

УДК 541.64:532.135:547.1'128

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОМОРФНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ¹

© 2001 г. В. С. Папков, В. Г. Васильев, М. И. Бузин, И. И. Дубовик, М. Н. Ильина

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 24.05.2000 г.

Принята в печать 19.07.2000 г.

С использованием капиллярной вискозиметрии исследованы реологические свойства трех мезоморфных линейных полиорганосилоксанов (полидиэтилсилоксана, полидифенилсилоксана, полигексилфенилсилоксана) в широком температурном интервале. Установлено, что все эти полимеры являются вязкопластичными телами, которые проявляют способность к пластическому течению при напряжениях сдвига выше критического τ_{kp} (предела текучести). Определены температурные зависимости τ_{kp} и показано, что взаимосвязь между напряжением сдвига τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ удовлетворительно подчиняется степенной зависимости $\tau = k\dot{\gamma}^n$, как и при вязком течении расплавов полимеров. Проанализированы температурные зависимости эффективной вязкости при пластическом течении $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ и показано, что при более низких температурах величина η определяется в основном значением τ_{kp} .

Исследования в области ЖК-полимеров привели к обнаружению особого типа мезофаз, образуемых гибкоцепными полимерами, молекулы которых не содержат мезогенных групп [1–4]. Основной особенностью структуры этих фаз является гексагональная (или близкая к гексагональной) упаковка конформационно разупорядоченных макромолекул с цилиндрической симметрией (или близкой к ней) относительно их продольной оси. Иногда эти мезофазы называют конформационно разупорядоченными кристаллами (*condis crystal*) [2] или колончатыми (*columnar*) мезофазами [4]. Другими словами, это частично разупорядоченные (2D) кристаллы, в которых существует кристаллографический порядок в двух направлениях, перпендикулярных осям макромолекул, и отсутствует строгий порядок вдоль этой оси. Такие фазы образуются в линейных элементоорганических полимерах, однако они также были обнаружены и для ряда органических

полимеров (например, ПЭ, ПТФЭ, поли-*транс*-4,4'-бутадиена (работы [2–4] и ссылки в них)).

Характерным макроскопическим свойством этих фаз является высокая пластичность: под действием нагрузки они способны течь, как и пластические кристаллы низкомолекулярных соединений со сферической формой молекул. В отличие от хорошо исследованных вязкостных свойств классических лиотропных и термотропных ЖК-полимеров [5] реологическое поведение колончатых мезофаз изучено мало. По сути, непосредственно к изучению этого вопроса может быть отнесена работа, касающаяся текучести высокотемпературной кристаллической фазы ПТФЭ [6], а также результаты реологических исследований поли-*бис*-трифтортэтоксиfosфазена и сополимеров на его основе в мезоморфном состоянии [7, 8]. В то же время эта проблема представляется достаточно интересной как в научном, так и в практическом аспекте, так как высокая пластичность мезоморфных полимеров предоставляет потенциальную возможность использовать их для оптимизации переработки и улучшения свойств различных полимерных композиций.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33329).

Естественно, что для получения более глубоких представлений о реологических свойствах пластических полимерных 2D-кристаллов необходимо проведение широких исследований с привлечением различных типов мезоморфных полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению пластического течения трех линейных силоксановых полимеров, образующих колончатые мезофазы: полидиэтилсилоксана (**ПДЭС**), полидифенилсилоксана (**ПДФС**) и сополимера – полигексилфенилсилоксана (**ПГФС**) (мольное соотношение фенильных и гексильных групп 5 : 1). Выбор этих полимеров обусловлен следующими соображениями.

ПДЭС – один из ярких и наиболее исследованных гибкоцепных элементоорганических полимеров, образующих подобную мезофазу. Температурная область перехода ПДЭС из 3D-кристалла в состояние 2D-кристалла лежит вблизи комнатной температуры [9, 10], что делает его экспериментально удобным для сопоставления пластичности в кристаллическом и в мезоморфном состоянии. Кроме этого, он изотропизуется в области 50°C, что позволяет также сравнить его реологические характеристики в мезоморфном и аморфном состоянии.

ПДФС – перспективный термостойкий полимер с высокой температурой перехода из кристаллического в мезоморфное состояние (~260°C), которое сохраняется до температур выше 400°C [11–13]. Такие высокие температуры переходов в ПДФС по сравнению с ПДЭС следует, по-видимому, отнести к повышенной жесткости макромолекул ПДФС, обусловленной стерическим взаимодействием объемных фенильных групп, и к большей энергии межмолекулярного взаимодействия. Представлялось интересным проследить, как различие в молекулярных характеристиках ПДФС и ПДЭС проявляется в их реологическом поведении.

ПГФС – сополимер, который вследствие замещения одной из шести фенильных групп в ПДФС на объемную гексильную группу не кристаллизуется [14], но образует мезофазу, устойчивую в широком диапазоне температур. Соответственно он является удобным объектом для изучения температурных зависимостей реологических параметров исследуемого типа мезофазы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ПДЭС получали полимеризацией гексаэтилциклотрисилоксана, инициированной КОН [9],

Молекулярно-массовые характеристики исследованных полимеров

Полимер	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
ПДЭС	7.27	2.22
ПДФС	9.07	26.5
ПГФС	6.28	1.98

ПДФС – твердофазной полимеризацией гексафенилциклотрисилоксана [15], а ПГФС – анионной полимеризацией гексилпентафенилциклотрисилоксана в растворе в толуоле [14] (образец любезно предоставлен Л.М. Тартаковской).

Молекулярно-массовые характеристики исследованных полимеров представлены в таблице.

Реологические исследования проводили на капиллярном микровискозиметре MB-2 конструкции СКБ ИНХС им. А.В. Топчиева АН РАН [16]. Измерения осуществляли на капилляре диаметром 2.09 мм в интервале 10–355°C. Образцы ПДФС для реологических исследований (диаметр 7 мм, $h = 10$ мм) получали прессованием при температуре 250°C и давлении 16 МПа. Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-3 при скорости нагревания 8 град/мин, а дилатометрические измерения – на термомеханическом анализаторе УИП-70М. Скорость нагревания/охлаждения составляла 2.5 град/мин. Для измерений использовали полый кварцевый шток с наружным диаметром 5 мм и сферическим окончанием. Высота исследуемых монолитных отпрессованных образцов составляла 2.5–3 мм при погрешности измерений не более 5×10^{-3} мм. Рентгеновские исследования ПДФС в больших углах проводили на дифрактометре ДРОН-2 (в режиме на просвет) с температурной приставкой. Использовали $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение (фильтр – никелевая фольга).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовое состояние

