

УДК 541.64.536.7:547.1'128

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ МЕЗОФАЗЫ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ В СМЕСЯХ С ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОМ¹

© 1997 г. И. А. Волегова*, Е. В. Конюхова*, Ю. К. Годовский*, Н. Bergmans**

*Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

**Katholieke Universiteit Leuven
Celestijnlaan 200F, B-3001 Heverlee-Leuven, Belgium

Поступила в редакцию 10.04.97

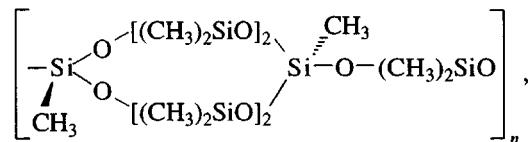
Принята в печать 24.04.97 г.

Методами ДСК и оптической микроскопии исследованы температурные переходы в смесях циклолинейных полиоргансилоксанов различного строения и ПДМС различной ММ. Обнаружено влияние типа циклолинейного полиоргансилоксана и длины цепи ПДМС на совместимость компонентов в смесях. Процесс образования мезофазы в циклолинейном полиоргансилоксане зависит от ММ и содержания ПДМС в смеси. Описано фазовое состояние исследованных смесей при комнатной температуре.

Полимерные смеси, один или оба компонента которых относятся к термотропным полностью ароматическим ЖК-полиэфиром, являются предметом интенсивных исследований [1, 2].

Изотропизация указанных ЖК-полиэфиров происходит в области высоких температур и совпадает с их термической деструкцией. В отличие от них такие термотропные мезоморфные полимеры, как циклолинейные полиоргансилоксаны (ЦП), характеризуются температурой изотропизации, находящейся значительно ниже начала термической деструкции. Это позволяет исследовать процесс образования мезофазы для этих полимеров в зависимости от их химического строения (размера цикла, заместителей у атома кремния, длины линейного силоксанового участка, соединяющего соседние циклы), стереорегулярности и ММ [3–5].

Для дальнейшего развития представлений о мезофазах также представляет интерес исследование возможности формирования мезоморфного состояния в смесях ЦП с полимерами близкого химического строения и влияния совместимости компонентов смеси на данный процесс. Цель настоящей работы – исследование температурных переходов в смесях трех ЦП

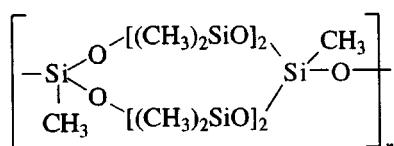


ЦП-2, ЦП-3

где $n = 32$ (ЦП-1), 100 (ЦП-2) и 30 (ЦП-3), а также ПДМС различной ММ.

Введение гибкой диметилсилоксановой развязки между шестичленными органосилоксановыми циклами может существенно повысить степень химического родства и тем самым улучшить совместимость компонентов в смесях ЦП-2, ЦП-3–ПДМС по сравнению со смесями ЦП-1–ПДМС. В свою очередь изменение молекуллярной массы ЦП и ПДМС также должно сильно влиять на совместимость компонентов в исследованных смесях.

Недавно [6] было обнаружено, что ЦП способны образовывать монослои на воде, которые при сжатии самоорганизуются в мультислои, причем необходимым условием самоорганизации является нахождение полимера в мезоморфном состоянии. При изучении сжатия таких монослоев смесей ЦП–ПДМС [7] было установлено, что совместимость компонентов значительно влияет на процесс образования мультислоев. В связи с этим также представляется интересным на основе данных о температурных переходах охарактеризовать фазовое состояние исследованных смесей при комнатной температуре.



ЦП-1

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32497) и фонда INTAS (грант 93-0753ext).

Таблица 1. Характеристики температурных переходов исходных компонентов

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	Холодная кристаллизация		Плавление кристаллов		Плавление мезофазы		Кристаллизация		Образование мезофазы	
		$T_{x, kp}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$	$T_{pl}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$	$T_{iz}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$	$T_{kp}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$
ЦП-1	-90	-	-	-	-	253	3	44	1	230	3
ЦП-2	-90	-	-	10	19	93	3	-14	18	71	3
ЦП-3	-90	-	-	-5, -18	15	58	2	-40	13	36	2
ПДМС-600	-130	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПДМС-5600	-120	-75	11	-47	11	-	-	-	-	-	-
ПДМС-44000	-120	-66	5	-41	5	-	-	-	-	-	-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза и основные свойства ЦП-1 и ЦП-2, ЦП-3 описаны в работах [8, 9].

