

УДК 541.64:539.2:661.718

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ
ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕЗОМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ
В ТРАНСТАКТИЧЕСКИХ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ
ПОЛИМЕТИЛ(ФЕНИЛ)СИЛОКСАНАХ**

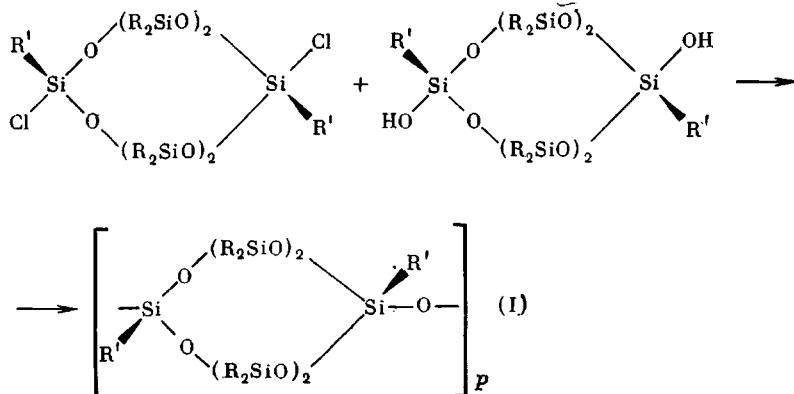
Годовский Ю. К., Макарова Н. Н., Кузьмин Н. Н.

Синтезированы трансактические циклолинейные метил(фенил)силоановые полимеры и сополимеры, которые образуют мезоморфную фазу в широком температурном интервале. На основании данных ДСК, рентгенографии представлены диаграммы фазовых переходов в зависимости от числа фенильных групп в звене полимера и проведено сопоставление T_c , $T_{пл}$ с линейными полидиметил- и полидифенилсилоанами. С увеличением содержания фенильных групп в звене полимера возрастают их теплоты плавления, а теплоты изотропизации поникаются.

В последнее время обнаружено, что циклолинейные метилсилоановые полимеры способны образовывать термотропные мезофазы [1, 2]. Температурная область существования мезоморфного состояния определяется размером цикла [1, 2], тактичностью звена полимерной цепи: пространственным расположением заместителей в органосилесквиоксановом фрагменте [3, 4] и ММ полимера [5] и может составлять от нескольких десятков до нескольких сотен градусов. Для понимания природы мезоморфного состояния циклолинейных полиграносилоанов (ЦЛПС) важно исследовать влияние природы заместителей у атомов кремния, которое до сих пор не проводилось.

Цель настоящей работы – рассмотрение влияния последовательной замены метильных заместителей на фенильные в трансактических ЦЛПС с декаорганициклогексасилюксановыми циклами в основной цепи на температурную область существования мезоморфного состояния. Одновременно предполагалось выяснить влияние заместителей на стеклование и плавление.

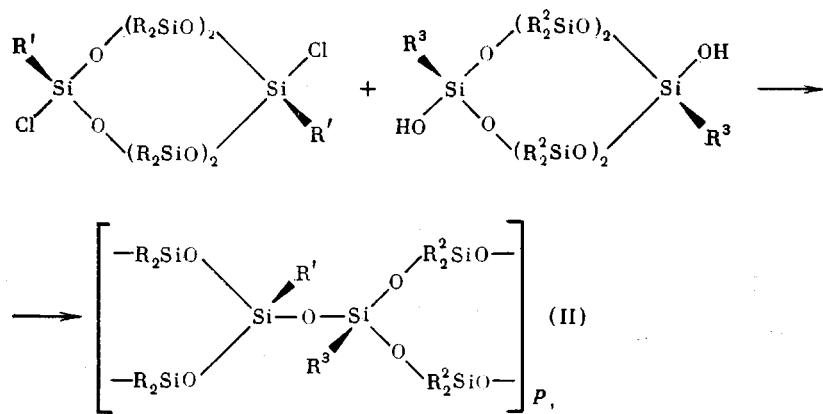
Трансактические ЦЛПС получали реакцией гетерофункциональной поликонденсации *транс*-диоксидекаорганициклогексасилюксанов с *транс*-дихлордекаорганициклогексасилюксанами¹ в присутствии акцепторов HCl (пиридин, анилин, триэтиламин и другие) в различных растворителях (толуоле, бензole, диэтиловом эфире и т. п.) по схеме



где $R=R'=CH_3$ (1); $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$ (3); $R'=CH_3$, $R=C_6H_5$ (5); $R=R'=C_6H_5$ (6).

¹ *Транс*-дихлор(диокси)декаорганициклогексасилюксаны получены по методикам, опубликованным ранее [6]. Контроль за чистотой изомеров дихлор(диокси)декаорганициклогексасилюксанов осуществлен с помощью ПМР и ЯМР ^{29}Si -спектров.