Известно [9, 10], что ПДЭС может находиться в виде двух низкотемпературных кристаллических модификаций α_1 и β_1 , переходящих при нагревании в соответствующие высокотемпературные модификации α_2 и β_2 в области температур –59 и –67°C, а затем в мезофазу ($\alpha_2 \rightarrow$ мезофаза при 7°C, $\beta_2 \rightarrow$ мезофаза при 17°C). Соотноше-

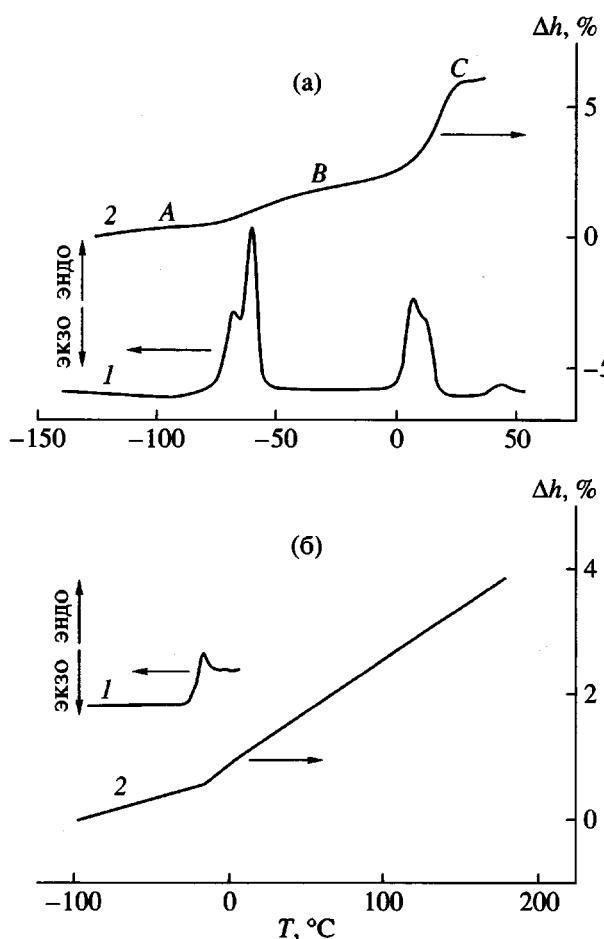


Рис. 1. Кривые ДСК (1) при скорости нагревания 8 град/мин и линейной дилатометрии (2) при скорости нагревания 2.5 град/мин для ПДЭС (а) и ПГФС (б).

ние между образующимися при кристаллизации α - или β -модификациями зависит от условий охлаждения ПДЭС [9]. Изотропизация мезоморфного ПДЭС происходит в достаточно широком диапазоне температур, положение которого на температурной оси сильно зависит от ММ полимера [17]. Согласно ДСК и дилатометрическим данным, изотропизация исследованного нами ПДЭС происходит в интервале 25–50°C (рис. 1а). На приведенной там же кривой линейной дилатометрии низкотемпературные переходы кристалл–кристалл в области от -75 до -50°C и от 0 до 18°C сопровождаются скачкообразным увеличением объема на ~3 и 9% соответственно. Коэффициенты линейного термического расширения δ на участках A (фаза $\alpha_1 + \beta_1$), B (фаза $\alpha_2 + \beta_2$) и C (мезофаза) были найдены равными 1.1×10^{-4} , 1.8×10^{-4} и 2.3×10^{-4} град $^{-1}$. Реологические исследования ПДЭС при 10.5°C проводили на мезоморфном и

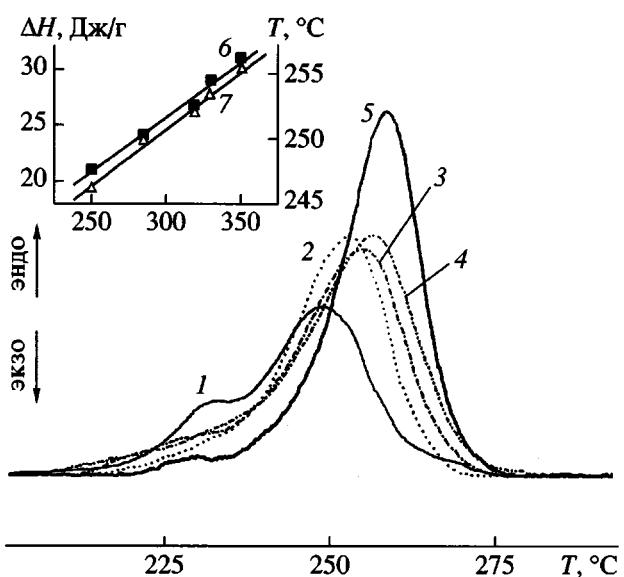


Рис. 2. ДСК-кривые ПДФС после отжига в течение 1 ч при 250 (1), 285 (2), 320 (3), 330 (4) и 350°C (5), а также зависимость теплоты (6) и температуры (7) перехода кристалл–мезофаза ПДФС от температуры отжига. Скорость нагревания 8 град/мин.

криSTALLическом образцах ПДЭС. Первый был получен охлаждением изотропного расплава до комнатной температуры и хранении в течение очень длительного времени (не менее месяца). Кристаллизации мезоморфного образца при 10.5°C не наблюдалось по крайней мере в течение нескольких часов. Кристаллический образец был получен кристаллизацией из мезофазы при -20°C с последующей выдержкой при ~8°C в течение нескольких суток. Этот образец ПДЭС содержал β_2 -модификацию.

ПДФС может существовать в двух кристаллических модификациях: менее упорядоченной тетрагональной и более упорядоченной моноклинной [18]. Кристаллизация ПДФС при охлаждении из мезоморфного состояния приводит к образованию моноклинной модификации с температурой плавления в области 240–260°C. Температура предварительного отжига мезофазы (250–350°C) оказывает определенное влияние на температурный интервал и теплоту перехода кристалл–мезофаза (рис. 2). Теплота перехода увеличивается от 21 до 31 Дж/г, приближаясь к наблюдаемому ранее максимальному значению 40 Дж/г [19]. Это указывает на процессы совершенствования кристаллической фазы и соответственно мезофазы, из которой кристаллическая фаза образуется при охлаждении. Экспериментально изотропизацию высокомолекулярного ПДФС не удается наблю-

дать, так как полимер остается мезоморфным до начала его термической деструкции в области 400°C. Приведенные на рис. 3 рентгеновские дифрактограммы подтверждают мезоморфное состояние ПДФС при 380°C. Если экстраполировать литературные данные для температур изотропизации олигомеров ПДФС [20], то изотропизацию высокомолекулярного ПДФС следует, по-видимому, ожидать в области 480°C.

