем превалируют над отрицательными энергетическими изменениями в ПДЭС. Для таких блок-сополимеров  $\Delta U_{p,t}$  положительна при всех значениях деформации, а энергетическая составляющая ПДЭС оказывается положительной (рис. 2, б, кривая 8), потеряв, по-видимому, свой основной смысл как доля только внутримолекулярных изменений ПДЭС и включая в себя межмолекулярные взаимодействия в жестком компоненте.

В случае образования ориентированной мезофазы при растяжении блок-сополимеров при комнатной температуре на указанной выше характер изменения  $\Delta U_{p,t}$  должны накладываться резкие отрицательные энергетические изменения, как это было установлено для сшитого ПДЭС высокой ММ в работе [1]. Действительно, деформационные зависимости  $\Delta U_{p,t}$  некоторых блок-сополимеров, полученные при комнатной температуре (рис. 2, а, кривые 3, 4, 7), при достижении определенной степени растяжения начинают резко отклоняться в сторону отрицательных значений тем больше, чем больше содержание и молекулярная масса ПДЭС-блока. На зависимостях тех же блок-сополимеров, но полученных при повышенной температуре (рис. 2, а, кривые 9, 10), эти отклонения не наблюдаются. Наиболее отчетливо образование ориентированной мезофазы проявляется на деформационных зависимостях  $(\Delta U/W)_{p,t}$  рис. 2, б. В случае если растяжение эластомера сопровождается его кристаллизацией или образованием в нем ориентированной мезофазы, как это было показано в работе [1], для сшитого ПДЭС высокой ММ деформационная зависимость  $(\Delta U/W)_{p,t}$  начинает резко отклоняться от горизонтального направления в сторону более отрицательных значений. По мере того как процесс образования ориентированной мезофазы при деформации сшитого ПДЭС заканчивается, отношение  $(\Delta U/W)_{p,t}$  начинает возрастать.

Отклонения на деформационных зависимостях  $(\Delta U/W)_{p,t}$ , полученных при комнатной температуре (рис. 2, б, кривые 3, 4, 7), наблюдаются для тех блок-сополимеров, для которых отмечены отклонения на зависимостях  $\Delta U_{p,t}$  от деформации (рис. 2, а, кривые 3, 4, 7). Минимальное значение молекулярной массы ПДЭС-блока, для которого обнаружено образование ориентированной мезофазы, равно 15 000. Этот вывод подтверждается результатами рентгенографического анализа в больших углах. На дифрактограмме растянутого ( $\epsilon=100\%$ ) образца блок-сополимера ПФСО — ПДЭС с ММ блоков 8300—15 000, снятой вдоль экватора текстуррентгенограммы наряду с аморфным гало отчетливо виден рефлекс  $2\theta=11,03^\circ$ , являющийся основным рефлексом, характерным для мезоморфной структуры ПДЭС [7].

По разности энергетических эффектов, полученных при разных температурах для одной и той же степени растяжения блок-сополимера, можно оценить теплоту образования ориентированной мезофазы в ПДЭС-блоке для данной степени растяжения этого блок-сополимера. На рис. 3 представлены значения степени мезофазности ПДЭС-блока в исследованных блок-сополимерах в зависимости от степени растяжения и темпера-

туры. Здесь же для сравнения показано возрастание в процессе растяжения степени мезофазности шитого ПДЭС высокой ММ с различным количеством ПСС [1]. Для определения степени мезофазности ПДЭС-блока и шитого ПДЭС использовали значение теплоты плавления мезофазы в гомополимере ПДЭС высокой ММ, равное 2,7 Дж/г [6]. Из рис. 3 следует, что чем меньше содержание жесткого компонента или сшивающего агента, а также чем больше молекулярная масса ПДЭС-блока, тем большая степень мезофазности может быть достигнута при растяжении блок-сополимера или шитого ПДЭС. При повышенной температуре растяжение и блок-сополимеров, и шитых ПДЭС не сопровождается образованием ориентированной мезофазы.

На рис. 4 представлены максимальные значения доли мезофазности ПДЭС, полученные при растяжении исследованных в данной работе блок-сополимеров и в работе [1] шитых ПДЭС, в зависимости от обратной величины молекулярной массы ПДЭС. Нижняя прямая объединяет значения  $\Phi_{\text{макс}}$  для блок-сополимеров и шитого ПДЭС с содержанием соответственно жесткого компонента или ПСС 30–40 вес.%, а верхняя прямая – 15–20 вес.%. Экстраполяция обеих прямых на ось абсцисс дает значение молекулярной массы ПДЭС 11 000. Таким образом, при растяжении блок-сополимеров с ПДЭС-блоком, ММ которого превышает это критическое значение, следует ожидать образования ориентированной мезофазы ПДЭС. Однако максимальная доля мезофазности ПДЭС-блока при этом определяется его ММ и содержанием жесткого компонента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовский Ю. К., Волегова И. А., Валецкая Л. А., Ребров А. В., Новинская Л. А., Ротенбург С. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 359.
2. Годовский Ю. К., Конюхова Е. В., Малинский Ю. М., Мелешкевич В. П., Долгоплоск С. Б., Щербакова Т. К., Дорофеев Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 73.
3. Дорофеев Л. П., Новинская Л. А., Долгоплоск С. Б., Колокольцева И. Г., Годовский Ю. К., Конюхова Е. В., Волегова И. А., Меткин И. А., Лобков В. Д., Мелешкевич В. П. // VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Рига, 1986. С. 90.
4. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. С. 480.
5. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1979. С. 216.
6. 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.
7. Tsvankin D. Ja., 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.

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

Поступила в редакцию  
28.12.88

Yu. K. Godovskii, I. A. Volegova, A. V. Rebrov, L. A. Novinskaya,  
S. B. Dolgoplosk, I. G. Kolokol'tseva

#### MESOMORPHIC BLOCK COPOLYMERS. FORMATION OF THE ORIENTED MESOPHASE IN THE POLYDIETHYLSILOXANE BLOCK UNDER UNIAXIAL STRETCHING OF BLOCK COPOLYMERS

#### Summary

Block copolymers containing polydiethylsiloxane as one of the components have been studied by scanning and deformational calorimetry and X-ray analysis methods. The critical value of MM of the polydiethylsiloxane block corresponding to beginning of formation of oriented mesophase under uniaxial stretching was found.