ЦП-1 – полимер атактического строения (степень поликонденсации $n = 32$, $M_w = 17\,000$, $M_w/M_n = 5.6$) выше температуры стеклования ($T_c = -90^\circ\text{C}$) и до температуры изотропизации ($T_{iz} = 250^\circ\text{C}$) находится в мезоморфном состоянии (табл. 1).

ЦП-2 – полимер *транс*-тактического строения (содержание *транс*-формы более 95%, $n = 100$, $M_w = 51\,000$, $M_w/M_n = 8.2$, $T_c = -90^\circ\text{C}$) выше температуры плавления кристаллитов ($T_{pl} = 10^\circ\text{C}$) и до $T_{iz} = 93^\circ\text{C}$ находится в мезоморфном состоянии (табл. 1).

ЦП-3 – полимер *транс*-тактического строения (содержание *транс*-формы более 95%, $n = 30$, $M_w = 19\,000$, $M_w/M_n = 1.7$, $T_c = -90^\circ\text{C}$) выше $T_{pl} = -5^\circ\text{C}$ и до $T_{iz} = 58^\circ\text{C}$ находится в мезоморфном состоянии (табл. 1).

ПДМС-600: $n = 6$, $M_w = 600$, $M_w/M_n = 1.1$, $T_c = -130^\circ\text{C}$, выше 120°C интенсивно испаряется, поэтому смеси на его основе не нагревали выше 110°C .

ПДМС-5600: $n = 75$, $M_w = 5600$, $M_w/M_n = 2.8$, $T_c = -120^\circ\text{C}$.

ПДМС-44 000: $n = 600$, $M_w = 44\,000$, $M_w/M_n = 4.8$, $T_c = -120^\circ\text{C}$.

При охлаждении ниже T_c независимо от скорости охлаждения все указанные ПДМС не кристаллизуются. При последующем нагревании для двух последних ПДМС наблюдается “холодная” кристаллизация при -70°C , а затем плавление при -40°C (табл. 1).

Смеси ЦП–ПДМС готовили растворением полимеров в хлороформе с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении до постоянной массы. Состав исследованных смесей приведен в табл. 2.

Фазовое состояние смесей оценивали по температурам переходов, которые определяли с помощью прибора ДСК-7 “Perkin-Elmer”. Условия проведения эксперимента для всех образцов бы-

ли одинаковы: охлаждение навески полимерной смеси массой ~ 10 мг от 25 до -150°C со скоростью 200 град/мин; первое нагревание от -150°C до конечной температуры T_k , превышающей T_{iz} ЦП на 50°C , со скоростью 20 град/мин; охлаждение от T_k до -150°C со скоростью 20 град/мин; повторное нагревание от -150°C до T_k со скоростью 20 град/мин.

Таблица 2. Составы исследованных смесей

Циклонейный полиорганосилоксан	M_{PDMS}	Содержание ПДМС, мас. %	Тип смесей
ЦП-1	600	50	I
		50	I
	44000	10	III
		20	II
		30	II
		40	II
		50	II
	5600	10	III
		20	III
		30	III
		40	III
		50	III
ЦП-2	600	75	II
		10	III
		20	III
		30	III
		40	III
	44000	50	III
		75	II
		10	III
		20	III
		30	III
ЦП-3	600	40	III
		50	III
		75	II
		10	III
		20	III
	5600	30	III
		40	III
		50	III
		75	II
		10	III
	44000	20	III
		30	III
		40	III
		50	III
		75	II
	600	10	III
		20	III
		30	III
		40	III
		50	III