Сополимер ПГФС (фенил : гексил = 5 : 1) – пример того, как введение в достаточном количестве соразмерного по объему с фенильной группой алкильного заместителя полностью подавляет кристаллизацию ПДФС, но сохраняет способность полимера к образованию мезофазы [14]. Согласно данным ДСК и дилатометрии, этот сополимер имеет переход в области -14°C, который, как и в работе [14], мы отнесли к стеклованию мезофазы (рис. 1б). Коэффициенты линейного расширения δ ниже и выше температуры стеклования равны 7.5×10^{-5} и 1.7×10^{-4} град $^{-1}$. Заметная деструкция ПГФС на воздухе начинается выше 250°C, и до этой температуры полимер находится в мезоморфном состоянии.

Реологические свойства

Реологические характеристики ПДФС и ПГФС были определены в температурной области, соответствующей существованию их в мезоморфном состоянии. В случае ПДЭС испытания проводили в интервале 10–100°C, который охватывал как его мезоморфное, так и кристаллическое и изотропное состояния.

Было обнаружено, что течение всех трех исследованных полимеров, находящихся в мезоморфном, а в случае ПДЭС и в кристаллическом состоянии, начинается лишь после достижения определенного критического напряжения сдвига (предела текучести) – τ_{kp} . Это указывает на то, что эти полимеры, как смектическая мезофаза ряда ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы [21, 22], и колончатая мезофаза поли-бистифторэтоксифосфазена [6] ведут себя как вязкопластичные тела. Методически экспериментальное определение точных значений τ_{kp} , соответствующих началу развития необратимой деформации, затруднено вследствие сложности измерения очень малых скоростей деформации на использованном капиллярном вискозиметре. Мы смогли провести такие измерения только для ПГФС. Полученные данные представлены на рис. 4. На этом рисунке приведены также значения τ_{kp} , которые были вычислены при помощи

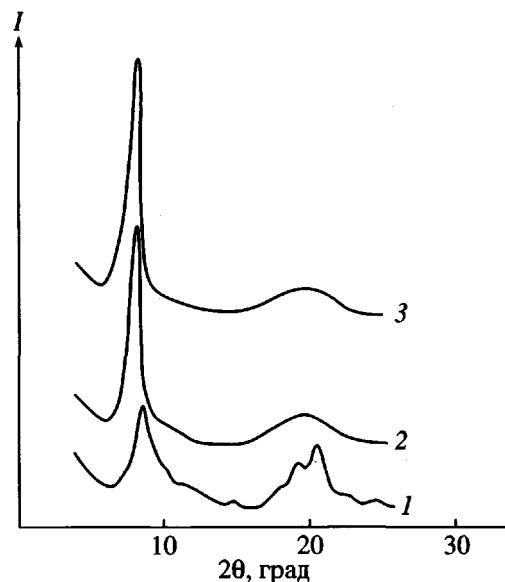


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы ПДФС при 70 (1), 300 (2) и 380°C (3).

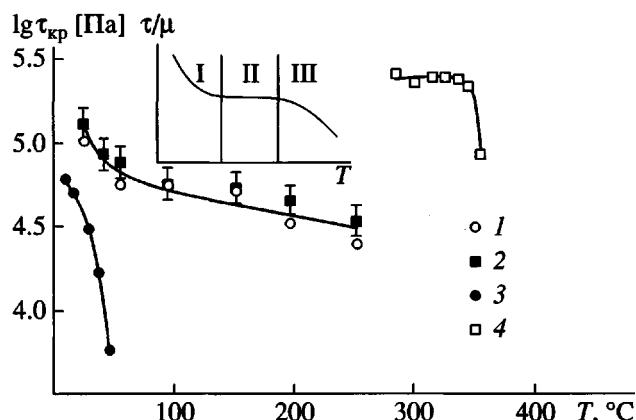


Рис. 4. Температурная зависимость критического напряжения сдвига τ_{kp} для ПГФС (1, 2), ПДЭС (3), ПДФС (4): 1 – экспериментальные значения, 2–4 – значения, полученные экстраполяцией с использованием уравнения (1) (см. рис. 5). На врезке показана обобщенная кривая температурной зависимости напряжения пластической деформации τ , отнесенная к коэффициенту жесткости μ , для металлов и сплавов [30].

уравнения, связывающего напряжение сдвига τ со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ [23]

$$\tau^{0.5} = k_0 + k_1 \dot{\gamma}^{0.5}, \quad (1)$$

где k_0 и k_1 – константы. В этом уравнении, выведенном теоретически для описания реологического поведения суспензий пигментов в маслах в

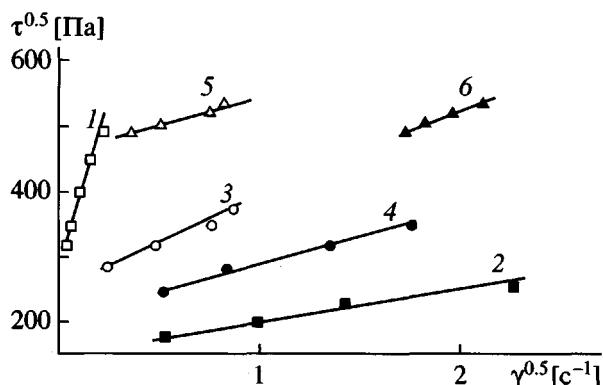


Рис. 5. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в координатах параметров уравнения (1) для ПГФС (1, 2), ПДЭС (3, 4) и ПДФС (5, 6) при 25 (1), 252 (2), 10 (3), 30 (4), 300 (5) и 355°C (6).

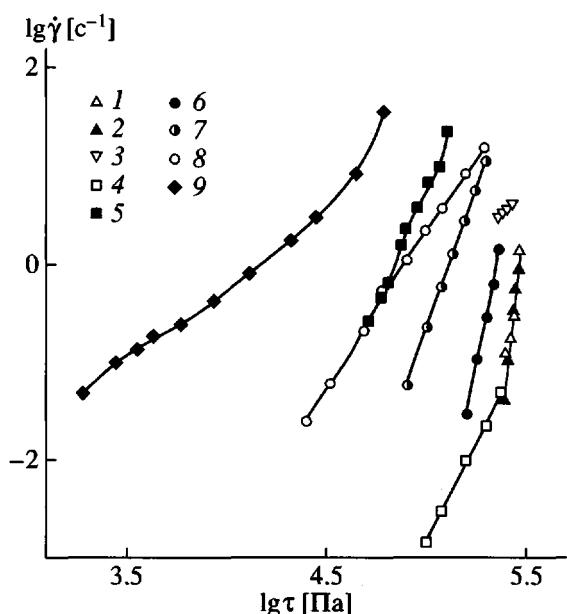


Рис. 6. Кривые течения для ПДФС (1–3), ПГФС (4, 5) и ПДЭС (6–9) при: 285 (1), 325 (2), 355 (3), 25 (4), 152 (5), 10 (6, 7), 37 (8) и 55°C (9). Фазовое состояние ПДЭС: 6 – кристаллическое, 7, 8 – мезоморфное, 9 – изотропный расплав.