Циклолинейные полимеры 1, 3, 5, 6 только с метильными заместителями, с двумя, восемью и полностью фенильным обрамлением получали по схеме I из дифункциональных мономеров с одинаковым содержанием фенильных групп. Циклолинейные полимеры 2, 4, содержащие одну и пять фенильных групп (среднее содержание) на декаоргансилоксановое звено полимера получали поликонденсацией мономеров с различным числом фенильных групп в дифункциональных декаоргансилоксанах по схеме



где $R=R'=CH_3$, $R^2=CH_3$, $R^3=C_6H_5$ (2); $R=R^3=CH_3$, $R'=R^2=C_6H_5$ (4).

Получить транстактические циклолинейные метилфенилсиликсановые полимеры (ЦЛМФ) с различным содержанием фенильных заместителей в звене из метилфенилсиликсановых группировок, входящих в звено полимерной цепи, невозможно из-за трудностей, связанных с разделением набора стереоизомеров в дифункциональных декаоргансилоксансовых соединениях.

Все синтезированные ЦЛМФ полностью растворимы в обычных органических растворителях; при комнатной температуре они представляют собой белые порошки. Свойства ЦЛМФ с различным содержанием фенильных заместителей в звене полимерной цепи приведены в таблице.

В ИК-спектрах ЦЛМФ в области, характерной для валентных асимметрических колебаний $\nu_{as} Si-O$ связи, наблюдается дублетное расщепление при 1030–1040 и 1090–1110 cm^{-1} . С увеличением ММ полимеров дублетное расщепление становится более четким с узкой полосой при 1030 cm^{-1} . В ИК-спектрах ЦЛМФ при переходе от полидекаметилциклогексасилоксана к полиметилфенилциклогексасилоксанам и

Свойства транстактических ЦЛПС

Полимер №	Отношение транс : цис	Выход, %	[η] ₂₅ , л/дл	T_c , К	ΔC_p , Дж/град	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	T_i , К	ΔH_i , Дж/г	Элементный состав *, %		
										найдено	вычислено	вычислена
1	85 : 15	71,0	0,15	182	0,92	220	5,5	595	10,0	27,41	6,81	39,35
2	100 : 0	50,0	0,13	215	—	318	11,6	618	3,8	27,88	7,02	39,11
3	100 : 0	75,5	0,12	232	—	460	13,8	700	3,0	36,11	6,51	33,92
4	100 : 0	40,0	0,09	283	0,20	385	3,0	475	0,5	35,68	6,59	34,73
5	85 : 15	46,0	0,07	315	0,21	485	29,5	~600	1,5	43,33	6,15	30,31
6	85 : 15	40,0	0,07	337	—	515	33,0	~615	0,5	43,29	6,17	30,36
ПДФС	—	—	—	356 **	—	540	35,0	—	—	55,74	5,60	22,65
										54,02	5,58	24,26
										65,67	5,64	17,75
										64,76	5,00	18,16
										69,60	5,06	15,31
										68,54	4,79	16,02

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** Экстраполяция проведена по данным для сополимеров, опубликованным ранее [7].

Примечание. Значение ΔC_p для полимеров 2 и 3 существенно понижены, причины этого явления пока неясны.

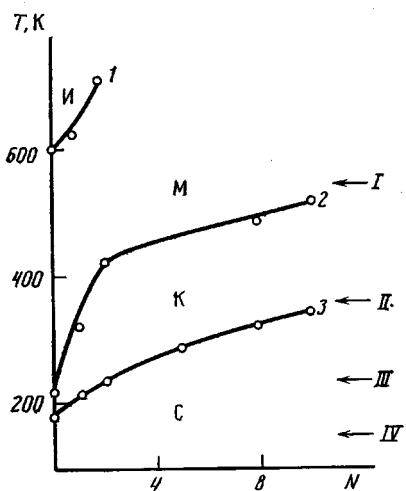


Рис. 1

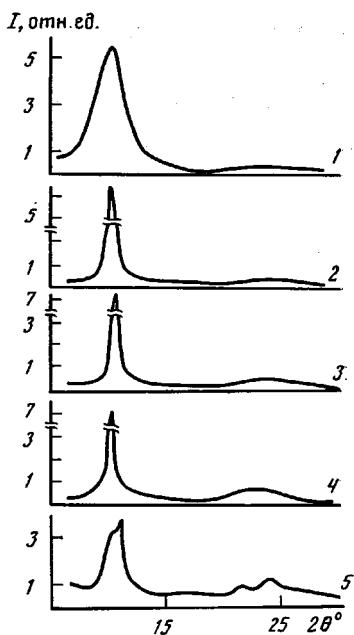


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма фазового состояния ЦЛПС в зависимости от числа фенильных заместителей в декаорганиклогексасилоксановом звене полимера: 1 – кривая температурного перехода из мезоморфного (М) состояния в изотропный (И) расплав; 2 – кривая температурного перехода из кристаллического (К) состояния в мезоморфное; 3 – кривая температур стеклования (С – частично кристаллическое с застеклованной мезофазой). Стрелками показана $T_{\text{пл}}$ (I, III) и T_c (II, IV) ПДФС (I, II) и ПДМС (III, IV). N – число групп C_6H_5 в звене

Рис. 2. Дифрактограммы транстактического полидекаметилциклогексасилоксана при 600 (1), 500 (2), 293 (3), 223 (4) и 190 К (5)

далее к полидекафенилциклогексасилоксану возникают полосы поглощения, характерные для связи $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ и групп C_6H_5 при 1010, 1030, 1070, 1130, 1435, 1600, 3030 и 3070 cm^{-1} и увеличение их интенсивности по мере возрастания относительного содержания фенильных заместителей в звене полимерной цепи. Вместе с тем постепенно снижается интенсивность полос поглощения, свойственных связи $\text{Si}-\text{CH}_3$ и группам CH_3 при 1270, 1412, 2910 и 2970 cm^{-1} соответственно, до их полного исчезновения в случае полидекафенилциклогексасилоксана.