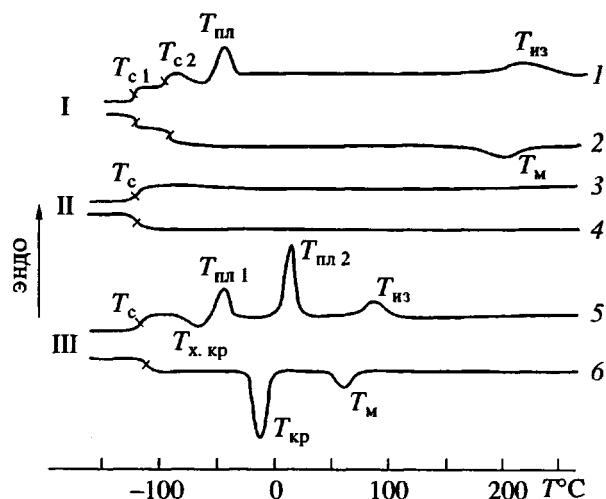


Рис. 1. Типичные ДСК-термограммы нагревания (1, 3, 5) и охлаждения (2, 4, 6) для смесей ЦП-1 : ПДМС-44000 (1, 2), ЦП-2 : ПДМС-600 (3, 4) и ЦП-2 : ПДМС-44000 (5, 6). Состав смесей 50 : 50.

Структуру образцов изучали на поляризационном микроскопе МИН-8 с использованием нагревательного столика FP-82 "Mettler". Толщина образца, помещенного между покровными стеклами, составляла ~100 мкм. Наблюдения проводили в проходящем свете и в скрещенных поляризаторах в интервале 25–300°C и скорости нагревания и охлаждения 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены три группы типичных ДСК-термограмм нагревания и охлаждения, характерных для исследованных смесей в зависимости от типа циклонинейного полимера и молекуллярной массы ПДМС.

Смеси на основе циклонинейного полимера без гибкой связки (ЦП-1)

К группе I относятся смеси ЦП-1 (без гибкой связки) и ПДМС в широком диапазоне значений ММ. На ДСК-термограммах трех материалов наблюдаются две температуры стеклования (T_{c1} и T_{c2}), характерные для чистых исходных полимеров (табл. 1). Этот факт свидетельствует о несовместимости компонентов в смесях группы I до T_m .

На рис. 1 (кривые 1 и 2) приведены ДСК-термограммы нагревания и охлаждения смеси ЦП-1 : ПДМС-44000 (содержание ПДМС равно 50 мас. %). Кроме T_{c1} и T_{c2} , на ДСК-термограмме нагревания таких смесей наблюдаются последовательно следующие переходы: холодная кристаллизация ($T_{x.kp}$) и плавление (T_{pl}) ПДМС и выше комнатной температуры изотропизация (T_{iz}) ЦП-1. Термограмма охлаждения смесей ЦП-1 : ПДМС-44000 из

изотропного расплава показывает, что образование мезофазы ЦП-1 происходит при T_m . Следует отметить, что значения теплот плавления и образования мезофазы ЦП-1 в смесях группы I практически остаются такими же, как в чистом компоненте (табл. 1).

Согласно данным ДСК, в смесях ЦП-1-ПДМС отсутствует заметное влияние ПДМС на процесс образования мезофазы циклонинейного полиганосилоксана.

Кроме того, на основе данных о температурных переходах можно следующим образом охарактеризовать фазовое состояние смесей группы I при комнатной температуре: компоненты полностью несовместимы, причем фаза ПДМС находится в жидком, а фаза полимера ЦП-1 – в мезоморфном состоянии. Калориметрические данные хорошо согласуются с визуальными и оптико-микроскопическими наблюдениями. Расслоение в смеси ЦП-1-ПДМС-600 (при содержании ПДМС 50 мас. %) отчетливо обнаруживается визуально. Неоднородность смеси ЦП-1-ПДМС-44000 (содержание ПДМС 50 мас. %) видна под оптическим микроскопом. На рис. 2а представлена микрофотография этой смеси в проходящем свете при 20°C, на которой отчетливо видны прозрачная фаза ПДМС и непрозрачная мелкоигольчатая мезофаза ЦП-1.

Смеси на основе циклонинейных полимеров с гибкой связкой (ЦП-2, ЦП-3)

Вначале рассмотрим смеси на основе ЦП-2. На рис. 3а представлены зависимости температурных переходов от состава для смесей ЦП-2-ПДМС-600. Для них характерно наличие одной T_c , значение которой зависит от содержания ПДМС. Штриховой линией показана теоретически рассчитанная по формуле Фокса [10] зависимость T_c от состава для этой смеси, если принять, что образуются однофазные растворы вследствие взаимной растворимости компонентов. Экспериментальные значения T_c хорошо совпадают с теоретически рассчитанными. Кроме того, становится шире калориметрически определяемый интервал стеклования, что характерно для совместимых и частично совместимых смесей.