предположении агломерации частиц пигмента в цепочки, разрушающиеся при течении, константа k_0 имеет смысл $\tau_{kp}^{0.5}$ (значение $\tau^{0.5}$, экстраполированное к $\dot{\gamma} = 0$). Ранее было показано, что развитие пластической деформации смектических фаз ряда ЖК-полимеров также удовлетворительно описывается этим уравнением [21, 22]. На рис. 5 в

качестве примера приведены зависимости $\tau^{0.5}$ от скорости сдвига при двух сильно отличающихся температурах (25 и 252°C). Видно, что в обоих случаях эта зависимость близка к линейной в достаточно широком диапазоне напряжений.

Хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных значений τ_{kp} предполагает принципиальную возможность использования уравнения (1) для оценки величины τ_{kp} при течении ПДЭС и ПДФС. Рисунок 5 дает представление о характере зависимости $\tau^{0.5}$ от $\dot{\gamma}^{0.5}$ в достаточно широком интервале значений $\dot{\gamma}$. Температурные зависимости экстраполированных значений τ_{kp} приведены на рис. 4.

Для этих двух полимеров наблюдается понижение τ_{kp} с температурой. Резкое падение τ_{kp} для ПДЭС отвечает его постепенной изотропизации в области 30–50°C. В случае ПДФС уменьшению τ_{kp} предшествует участок с практически постоянными значениями τ_{kp} . При сопоставимых температурах значения τ_{kp} для ПДФС значительно выше, чем для ПГФС, что следует, по-видимому, отнести к более сильному межмолекулярному взаимодействию в этом полимере и большей жесткости его макромолекул. ПДФС остается в мезоморфном состоянии во всем исследованном интервале температур, и наблюдаемое существенное понижение τ_{kp} не связано с переходом в изотропное состояние. Выше уже было показано, что резкий мезоморфный рефлекс на рентгеновских дифрактограммах сохраняется по крайней мере до 380°C (рис. 3).

При напряжениях сдвига $\tau > \tau_{kp}$ происходит пластическое течение полимеров в капилляре. На рис. 6 в традиционных координатах $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ приведены для сравнения несколько кривых течения ПДФС, ПГФС в мезоморфном состоянии, а также ПДЭС в кристаллическом (модификация β_2), мезоморфном и изотропном состояниях. Как и в случае вязкого течения аморфных расплавов полимеров [24], зависимость между напряжением τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ при пластическом течении оказывается возможным удовлетворительно описать степенной функцией

$$\tau = k \dot{\gamma}^n, \quad (2)$$

где k – константа, а n – показатель степени (индекс течения).

Ранее уже была показана возможность применения уравнения (2) для описания пластического тече-

ния высокотемпературной модификации ПТФЭ [6], которую в настоящее время рассматривают как частично разупорядоченную кристаллическую фазу (кондис-кристалл) [2, 4]. В диапазоне температур 30–320°C показатель n для этого полимера оказался постоянным и равным 0.25, возрастаю до 0.80 после его плавления. Такое же низкое значение индекса течения автор работы [6] наблюдал и для пластического течения смектической фазы бензилиденанилина. Заметим, что значение индекса течения можно формально рассматривать как меру того, в какой степени исследуемая среда отличается от ньютоновской жидкости ($n = 1$) и проявляет специфику течения вязкопластичных тел. Определенные нами значения n для всех исследованных полисилоксанов в мезоморфном состоянии оказались меньше 0.5. Температурные зависимости индекса течения всех трех полимеров представлены на рис. 7.

Кривая для ПДЭС показывает, как возрастает n при переходе полимера из кристаллического состояния в мезоморфное, а затем к изотропному расплаву, т.е. от вязкопластического к вязкотекучему состоянию. При 10.5°C ПДЭС может находиться как в кристаллическом, так и в переохлажденном мезоморфном состоянии (см. выше). Ранее было отмечено, что высокотемпературные фазы α_2 и β_2 , характеризующиеся достаточно высоким уровнем внутримолекулярной подвижности, в определенном смысле также могут рассматриваться как кристаллические фазы с частичным конформационным разупорядочением макромолекул [25]. Способность высокотемпературной кристаллической модификации β_2 к пластическому течению является, вероятно, следствием этого обстоятельства. Индекс течения для ПДЭС в кристаллическом состоянии равен ~0.12, а в области существования мезофазы (10.5–30°C) он увеличивается до 0.25. Каждая вязкость в кристаллическом состоянии на ~2 порядка выше, чем в мезоморфном (наибольшая ньютоновская вязкость (при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$) равна 2.23×10^9 и 1.58×10^7 Па с соответственно). По мере постепенной изотропизации ПДЭС в области 30–40°C n возрастает до 0.53 и еще более увеличивается после изотропизации и подъема температуры расплава до 120°C (до 0.8). В вязкотекучем состоянии с повышением $\dot{\gamma}$ наблюдается отклонение от линейной зависимости $\lg \tau$ и $\lg \dot{\gamma}$, характерное для расплавов обычных полимеров.

В случае ПГФС индекс течения сохраняется постоянным и равным ~0.25 в широком температурном интервале 20–250°C (рис. 7). В этом отношении реологическое поведение ПГФС похоже

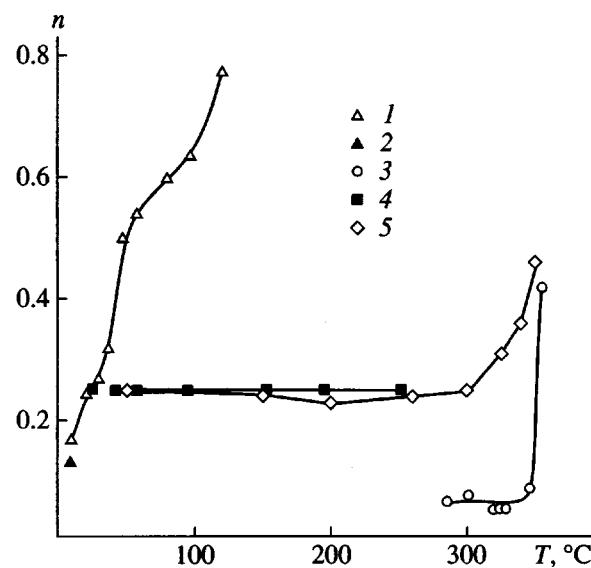


Рис. 7. Температурная зависимость индекса течения n в уравнении (2) для ПДЭС (1, 2), ПДФС (3), ПГФС (4) и ПТФЭ (5). 2 – кристаллическое состояние.

