

УДК 541.64:536.7:547.1'128

**ВЛИЯНИЕ МЕЗОФАЗЫ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ПОЛИДИПРОПИЛСИЛОКСАНЕ**

Шульгин А. И., Годовский Ю. К.

Сообщаются результаты исследования кристаллизации полидипропилсилоксана из мезоморфного состояния при атмосферном давлении. На основании экспериментальных результатов предполагается существование у полидипропилсилоксана двух низкотемпературных кристаллических модификаций, каждая из которых может перейти в соответствующую высокотемпературную. Обсуждается влияние возможных форм мезофазы на структуру кристаллизующегося полидипропилсилоксана.

Первые данные о переходах в полидипропилсилоксане (ПДПС) были получены Ли с сотр. [1]. Согласно результатам более детального исследования [2] с использованием дифференциального сканирующего калориметра ДСК-2,  $T_c$  ПДПС равна 164 К, фазовый переход кристалл I — кристалл II происходит при 218 К, плавление ПДПС — при 331 К и переход из мезоморфного состояния в изотропный расплав — в области 479 К. При исследовании ПДПС были получены данные, на основании которых предполагается существование ПДПС в виде двух кристаллических модификаций, как и в полидиэтилсилоксане (ПДЭС) [2]. Обнаружено влияние мезофазы на структуру кристаллизующегося ПДПС. В связи с этим вопрос о фазовых переходах в ПДПС рассмотрен в настоящей работе более подробно.

ПДПС получали полимеризацией многократно перекристаллизованного гексапропилциклотрисилоксана в присутствии KOH и дибензо-18-краун-6 в токе аргона при 115°. Полученный полимер фракционировали методом дробного осаждения из 1%-ного раствора в толуол-метанольной системе при 25°. Фракции отбирали после достижения равновесия через 1 сут. Молекулярную массу определяли методом светорассеяния в толуоле на оптическом спектрофотометре фирмы «Fica» при 25°. В настоящей работе приведены данные для фракции с  $[\eta]=0,26$  дL/g,  $M_w=8,2 \cdot 10^4$ .

Чтобы избавиться от влияния на термические характеристики условий получения образца при фракционировании, его нагревали до 500 К и вновь охлаждали до комнатной температуры. Такой образец являлся исходным для калориметрических исследований. Термические переходы в ПДПС изучали на ДСК-2 по обычной методике. Навески образцов составляли 15–20 мг.

В процессе предварительного исследования ПДПС было установлено наличие на термограммах изотермической кристаллизации ПДПС, закристаллизованного из мезофазы, либо одного, либо двух экзотермических пиков кристаллизации. Это может означать, что ПДПС кристаллизуется в виде двух модификаций, а не одной, как предполагалось ранее [2].

Два пика плавления обнаружены Ли с сотр. [1], однако существование второго пика было приписано ими термической предыстории образца, поскольку после повторного нагревания второй пик полностью исчезал. Для более детального выяснения вопроса о существовании двух модификаций и влияния мезофазы на структуру кристаллизующегося ПДПС были проделаны эксперименты по следующей методике. Образец нагревали в калориметре до 500 К, выдерживали его при этой температуре в течение 5 мин, после чего охлаждали со скоростью 320 град/мин до определенной температуры, при которой происходило образование мезофазы —  $T_{отк}$ . Образец при этой температуре выдерживали в течение 20 мин, после чего охлаждали со скоростью 320 град/мин до 130 К и записывали термограммы нагревания (скорость нагревания 10 град/мин).

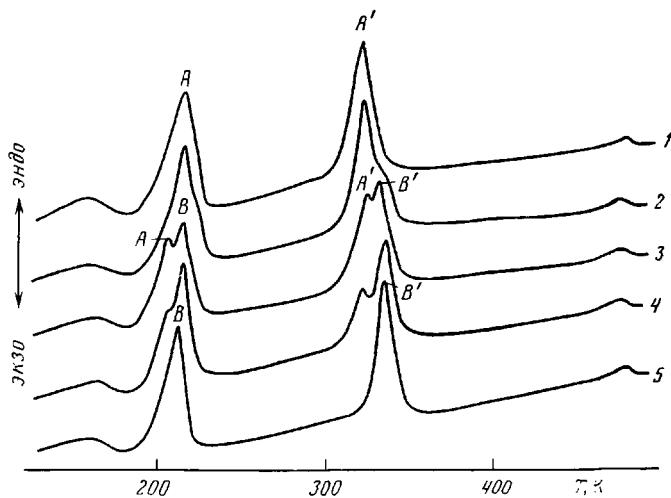


Рис. 1. ДСК-термограммы ПДПС, закристаллизованного из мезофазы при  $T_{\text{отж}}=474$  (1), 469 (2), 465 (3), 460 (4) и 380 К (5). Скорость нагревания 10 град/мин