С увеличением содержания ПДМС-600 резко снижаются температуры изотропизации и образования мезофазы ЦП-2, а также теплоты этого перехода, представленные на рис. 4 (кривая 4). При содержании ПДМС выше 10 мас. % не происходит образование мезофазы ЦП-2. По-видимому, это влечет за собой резкое снижение температуры плавления кристаллитов ЦП-2 и прекращение его кристаллизации при содержании ПДМС-600 выше 30% (рис. 4, кривая 1).

Единственная температура стеклования, более широкий интервал стеклования и резкое снижение способности ЦП-2 к структурообразованию с

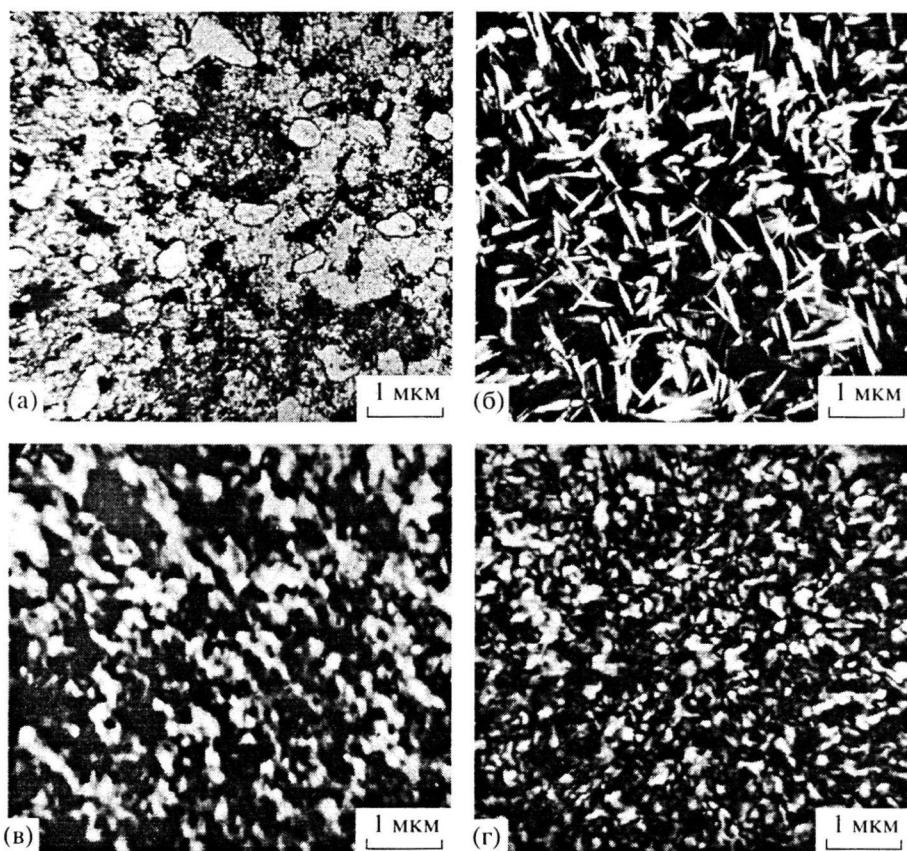


Рис. 2. Микрофотографии смеси ЦП-1 : ПДМС-44 000 в проходящем свете при 20°C (а), смеси ЦП-2 : ПДМС-44 000 (б), ЦП-1 (в) и ЦП-2 (г) в скрещенных поляроидах при 20°C. Состав смесей 50 : 50. Все образцы нагревали до $T_{из}$ и охлаждали со скоростью 10 град/мин.

увеличением содержания ПДМС-600 свидетельствуют о том, что эти смеси характеризуются образованием совмещенного расплава при температурах выше плавления мезофазы ЦП-2.

Таким образом, совместимость компонентов препятствует образованию мезофазы ЦП-2. При содержании ПДМС-600 выше 10 мас. % такие смеси при комнатной температуре представляют собой жидкий однофазный раствор. Под оптическим микроскопом для них наблюдается однородное прозрачное поле. Такой тип смесей мы отнесем к группе II. Типичные ДСК-термограммы этих материалов представлены на рис. 1 (кривые 3, 4).

Смеси с содержанием ПДМС-600 менее 10 мас. % относятся к группе III, так как при их охлаждении из расплава происходит образование мезофазы ЦП, в результате чего смеси такого типа при комнатной температуре являются двухфазными – мезофазы ЦП-2 и жидкая совмещенная фаза.