на упомянутое выше реологическое поведение ПТФЭ до его плавления. Температурная зависимость индекса течения ПТФЭ, взятая из работы [6], для сравнения также приведена на рис. 7.

Пластическое течение мезоморфного ПДФС в области 285–325°C характеризуется постоянным и наиболее низким значением $n = 0.1$ (рис. 7). Выше 325°C наблюдается резкое увеличение n . Это увеличение не связано с изотропизацией ПДФС, так как при указанных температурах он остается в мезоморфном состоянии (см. выше и рис. 3). Возможная причина этого явления будет рассмотрена ниже.

Формальное описание кривых течения при помощи уравнения (2) оставляет без внимания то, что для всех исследованных полимеров наблюдается предел текучести τ_{kp} , ниже которого они ведут себя как упругие тела. Выше уже было показано, что при небольших напряжениях сдвига τ связь между τ и τ_{kp} может быть аппроксимирована уравнением (1). В общем виде реологическое уравнение состояния для вязкопластичных тел можно записать следующим образом:

$$\tau = \tau_{kp} + aF(\dot{\gamma}), \quad (3)$$

где $F(\dot{\gamma})$ – функция, определяющая зависимость между напряжением сдвига τ и скоростью пластического течения [24, 26]. Для бингамовского тела $F(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma}$ коэффициент $a = \eta_B$ является бингамов-

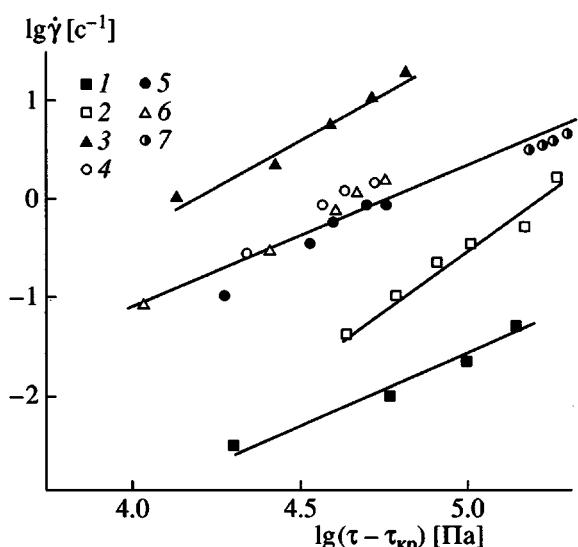


Рис. 8. Логарифмическая зависимость скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от разности между напряжением сдвига и пределом текучести $(\tau - \tau_{kp})$ при пластическом течении ПГФС (1–3), ПДФС (4–7) при 25 (1), 56 (2), 252 (3), 310 (4), 325 (5), 335 (6) и 355°C (7).

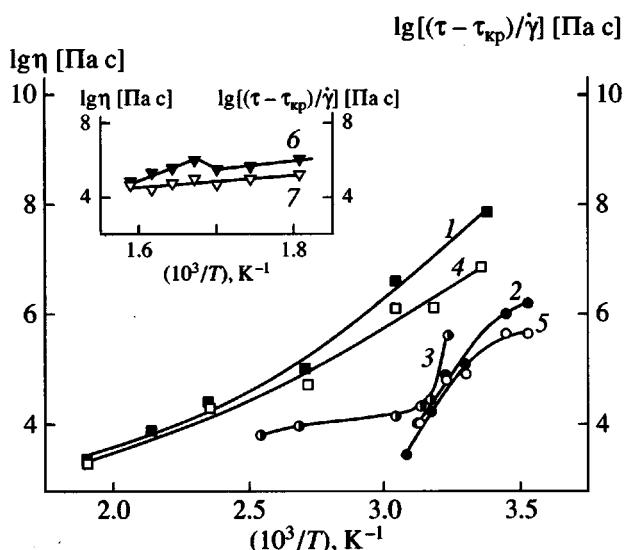


Рис. 9. Температурная зависимость эффективной вязкости η (1–3, 6) и пластической вязкости $\eta_{pl} = \frac{\tau - \tau_{kp}}{\dot{\gamma}}$ (4, 5, 7) в координатах Аррениуса для ПГФС (1, 4), ПДЭС (2, 3, 5) и ПДФС (6, 7) при напряжении сдвига 100 (1, 4), 79.4 (2, 5), 50 (3) и 282 кПа (6, 7).

ской пластической вязкостью. Примеры таких тел – глины, краски и другие суспензии, в которых дисперсионная среда является ньютоновской жидкостью [26].

Используя определенные выше значения τ_{kp} для ПГФС и ПДФС, мы рассмотрели также зависимость между τ и $\dot{\gamma}$ в рамках уравнения (3). На рис. 8 эти зависимости показаны в координатах $\lg \dot{\gamma} - \lg(\tau - \tau_{kp})$ для нескольких температур. С учетом существенного влияния точности определения τ_{kp} на относительно небольшие значения разности $(\tau - \tau_{kp})$ по сравнению с самими τ и τ_{kp} , можно принять, что приведенные на рис. 8 точки на определенном участке ложатся на прямые, т.е. функция $F(\dot{\gamma})$ может быть в первом приближении аппроксимирована степенной функцией $\dot{\gamma}^m$. Вычисленные значения m оказались ниже единицы, изменяясь в пределах 0.45–0.7, при этом для ПДФС зависимости $\lg \dot{\gamma}$ от $\lg(\tau - \tau_{kp})$ для всех температур могут быть представлены с определенным приближением одной линейной зависимостью.

Таким образом, исследованные мезоморфные полисилоксаны не являются “линейными” вязко-пластическими средами, и их, по-видимому, можно определить как “нелинейные” (небингамовские) вязкопластичные тела.

Рассмотрим далее температурную зависимость реологического поведения исследованных мезоморфных полимеров. В связи с использованием уравнений (2) и (3) возможны, в принципе, два формальных подхода к этой проблеме. Первый – традиционный, который предполагает анализ температурной зависимости эффективной вязкости при пластическом течении, которую находят как $\eta = \tau / \dot{\gamma}$. Он позволяет проследить изменение с температурой общего сопротивления пластическому течению, которое определяется работой, необходимой для разрушения внутренней структуры, обеспечивающей упругое поведение полимера до τ_{kp} , и работой, дополнительно затрачиваемой на само пластическое течение при данных τ и $\dot{\gamma}$. Второй подход основан на анализе температурных зависимостей τ_{kp} и кажущейся пластической вязкости, определяемой как $\eta_{pl} = \frac{\tau - \tau_{kp}}{\dot{\gamma}}$. В этом случае можно получить определенное представление об изменении каждого из указанных выше двух вкладов с температурой.