На рис. 1 представлены ДСК-термограммы ПДПС, закристаллизованного из мезоморфного состояния при различных  $T_{\text{отж}}$ . Из рисунка (термограмма 1) видно, что при  $T_{\text{отж}} \geq 474$  К ПДПС кристаллизуется в модификацию одного типа (в дальнейшем будем называть ее  $\alpha$ -модификацией). При 217,5 К ПДПС претерпевает полиморфный переход типа кристалл I — кристалл II ( $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ ) и вплоть до перехода в мезоморфное состояние ( $\alpha_2 \rightarrow$  мезофаза) существует в виде  $\alpha_2$ -модификации. При более низких  $T_{\text{отж}}$  (рис. 1, термограмма 2) ясно видно появление «плеча» справа у пика А', соответствующего переходу  $\alpha_2$ -модификации в мезоморфное состояние, и «плеча» справа у низкотемпературного твердофазового пика (рис. 1, пик А). При еще более низких  $T_{\text{отж}}$  «плечи» у пиков А и А' превращаются в самостоятельные пики В и В' соответственно (рис. 1, термограммы 3—5). Видно, что изменение соотношения интенсивностей пиков плавления А' и В' сопровождается изменением соотношения интенсивностей низкотемпературных эндотермических пиков А и В. Площадь пика А изменяется симметрично площади пика А', а площадь пика В — симметрично площади пика В'. Указанные факты привели к заключению, что ПДПС, по-видимому, может находиться в двух низкотемпературных модификациях, которые обозначим как  $\alpha_1$  и  $\beta_1$ , и двух высокотемпературных, обозначенных далее как  $\alpha_2$  и  $\beta_2$ , и что пики А и А' соответственно отвечают твердофазному переходу  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$  и плавлению фазы  $\alpha_2$ , а пики В и В' — другому твердофазному переходу  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  и плавлению фазы  $\beta_2$  соответственно. Хотя по аналогии с ПДЭС [3] можно было бы ожидать, что пику А будет соответствовать пик В', а пику В — пик А'.

На основании калориметрических данных были получены зависимости температур фазовых переходов от  $T_{\text{отж}}$ , представленные на рис. 2. Видно, что все температуры переходов с повышением  $T_{\text{отж}}$  возрастают, но для  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -модификаций это увеличение более резкое, чем для  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -модификаций. Температурные кривые  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -,  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -модификаций соответственно располагаются практически эквидистантно, что также свидетельствует в пользу правильного соотнесения пиков предполагаемым модификациям.

Поскольку, как низкотемпературные, так и высокотемпературные пики представляют собой дублет из наложенных друг на друга пиков, теплоты переходов для каждой из модификаций определяли путем приблизительного разделения дублета на составляющие пики. Несмотря на то, что теплоты переходов определяли с невысокой точностью, зависимости теплот переходов от  $T_{\text{отж}}$  дают важные результаты.