К группе III относятся также смеси ЦП-2–ПДМС-5600 и ЦП-2–ПДМС-44 000. Типичная ДСК-термограмма нагревания смесей группы III (рис. 1, кривая 5) содержит следующие переходы: одна T_c , “холодная” кристаллизация ($T_{x, kp}$) и плавление ($T_{пл, 1}$) ПДМС, плавление кристаллитов ($T_{пл, 2}$) и выше комнатной температуры изотропи-

зация ЦП-2. ДСК-термограмма охлаждения таких смесей из изотропного расплава (рис. 1, кривая 6) показывает, что образование мезофазы ЦП-2 происходит выше, а его кристаллизация – ниже комнатной температуры. На рис. 2б представлена микрофотография смеси ЦП-2–ПДМС-44 000 (содержание ПДМС равно 50 мас.%) в скрещенных поляроидах при 20°C, на которой на темном поле равномерно расположены крупные иглоподобные мезоморфные образования ЦП-2.

Зависимости температурных переходов от состава для смесей ЦП-2–ПДМС-5600 представлены на рис. 3б, а для смеси ЦП-2–ПДМС-44 000 – на рис. 3в. Штриховой линией показана теоретически рассчитанная зависимость T_c от состава для этих смесей в случае полного совмещения их компонентов. Отличие значений T_c от теоретически рассчитанных указывает на то, что при схлаждении смесей группы III из изотропного расплава в результате выделения мезофазы ЦП-2, а затем и его кристаллизации происходит обогащение остающейся совмещенной фазы ПДМС. Однако нельзя исключать возможность частичной совместимости компонентов в изотропном расплаве. Однозначно ответить на этот вопрос может построение фазовых диаграмм.