Зависимость τ_{kp} от температуры рассмотрена выше (рис. 4). На рис. 9 приведены зависимости логарифмов эффективной η и пластической η_{pl} вязкости от обратной температуры при постоянном τ .

Видно, что при низких температурах $\eta \gg \eta_{\text{пп}}$, и соответственно основное сопротивление при пластическом течении мезофаз связано с преодолением $\tau_{\text{кр}}$. При более высоких температурах обе зависимости сближаются и в приведенном масштабе становятся практически не отличимы при некоторой температуре. Это обусловлено более резкой температурной зависимостью $\tau_{\text{кр}}$, чем $\eta_{\text{пп}}$, и означает, что эффективная вязкость в данной области температур определяется в основном сопротивлением самому пластическому течению. В целом зависимости $\lg \eta - 1/T$ для всех исследованных полимеров нелинейны, что формально может быть отнесено к зависимости кажущейся энергии активации течения E_η от температуры при постоянном τ .

При анализе температурной зависимости эффективной вязкости следует иметь в виду, что исследуемые полимеры в мезоморфном состоянии являются поликристаллическими телами, в которых 2D-мезокристаллы, судя по результатам исследования мезоморфного ПДЭС [17, 27, 28], имеют ламелиарную морфологию, как и обычные полимерные 3D-кристаллы. Поэтому разумно попытаться прежде всего рассмотреть механизм пластического течения мезоморфных 2D-кристаллов с позиции механизма развития пластической деформации обычных кристаллических тел. При этом, конечно, необходимо также учитывать специфику деформации полимерных тел (см., например, обзор [29]).

Согласно рентгенографическим данным, течение всех трех мезоморфных полисилоксанов в капилляре сопровождалось заметной ориентацией макромолекул. Соответственно этот процесс может быть во многом подобен процессу ориентационной вытяжки кристаллических полимеров (в частности, при твердостельной экструзии). Естественно ожидать, что предел текучести $\tau_{\text{кр}}$ мезофазы, как и предел вынужденной эластичности при растяжении кристаллических полимеров, должен зависеть не только от внутренних кристаллографических и энергетических параметров мезокристалла, определяемых молекулярной структурой полимера, но и от морфологии в целом (размером и видом мезокристаллов, их агрегацией), которая в свою очередь может изменяться с температурой.

Как известно, пластичность кристаллов связана с зарождением и перемещением дислокаций различного типа (см., например, [30]). Предел текучести $\tau_{\text{кр}}$ достигается при определенной концентрации дислокаций и при возникновении условий, необходимых для их перемещения. В зарождение

дислокаций вносят вклад термоактивируемые процессы, в частности возникновение дефектов, число которых увеличивается с температурой. Движение дислокаций происходит как результат преодоления различных геометрических препятствий, и этот суммарный процесс, в зависимости от вида, концентрации и взаимодействия дислокаций, можно разделить на две группы процессов: требующих термической активации и атермических. При повышенных температурах процессы совершенствования кристаллов (отжиг) также могут быть фактором, влияющим на температурную зависимость напряжения пластического течения. В случае металлов и сплавов взаимодействие указанных выше процессов приводит к тому, что обобщенная кривая температурной зависимости напряжения пластической деформации состоит из трех ветвей: двух ниспадающих при низких и высоких температурах и горизонтальной (иногда даже немногого возрастающей) в области средних температур (рис. 4б).

Не исключено, что аналогичная ситуация существует и при пластической деформации мезокристаллов, и обнаруженные нами температурные зависимости $\tau_{\text{кр}}$ (рис. 4а) могут отвечать отдельным ветвям обобщенной кривой подобного вида. Тогда в случае ПДФС – это в основном низкотемпературная ветвь, начинающаяся от T_c мезофазы и стремящаяся к запределиванию в области 200–250°C. Температурная зависимость $\tau_{\text{кр}}$ для ПДФС (рис. 4а) с практически постоянными значениями $\tau_{\text{кр}}$ в области 280–325°C и с последующим резким уменьшением $\tau_{\text{кр}}$ при более высоких температурах может, вероятно, быть соотнесена с концом второго и началом третьего участков обобщенной кривой. Это предположение основывается, в частности, на том обстоятельстве, что область стеклования ПДФС, ниже которой следует ожидать полную потерю пластичности мезофазы и где соответственно должна находиться первая ветвь обобщенной кривой, расположена при гораздо более низких температурах ($T_c = 50^\circ\text{C}$ [18, 19]). При рассмотрении температурной зависимости $\tau_{\text{кр}}$ ПДФС нужно также принимать во внимание, что в области выше 280°C происходят процессы совершенствования структуры мезофазы, сопровождающиеся, возможно, некоторым изменением морфологии, о чем свидетельствует увеличение температуры и теплоты плавления при отжиге образцов ПДФС при этих температурах (рис. 2).

Для мезофазы ПДЭС температурная зависимость $\tau_{\text{кр}}$ доступна только для очень узкого интервала температур (10–30°C), непосредственно примыкающего к температурной области изо-

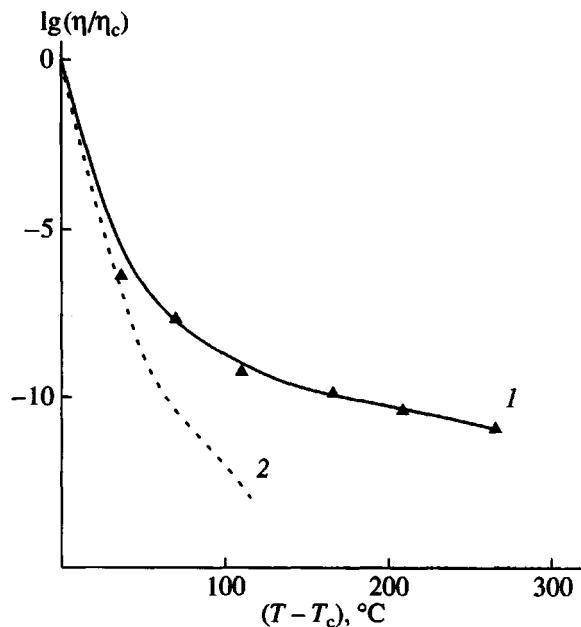


Рис. 10. Температурная зависимость вязкости ПГФС при $t = 100$ кПа (1) в координатах параметров уравнения (4). Для сравнения приведена обобщенная кривая для расплавов аморфных полимеров (2), взятая из работы [24].