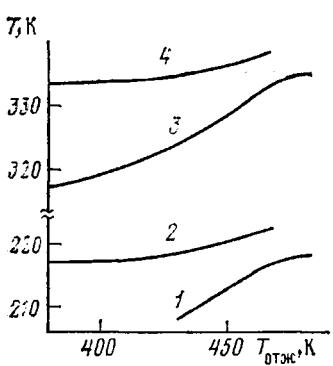


Рис. 2

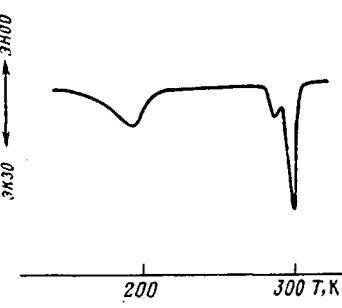


Рис. 4

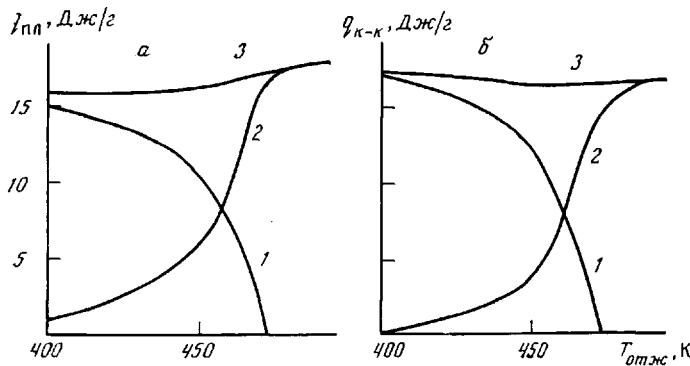


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости температур переходов от  $T_{\text{отж}}$ : 1 —  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ , 2 —  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ , 3 —  $\alpha_2 \rightarrow$  мезофаза, 4 —  $\beta_2 \rightarrow$  мезофаза

Рис. 3. Зависимости от  $T_{\text{отж}}$  теплот перехода в мезоморфное состояніе (a) и перехода кристалл I — кристалл II (b). а: 1 —  $\beta_2 \rightarrow$  мезофаза, 2 —  $\alpha_2 \rightarrow$  мезофаза, 3 —  $\alpha_2 + \beta_2 \rightarrow$  мезофаза; б: 1 —  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ , 2 —  $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ , 3 —  $\alpha_1 + \beta_1 \rightarrow \alpha_2 + \beta_2$

Рис. 4. ДСК-термограмма охлаждения ПДПС. Скорость охлаждения 20 град/мин.  $T_{\text{отж}} = 460$  К

Зависимость теплот плавления  $\alpha_2$ - и  $\beta_2$ -модификаций от  $T_{\text{отж}}$  представлена на рис. 3, а. Видно, что при низких  $T_{\text{отж}}$  преобладает  $\beta_2$ -модификация, при  $T_{\text{отж}}=460-465$  К теплоты переходов  $\alpha_2$ - и  $\beta_2$ -модификаций в мезоморфное состояние становятся равными, а при  $T_{\text{отж}}>465$  К преобладает  $\alpha_2$ -модификация. При  $T_{\text{отж}}>474$  К  $\beta_2$ -модификация исчезает. Суммарная теплота плавления  $\alpha_2$ - и  $\beta_2$ -модификаций до  $T_{\text{отж}}=440$  К примерно постоянна, а при более высоких  $T_{\text{отж}}$  немножко возрастает. Таким образом, варьируя  $T_{\text{отж}}$ , можно получить ПДПС, закристаллизованным либо в виде  $\alpha_2$ -модификации, либо в виде  $\beta_2$ -модификации, либо в виде смеси  $\alpha_2$ - и  $\beta_2$ -модификаций при комнатной температуре.

Зависимости теплот низкотемпературных полиморфных переходов кристалл I — кристалл II от  $T_{\text{отж}}$  представлены на рис. 3, б. Эти зависимости аналогичны зависимостям теплот плавления  $\alpha_2$ - и  $\beta_2$ -модификаций (рис. 3, а). Как видно из рис. 3, б,  $\beta_1$ -модификация, как и  $\beta_2$ -, исчезает при  $T_{\text{отж}} \geq 474$  К. Чтобы проверить, не обусловлено ли наличие дублетов кинетикой кристаллизации из мезофазы, были проделаны аналогичные эксперименты, но теперь фиксировали  $T_{\text{отж}}=460$  К, а варьировали время отжига. Оказалось, что теплоты переходов практически не зависят от времени отжига до 30 мин отжига и слабо зависят при больших временах отжига. В связи с тем, что охлаждение образца из мезоморфного состояния проводили с большой скоростью (320 град/мин), наличие сдвоенных пиков могло бы быть результатом рекристаллизации ПДПС. Большая скорость охлаждения требовалась, чтобы зафиксировать мезоморфную структуру, так как

при меньшей скорости охлаждения и большом температурном интервале существования мезоморфного состояния исходная структура мезофазы претерпела бы существенные изменения в процессе охлаждения до начала кристаллизации.

