

4. Рабинович А. Л. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казан. гос. ун-т, 1986.
5. Либшиц И. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55, № 6. С. 2408.
6. Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26, № 9. С. 701, 706.
7. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. // Биофизика. 1965. Т. 10, № 1. С. 3.
8. Бирштейн Т. М., Прямыцын В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 9. С. 1858.
9. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. 3-е изд. доп., М. 1976.
10. Di Meglio J. M., Ober R., Paz L., Taupin C., Pincus P., Boileau S. // J. Phys. 1983. V. 44, № 9. Р. 1035.
11. Гросберг А. Ю., Жестков А. В., Кузнецов Д. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28, № 7. С. 1397.
12. Фори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971.
13. Sun S. T., Nishio I., Swislow G., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73, № 12. Р. 5971.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

19.II.1987

УДК 541.64:547.1'128

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ОЛИГОГЕКСАКИС(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)ДИСИЛОКСАНА

Матухина Е. В., Кузьмин Н. Н., Антипов Е. М.,
Молчанов Б. В., Сбродов А. И., Соловей Г. Г.

Олигоорганосилоксаны, не содержащие функциональных групп для последующей полимеризации, имеют самостоятельное значение как материалы с рядом уникальных свойств [1]. Проблема расширения спектра применения олигоорганосилоксанов, в частности для получения новых композиций с заданными свойствами, инициирует исследование строения этих материалов при различных внешних воздействиях.

Настоящая работа посвящена исследованию строения гексакис(триметилсилокси)дисилоксана (ГСДС) в широком диапазоне температур.

ГСДС, структурная формула которого $\{[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{Si}\}_2\text{O}$, получали взаимодействием триметилсилосульфата с гексаэтоксидисилоксаном по известному способу [2]. ГСДС очищали перегонкой в вакууме. Чистота продукта, определенная хроматографически [3], 99,6%. Характеристики полученного ГСДС соответствовали литературным данным [4].

Рентгеновские исследования проведены в больших углах на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, фокусировка – изогнутый кристалл кварца), снабженном высоко- и низкотемпературной камерами с автоматической регулировкой температуры (точность ± 1 К), в малых углах – на КРМ-1.

Калориметрические исследования были проведены на приборе для ДСК «Перкин – Эльмер DSC-2».

Результаты ДСК показали наличие одного фазового перехода при 233 К. Обращает на себя внимание малая энергия этого перехода, равная 8,4 кДж/кг. Форма максимума свидетельствует о рекристаллизационном характере процесса в области температур, предшествующих фазовому переходу. Визуальное наблюдение объекта при нагревании со скоростью 0,07 град/с показывает, что ГСДС в области 293–373 К находится в твердом поликристаллическом состоянии, выше 373 К – приобретает текучесть, а при дальнейшем нагревании постепенно просветляется. ГСДС становится полностью прозрачным при ~ 525 К. Однако наблюдение олигомера при таких температурах затруднено тем, что выше ~ 430 К ГСДС начинает интенсивно испаряться. Можно предположить, что наблюдаемый на кривой ДСК максимум связан с фазовым переходом типа кристалл – аморфное или мезоморфное состояние.

Наблюдение образца олигомера в интервале 293–473 К в скрещенных поляроидах показало отсутствие ДЛП.

На рис. 1 приведены кривые рентгеновского рассеяния при 100–293 К. Как видно, в области 233–243 К наблюдается переход кристалл I — кристалл II. В таблице представлены положения дифракционных максимумов для кристалла II при 293 К и рассчитанные величины межплоскостных расстояний d . Кристалл II может характеризоваться объемноцентрирован-

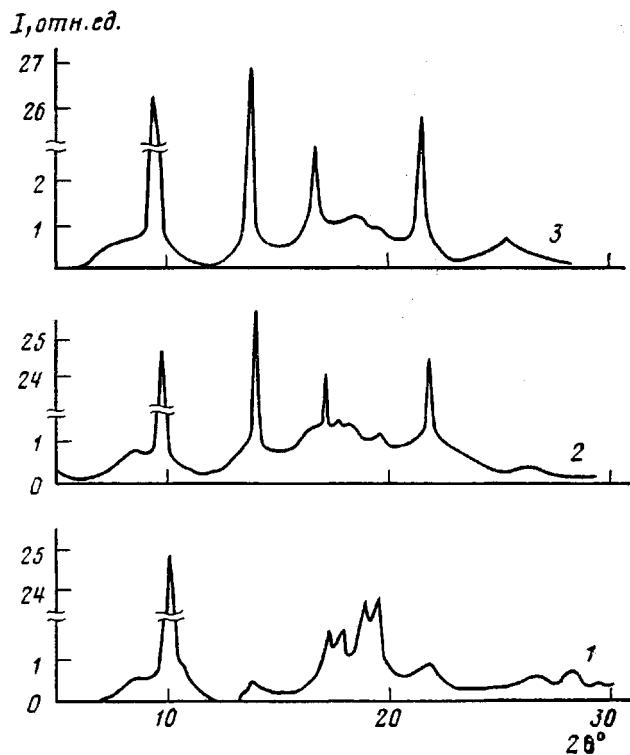


Рис. 1. Кривые рентгеновского рассеяния ГСДС при 100 (1), 230 (2) и 293 К (3)