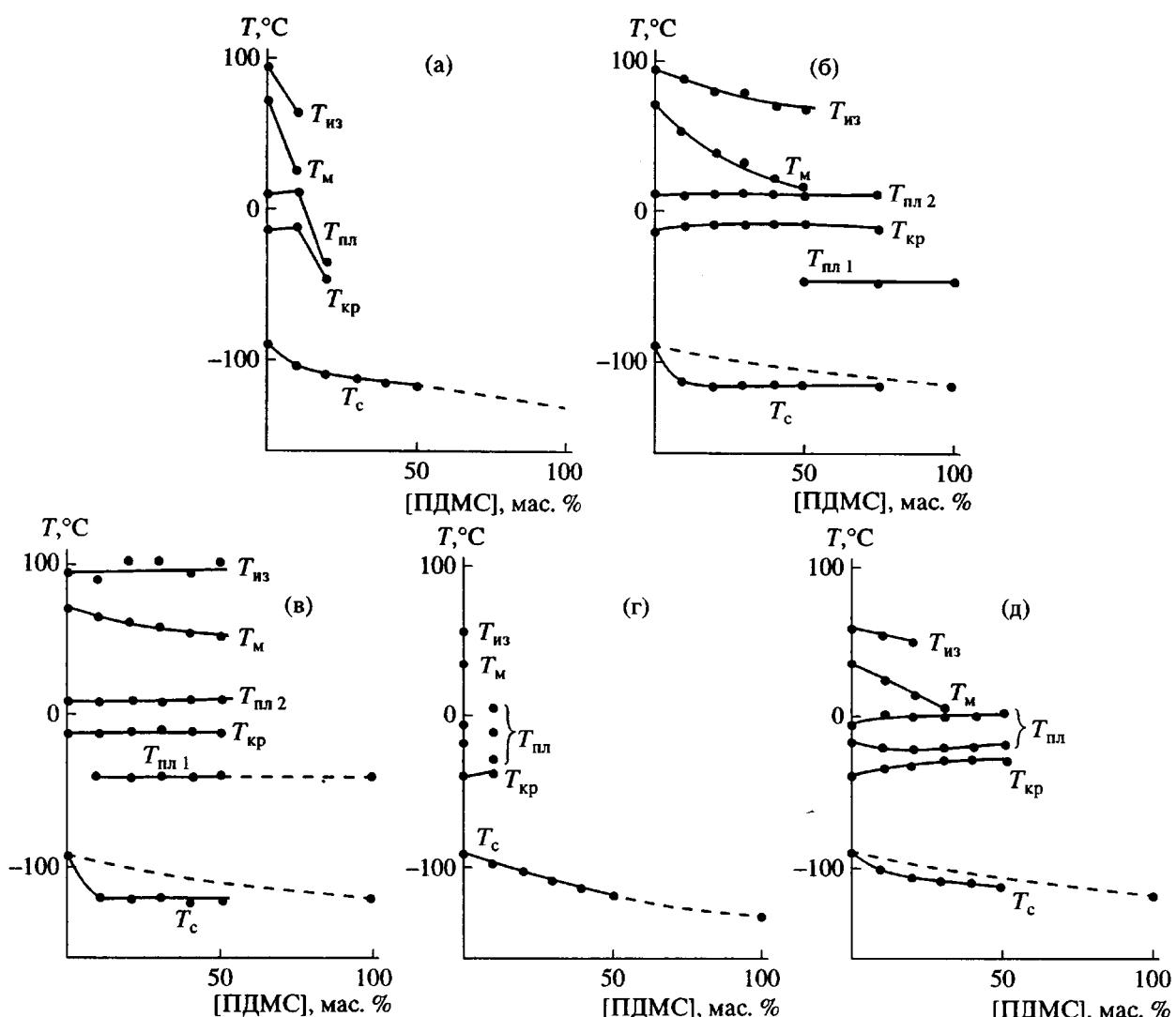


Рис. 3. Зависимости температурных переходов от состава для смесей: ЦП-2-ПДМС-600 (а), ЦП-2-ПДМС-5600 (б), ЦП-2-ПДМС-44 000 (в), ЦП-3-ПДМС-600 (г), ЦП-3-ПДМС-5600 (д).

На рис. 4 представлены зависимости теплоты плавления кристаллитов (кривые 2 и 3) и мезофазы (кривые 5 и 6) ЦП-2 от состава для смесей ЦП-2-ПДМС-5600 (кривые 2 и 5) и ЦП-2-ПДМС-44 000 (кривые 3 и 6). С увеличением содержания ПДМС способность ЦП-2 к образованию мезофазы падает. Чем выше молекулярная масса ПДМС, тем это влияние менее выражено. Так, если при содержании ПДМС 75% в смесях ЦП-2-ПДМС-5600 образование мезофазы практически не происходит, то в смесях ЦП-2-ПДМС-44 000 ее теплота плавления еще достаточно высока. Этот факт может свидетельствовать в пользу предположения о частичной совместимости компонентов в изотропном расплаве смесей ЦП-2 с ПДМС-5600 и ПДМС-44 000.

На рис. 3г и 3д представлены температурные переходы в зависимости от состава для смесей ЦП-3-ПДМС-5600 и ЦП-3-ПДМС-44 000 соответ-

ственно. Зависимости теплоты плавления кристаллитов (кривые 7-9) и мезофазы (кривые 10-12) ЦП-3 в смесях с ПДМС-600, ПДМС-5600 и ПДМС-44000 приведены на рис. 4 (кривые 7-12).

Сравнительное рассмотрение рис. 3 и 4 показывает, что смеси на основе ЦП-3 по характеру поведения аналогичны смесям на основе ЦП-2, однако влияние ПДМС на способность ЦП-3 к структурообразованию более значительное. Так, образование мезофазы ЦП-3 в смесях ЦП-3-ПДМС-600 при содержании ПДМС 10 мас. % не обнаруживается в отличие от смеси ЦП-2-ПДМС-600 такого же состава. Таким образом, смеси ЦП-3-ПДМС-600 всех исследованных составов относятся к группе II. Для этих смесей снижается значение критического состава, выше которого ЦП-3 перестает кристаллизоваться – до 20 мас. % по сравнению с 30 мас. % для ЦП-2.

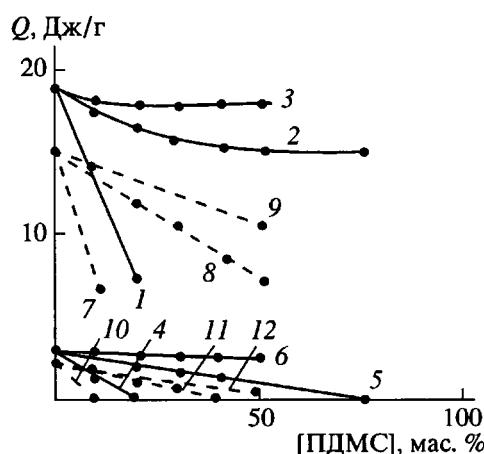


Рис. 4. Зависимости теплот плавления кристаллитов (1–3, 7–9) и мезофазы (4–6, 10–12) ЦП-2 и ЦП-3 от состава для смесей ЦП-2–ПДМС-600 (1, 4), ЦП-2–ПДМС-5600 (2, 5), ЦП-2–ПДМС-44000 (3, 6), ЦП-3–ПДМС-600 (7, 10), ЦП-3–ПДМС-5600 (8, 11) и ЦП-3–ПДМС-44 000 (9, 12).