Чтобы исключить это предположение о рекристаллизации, были проделаны эксперименты по следующей методике: после обычной выдержки образца ПДПС в течение 20 мин при  $T_{отж} = 460$  К образец охлаждали сначала со скоростью 320 град/мин до 320 К, затем со скоростью 20 град/мин до 130 К. ДСК-термограмма охлаждения ПДПС приведена на рис. 4.

Кристаллизация ПДПС представлена на рис. 4 двумя пиками с максимумами при 302 и 290 К, полиморфный переход представляет размытый широкий пик с максимумом при 190 К и плечом в области низких температур. Площади пиков кристаллизации не равны, что может быть объяснено частичной трансформацией одной фазы в другую при сравнительно медленном охлаждении образца от 320 К. Применять большую скорость охлаждения нельзя из-за совмещения пиков кристаллизации. Наличие двух пиков свидетельствует о том, что природа двойных пиков не обусловлена рекристаллизацией.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать еще одно важное предположение относительно форм существования мезофазы. По-видимому, мезофаза ПДПС может существовать в двух или более температурных модификациях, и структура закристаллизованного из мезофазы ПДПС определяется тем, из какой именно модификации мезофазы произошла кристаллизация. Очевидно, что эти модификации должны быть последовательными формами мезофазы, которые она может принимать при охлаждении расплава ПДПС, обусловленными совершенствованием структуры мезофазы при охлаждении. На это указывают следующие факты: при  $474 < T_{отж} < 480$  К из мезофазы кристаллизуется только  $\alpha_2$ -модификация, при  $T_{отж} < 474$  К наряду с  $\alpha_2$ -модификацией появляется и  $\beta_2$ -модификация. Следовательно можно предположить, что вторая модификация мезофазы появляется при 474 К. При дальнейшем понижении  $T_{отж}$  ПДПС кристаллизуется преимущественно в виде  $\beta_2$ -модификации. Исходя из этих данных можно предположить, что первая модификация мезофазы при понижении температуры трансформируется во вторую. К сожалению, переход ПДПС из мезофазы в изотропный расплав происходит в достаточно большом температурном интервале (35–40 градусов) при малой теплоте перехода, пик соответствующий данному переходу, очень размыт, поэтому выделить переходы в самой мезофазе с помощью ДСК не удалось.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что ПДПС, как и ПДЭС, способен существовать в виде двух низкотемпературных кристаллических модификаций, каждая из которых может перейти в соответствующую высокотемпературную кристаллическую модификацию. Тип и соответственно структура кристаллизующегося ПДПС зависит от  $T_{отж}$ , в зависимости от нее можно закристаллизовать ПДПС в любой из двух модификаций, либо в состоянии с двумя фазами. По-видимому, мезофаза ПДПС также может существовать в двух или более температурных модификациях. Структура закристаллизованного из мезофазы ПДПС определяется тем, из какой именно модификации мезофазы произошла кристаллизация. Очевидно, что эти модификации должны быть последовательными формами мезофазы, которые она может принимать при охлаждении расплава ПДПС, обусловленными совершенствованием структуры мезофазы при охлаждении. Первая модификация мезофазы может трансформироваться во вторую, появляющуюся при 474 К. Для подтверждения приведенных предположений необходимы рентгеноструктурные исследования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lee C. L., Johansson O. K., Flaningam O. L., Hahn P. // Polymer Preprints. 1969. V. 10. № 2. P. 1319.
2. Godovsky Y. K., Makarova N. N., Papkov V. S., Kuzmin N. N. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1985. B. 6. № 6. S. 443.

3. Papkov V. S., Codovsky Y. K., Litvinov V. M., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. //  
J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.

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

Поступила в редакцию  
28.VI.1986

**INFLUENCE OF MESOPHASE ON PHASE TRANSITIONS  
IN POLYDIPROPYLSILOXANE**

**[Shul'gin A. I., Godovskii Yu. K.]**

**S u m m a r y**

The results of the study of crystallization of polydipropylsiloxane from the mesomorphic state under barometric pressure are presented. Basing on experimental data the existence of two low-temperature crystalline modifications is assumed each of which can transfer into the corresponding high-temperature one. The influence of possible forms of the mesophase on the structure of crystallizing polydipropylsiloxane is discussed.