ной кубической решеткой с плотностью $899 \text{ кг}/\text{м}^3$. Плотность ГСДС, измеренная при 293 К, составляет $904 \text{ кг}/\text{м}^3$, т. е. достаточно хорошо согласуется с величиной, определенной рентгеноструктурным методом.

Как отмечалось ранее, при 373 К ГСДС проявляет текучесть, однако на дифрактограмме кристаллические рефлексы сохраняются вплоть до 500 К. Тогда можно заключить, что кристалл II находится в ЖК-состоянии, которое сохраняется в широком интервале температур от 233 до 500 К.

На рис. 2 приведена фоторентгенограмма ГСДС при комнатной температуре. Как видно, объект представляет собой поликристалл с кристалли-

Рентгенографические данные ГСДС

2θ , угл. град.	d , нм	h, k, l
9,55 с	0,925	110
13,50 сп	0,655	200
16,65 сп	0,532	211
21,55 сп	0,412	210
25,50 сл	0,346	321

Примечание. с — сильный, сп — средний, сл — слабый рефлексы.

ческими образованиями (судя по величине ярких пятен, расположенныхных по дифракционным кольцам дебаеграммы) размером >100 нм. Однако расчет области когерентного рассеяния по полуширине кристаллических рефлексов показывает, что размеры кристаллитов ~ 35 нм.

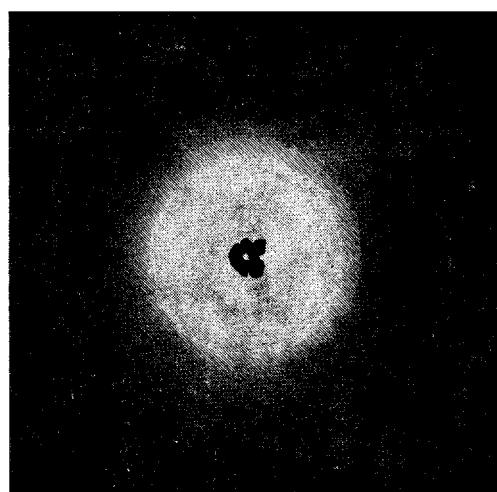


Рис. 2. Фоторентгенограмма ГСДС при 293 К

по методике [5] показало, что аморфное гало имеет необычную «волнистую» форму. Но-видимому, это связано с наличием кристаллических образований малых размеров (≤ 3 нм).

Сложный характер аморфного рассеяния серьезно усложняет задачу определения степени кристалличности данного вещества с помощью обычно используемых рентгеновских методик. Приблизительная оценка кристалличности дает значение порядка $50 \pm 10\%$. Столь низкая величина для низкомолекулярного кристаллизующегося вещества является довольно неожиданной.

В работе [6] описаны четыре свойства, которыми обычно характеризуются пластические кристаллы низкомолекулярных соединений: низкая энтропия плавления; высокая тройная точка по температуре и давлению; как правило, кубическая или гексагональная упаковка (отсутствие ДЛП); один или более чисто энергетических переходов в твердом состоянии. Таким образом, в области 233–500 К поведение ГСДС аналогично поведению низкомолекулярного пластического кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соболевский М. В., Скородюков И. П., Гриневич К. П. // Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение // Под ред. Соболевского М. В. М., 1985. 246 с.
2. Молчанов Б. В., Сбродов А. И., Соболевская Л. В., Чернышев Е. А. А. с. 1081179 СССР // Б. И. 1984. № 11. С. 83.
3. Hobbel D., Garzo G., Engelhardt G. // Z. Anorgan. Chem. 1976. В. 424. № 1. S. 115.
4. Воронков М. Г., Павлов С. Ф., Дубинская Э. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 1. С. 657.
5. Кузьмин Н. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 140 с.
6. Westrum E. F. // Physics and Chemistry of the Organic Solid State // Ed. by Fox D., Labes M. M., Weisberger A. N. Y., 1963. V. 1. Ch. 9. P. 3.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
27.11.1987