В смесях ЦП-3–ПДМС-5600 по сравнению со смесями ЦП-2–ПДМС-5600 оказывается ниже и значение критического состава образования мезофазы – 40 мас. % вместо 75 мас. %. В результате этого смеси ЦП-3–ПДМС-5600 при содержании 40 мас. % и более относятся к группе II, в то время как смеси ЦП-2–ПДМС-5600 относятся к этой группе при содержании ПДМС 75 мас. % и выше.

Более резкое снижение способности ЦП-3 к структурообразованию по сравнению с ЦП-2 в смесях с ПДМС, по-видимому, связано со сравнительно низким значением молекулярной массы ЦП-3, что может привести к повышению совместимости компонентов в смесях ЦП-3–ПДМС по сравнению со смесями ЦП-2–ПДМС.

Таким образом, исследованные смеси по фазовому состоянию при комнатной температуре можно разделить на три группы.

Компоненты смесей группы I (на основе циклического полимера без гибкой развязки) в ис-

следованной области температур несовместимы. При комнатной температуре фаза ПДМС находится в жидком, а фаза полимера ЦП-1 – в мезоморфном состоянии.

Введение гибкой развязки в циклический полимер приводит к тому, что смеси ЦП-2, ЦП-3–ПДМС в результате взаимной растворимости компонентов образуют совмещенный (или частично совмещенный) расплав выше температуры изотропизации ЦП-2, ЦП-3. Смеси группы II при комнатной температуре однофазны и представляют собой совмещенный расплав, так как выделение мезофазы ЦП-2, ЦП-3 не происходит.

При охлаждении до комнатной температуры смесей группы III происходит выделение мезофазы ЦП-2, в результате чего смеси такого типа становятся двухфазными – мезофаза ЦП-2 и жидкая совмещенная фаза, обогащенная ПДМС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liquid-Crystalline Polymer Systems: Technological Advances/Ed. by Isayev A.I., Kyu T., Cheng S.Z.D. ACS, Symp. Ser. 632. Washington, D.S.: Am. Chem. Soc., 1996.
2. Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends/Ed. by La Mantia L.P. Lancaster: Technomic, 1993.
3. Макарова Н.Н., Астапова Т.В., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 190.
4. Макарова Н.Н., Лаврухин Б.Д., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 376.
5. Makarova N.N., Godovsky Yu.K. // Progr. Polym. Sci. 1997. (in press).
6. Sautter E., Белоусов С.И., Pechhold W., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 40.
7. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1026.
8. Макарова Н.Н., Петрова Е.М., Лаврухин Б.Д., Годовский Ю.К., Жданова А.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1368.
9. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 243.
10. Fox F.G. // Bul. Am. Phys. Soc. 1956. V. 1. № 1. P. 123.

Effect of Compatibility of Components on the Formation of the Mesophase of Cyclolinear Polyorganosiloxanes in the Blends with Poly(dimethylsiloxane) and by the INTAS Foundation (project 93-0753-ext)

I. A. Volegova*, E. V. Konyukhova*, Yu. K. Godovskii*, and H. Berghmans**

* State Scientific Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry", ul. Vorontsovo pole, Moscow 103064 Russia

** Katholieke Universiteit Leuven,
Celestijnenlaan 200F, B-3001 Heverlee-Leuven, Belgium

The temperature transitions in the blends of cyclolinear polyorganosiloxanes of various structures and poly(dimethylsiloxane)s with various molecular masses were studied by DSC and optical polarizing microscopy. It was established that the type of cyclolinear polyorganosiloxane and the length of poly(dimethylsiloxane) chain affect the compatibility of the components in the blends. The formation of the mesophase in cyclolinear polyorganosiloxane depends on the molecular mass and the content of poly(dimethylsiloxane) in the blend. The phase state of the studied blends at room temperature is described.