тропизации. Очевидно, что этот участок скорее всего соответствует третьей ветви обобщенной кривой.

Температурная зависимость кажущейся пластической вязкости $\eta_{\text{пл}}$, которую формально можно рассматривать как составляющую общей эффективной вязкости η , указывает на то, что на стадии установившегося пластического течения термоактивационные процессы играют существенно меньшую роль. Как видно из рис. 9б, в случае ПДФС $\eta_{\text{пл}}$ относительно слабо зависит от температуры (температурный коэффициент $d(\lg\eta_{\text{пл}})/d(1/T) = 1.6$ Па с град), а существенное падение вязкости η выше 325°C ($E_t = 250$ кДж/моль) обусловлено только резким уменьшением τ_{kp} . В этой связи следует отметить, что 350°C является той температурой, при которой резко интенсифицируется процесс совершенствования кристаллической и соответственно предшествующей ей мезоморфной фазы. Об этом свидетельствует резкое сужение пика перехода кристалл–мезофаза на ДСК кривой полимера, отожженного при данной температуре (рис. 2). Отметим также, что в указанной области температур наблюдается значительное увеличение диэлектрических потерь [19] и, как было показано выше, происходит резкое увеличение индекса течения n (рис. 7). Эти факты, можно, по-види-

мому, связать с возможным структурным переходом в ПДФС, оказывающим определенное влияние на механизм пластической деформации.

Однозначно судить о температурной зависимости $\eta_{\text{пл}}$ для ПДЭС по данным для очень узкого интервала температур 10 – 25°C трудно, однако и в этом случае $\eta_{\text{пл}}$, по-видимому, слабо зависит от температуры. При более высоких температурах резкое уменьшение η и $\eta_{\text{пл}}$ обусловлено постепенной изотропизацией. На рис. 9 приведен также прямолинейный участок зависимости $\lg\eta - 1/T$ (кривая 3), который после полной изотропизации ПДЭС соответствует вязкотекучему состоянию полимера в аморфном состоянии. Энергия активации E_t этого процесса равна ~ 16 кДж/моль. Аналогичное значение E_t приведено в работе [31].

В случае ПГФС, который в силу постоянства индекса течения n в широком температурном интервале является удобным объектом исследования, температурная зависимость $\eta_{\text{пл}}$, как и η , нелинейна, но более полога. Формально кривую зависимости $\lg\eta - 1/T$ можно аппроксимировать двумя прямыми с точкой пересечения в области, где значения $\eta_{\text{пл}}$ и η начинают практически налагаться друг на друга. Определенные из наклона этих кривых значения E_t оказались равными ~ 36 кДж/моль (высокотемпературный участок) и ~ 83 кДж/моль (низкотемпературный участок). В последнем случае формально определенный вклад в эффективную энергию активации пластической составляющей эффективной вязкости $\eta_{\text{пл}}$ составляет ~ 58 кДж/моль. Интересно отметить, что температурные коэффициенты изменения η и $\eta_{\text{пл}}$ на высокотемпературном участке практически совпадают с приведенным выше значением температурного коэффициента для $\eta_{\text{пл}}$ ПДФС.

Температурная зависимость η для ПГФС может быть также удовлетворительно описана при помощи трехпараметрового уравнения типа уравнения Вильямса–Ландела–Ферри:

$$\lg \frac{\eta}{\eta_c} = \frac{C_1(T - T_c)}{C_2 + (T - T_c)}, \quad (4)$$

где η_c – константа, определяемая как гипотетическая вязкость мезофазы при T_c , а C_1 и C_2 – также константы. На рис. 10 расчетная кривая и экспериментальные точки приведены в координатах, традиционно используемых при представлении реологических свойств полимерных вязкотекущих систем. Значения констант $C_1 = -10$, $C_2 = 109^\circ\text{C}$ и $\eta_c = 3.55 \times 10^{10}$ Па с были определены путем совместного решения уравнений (4), записанных для различных наборов трех экспериментальных то-

чек, и последующего их уточнения методом приближения. Для сравнения на рис. 10 дана также обобщенная кривая вязкостно-температурной зависимости для расплавов полимеров, взятая из монографии [24].

Как известно, уравнение Вильямса–Ландела–Ферри предполагает связь вязкости полимера с его свободным объемом, который косвенно характеризует межмолекулярное взаимодействие при разных температурах и соответственно энергию активации перескока кинетических единиц полимерной молекулы при течении. В указанном уравнении константа C_1 обратно пропорциональна доле свободного объема при стекловании, $C_2 = T_c - T_0$ (T_0 – температура приведения), а произведение $C_1 C_2 = \frac{B}{2.3\Delta\alpha}$, где B – константа, принимающая равной единице, а $\Delta\alpha$ – разность коэффициентов объемного термического расширения полимера выше и ниже T_c . В принципе близкие соображения, базирующиеся на концепции свободного объема при соответствующем определении его физического смысла, могут быть, по-видимому, положены и в основу рассмотрения температурной зависимости вязкости при пластическом течении мезокристаллов, которое осуществляется в результате смещения дислокаций, т.е. процесса, также требующего определенный активационный объем и некоторую энергию активации.

Определенное нами значение $C_2 = 109^\circ\text{C}$ в ~2 раза больше значения C_2 в уравнении Вильямса–Ландела–Ферри для гибкоцепных аморфных полимеров (51.6°C). Тем не менее значение $\Delta\alpha = 3.99 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, вычисленное из приведенного выше соотношения для произведения $C_1 C_2$, вполне разумно по величине, если ее сравнить с разностью между коэффициентами термического расширения ПГФС выше и ниже T_c ($\Delta\alpha = 2.90 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$), рассчитанной из значений коэффициентов линейного термического расширения ($\alpha = 3\delta$), данных в разделе “Фазовое состояние”.

В рамках приведенного выше обсуждения представляет также интерес оценить разность между определенными коэффициентами объемного расширения мезофазы выше температуры перехода кристалл–мезофаза и коэффициентами объемного расширения в гипотетическом “застеклованном” мезоморфном состоянии для ПДЭС и ПДФС, предполагая, что “стеклование” мезофазы в них происходит в той же области температур, что и аморфной фазы (экспериментально переохладить мезофазы этих полимеров до стеклообразного состояния не удается из-за очень быстрой кристаллизации). Согласно работе [18], у мезо-

морфного ПДФС выше 270°C $\alpha = 5.10 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, а у кристаллического ПДФС ниже температуры стеклования $\alpha = 2.34 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Принимая для коэффициента объемного термического расширения “застеклованной” мезофазы последнее значение, получаем $\Delta\alpha = 2.76 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Значения коэффициента линейного термического расширения α для различных фазовых состояний ПДЭС приведены в разделе “Фазовое состояние”. Если опять допустить, что коэффициенты объемного термического расширения “застеклованной” мезофазы и низкотемпературной кристаллической модификации равны, то $\Delta\alpha = 3.60 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$.

В случае аморфных полимеров $\Delta\alpha$ рассматривают как параметр, характеризующий изменение свободного объема (объема дырок) с температурой. Теоретическое значение $\Delta\alpha = 4.80 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, а экспериментальные значения находятся в пределах $(2.90\text{--}9.00) \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [32]. Допустимость использования подобного представления о свободном объеме для мезоморфных 2D-кристаллов неочевидна, однако близость приведенных выше значений α и $\Delta\alpha$ для мезоморфных полисилоксанов к таковым для аморфных полимеров дает определенное основание для более подробного рассмотрения в этом аспекте структуры мезофазы и ее реологических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мезофазы исследованных линейных полиорганосилоксанов, рассматриваемые как частично разупорядоченные 2D-кристаллы, являются вязкопластичными телами, которые характеризуются наличием предела текучести τ_{kp} , зависящего от температуры. Пластическое течение этих мезофаз при сдвиговых напряжениях выше τ_{kp} может быть формально описано в рамках традиционного реологического подхода к вязкому течению расплавов полимеров. В то же время можно качественно объяснить наблюдаемые температурные зависимости τ_{kp} с позиции возможной аналогии механизма пластического течения мезокристаллов с дислокационным механизмом развития пластических деформаций в кристаллах металлов и сплавов.

Как и при рассмотрении роли дисклиниций в реологии ЖК-полимеров [33], такой подход требует дополнительного обоснования и обсуждения. Однако несомненно, что начальный этап развития пластической деформации в мезофазах вполне резонно рассматривать в аспекте возникновения, накопления и движения дислокаций. Особое внимание при этом следует, по-видимому,

обратить на влияние на реологические свойства мезофаз дефектов, содержание которых в мезокристаллах должно быть достаточно большим, если судить по их коэффициентам теплового расширения, близким к таковым аморфных расплавов полимеров. В этой связи представляется важным более точное экспериментальное определение предела текучести и нахождения в качестве объектов исследования таких мезоморфных полимеров, для которых экспериментально одновременно достижима область стеклования и изотропизации мезофазы.

Очевидно также, что в режиме установившегося течения и развития больших пластических деформаций ориентационные процессы, включающие в себя разрушение мезокристаллов с последующей ориентацией их фрагментов и ориентацию отдельных макромолекул, должны существенно влиять на эффективную вязкость мезофаз. Поэтому параметры, характеризующие ориентацию макромолекул и уровень морфологических изменений, также должны быть вовлечены в анализ реологических свойств мезофаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шнейдер Н., Деспер К., Бирс Дж. // Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейн А. М.: Мир, 1981. Гл. 9.
- Wunderlich B., Grebovitz J. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60. № 1. P. 1.
- Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. № 1. P. 127.
- Ungar N. // Polymer. 1993. V. 34. № 10. P. 2050.
- Куличихин В.Г. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. Гл. 9.
- Starkweather H.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1979. V. 17. № 1. P. 73.
- Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1809.
- Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Купцов С.А., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1823.
- Papkov V.S., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Litvinov V.M., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
- Tsvankin D.Ya., Papkov V.S., Zhukov V.P., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
- Цванкин Д.Я., Левин В.Ю., Папков В.С., Жуков В.П., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2126.
- Ibemezi J., Gvozdic N., Keumtin M., Lynch M.J., Meier D.J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1985. V. 26. № 2. P. 18.
- Бузин М.И., Василенко Н.Г., Тартаковская Л.М., Жуков В.П., Дубовик И.И., Цванкин Д.Я., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2340.
- Божко С.В., Тартаковская Л.М., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Матухина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1828.
- Buzin M.I., Gerasimov M.V., Obolonkova E.S., Papkov V.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1997. V. 35. № 7. P. 1973.
- Конюх И.В., Виноградов Г.В., Константинов А.А. // Пласт. массы. 1963. № 10. С. 45.
- Papkov V.S., Svistunov V.S., Godovsky Yu.K., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 9. P. 1859.
- Папков В.С., Герасимов М.В., Бузин М.И., Ильина М.Н., Казарян Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1687.
- Бузин М.И., Квачев Ю.П., Свистунов В.С., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1828.
- Li L.-J., Yang M.-H. // Polymer. 1998. V. 39. № 3. P. 689.
- Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 79.
- Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
- Caason N. // Rheology of Disperse Systems / Ed. by Mill C.C. New York: Pergamon Press, 1959. P. 84.
- Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. Гл. 2.
- Papkov V.S., Kvachev Yu.P. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. № 1. P. 226.
- Олдройд Дж. // Реология / Под ред. Эйриха Ф. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Гл. 16.
- Оболонкова Е.С., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 691.

28. Magonov S.N., Elnigs V., Papkov V.S. // Polymer. 1997. V. 38. № 1. P. 297.
29. Porter R.S., Wang L.-H. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 35. № 1. P. 63.
30. Судзуки Т., Ёсинара Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластиичность. М.: Мир, 1989.
31. Mollenberg A.R. D. thes. Ulm: Univ. Ulm., 1997.
32. Sperling L.H. Introduction to Physical Polymer Science. New York: Wiley, 1986. P. 256.
33. Kulichikhin V., Volkov V., Plate N. // Comprehensive Polymer Sci. New York: Pergamon Press, 1992. P. 385.

Rheological Properties of Mesomorphic Polyorganosiloxanes

V. S. Papkov, V. G. Vasil'ev, M. I. Buzin, I. I. Dubovik, and M. N. Il'ina

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The rheological properties of three mesomorphic linear polyorganosiloxanes [poly(diethylsiloxane), poly(diphenylsiloxane), poly(hexylphenylsiloxane)] were studied by the method of capillary viscometry in a wide temperature range. As was found, all the above polymers are viscoplastic bodies which are capable of plastic flow at shear stresses above a critical level τ_{cr} (yield shear stress). The temperature dependences of τ_{cr} were estimated, and a correlation between shear stress τ and shear rate $\dot{\gamma}$ was found to be described by a power law $\tau = k\dot{\gamma}^n$ as in the viscous flow of polymer melts. The temperature dependences of apparent viscosity upon viscous flow $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ were analyzed and, it was shown that at lower temperatures η is primarily controlled by τ_{cr} .