ИК-спектры синтезированных полимеров записывали на спектрофотометре UR-40 в виде таблеток с КBr.

Температуры термических переходов и теплоты переходов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC-2) по обычной методике.

Рентгенографические измерения проводились на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение), оборудованном высокотемпературными камерами с автоматическим регулированием температуры (точность $\pm 1^\circ$).

Зависимости температур стеклования, плавления и перехода из мезоморфного состояния в изотропное от числа фенильных заместителей в повторяющемся звене метилциклогексасилоксанового и метилфенилциклогексасилоксановых полимеров и сополимеров (диаграммы переходов) представлены на рис. 1. Здесь же приведены соответствующие температуры для линейных полимеров – ПДМС и полифенилсиликсанов (ПДФС), необходимые для сравнительного анализа и выявления общих закономерностей.

Из диаграммы видно, что последовательная замена метильных заместителей на фенильные приводит к монотонному возрастанию T_c . При полностью метильном обрамлении T_c ЦЛПС превышает T_c линейного ПДМС на $\sim 30^\circ$. Это различие отражает, очевидно, ограничения локальной подвижности, возникающие при замыкании шести последовательностей $\text{Si}-\text{O}$ в цикл, т. е. наличие в цепи органосиликсоксановых фрагментов. Но при полной замене метильных заместителей на фенильные T_c на $\sim 20^\circ$

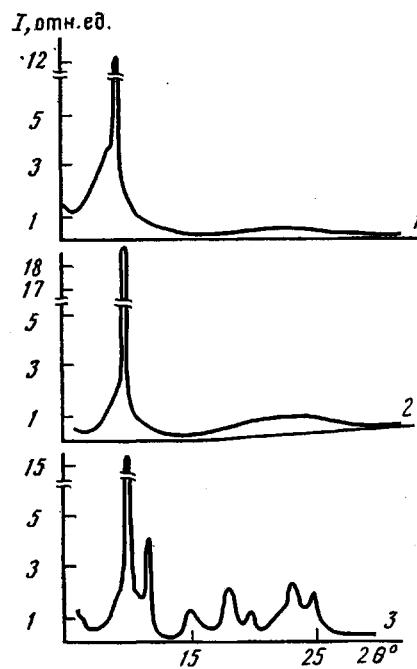


Рис. 3

Рис. 3. Дифрактограммы транстактического сополимера ЦЛМФ при 594 (1), 303 (2) и 293 К (3)

Рис. 4. Дифрактограммы транстактического полиоктаметилдифенилциклооксансилоксана при 593 (1), 568 (2), 503 (3), 443 (4) и 291 К (5)

ниже T_c линейного ПДФС. С позиций представлений о зависимости T_c от свободного объема это означает, что упаковка циклонейной цепи с фенильными заместителями менее плотна, чем в линейной цепи. Высокая степень кристалличности исходного ПДФС и невозможность получить его в аморфизованном состоянии при закалке не позволяют экспериментально надежно определить его T_c . Приведенное на диаграмме значение T_c ПДФС получено экстраполяцией зависимости T_c статистических сополимеров полидиметилдифенилсилоксанов (ПМФС) на ПДФС [7]. Таким образом, T_c ЦЛМФ лежит внутри интервала, ограниченного T_c ПДМС и ПДФС. Некоторые результаты измерений величины скачка ΔC_p при стекловании приведены в таблице.

Все исследованные полимеры проявляют способность к кристаллизации. $T_{пл}$ полидекаметилциклогексасилоксана находится в области, характерной для плавления ПДМС. Введение фенильных заместителей повышает $T_{пл}$ ЦЛМФ, причем особенно резкое возрастание $T_{пл}$ наблюдается у полимеров при введении одного и двух фенильных заместителей. $T_{пл}$ полностью фенилированного ЦЛПС лежит на $\sim 30^\circ$ ниже $T_{пл}$ ПДФС. Результаты калориметрических исследований плавления были дополнены рентгенографическими исследованиями синтезированных полимеров.

Рентгенографические данные (рис. 2–5) служили основой для идентификации мезоморфного состояния и температурной области его существования. Полученные результаты подтверждают вывод о том, что все синтезированные транстактические ЦЛПС являются частично кристаллическими. Как следует из рентгенографических и калориметрических данных выше $T_{пл}$ все исследованные полимеры способны находиться в мезоморфном состоянии. Об этом свидетельствует прежде всего наличие узко-

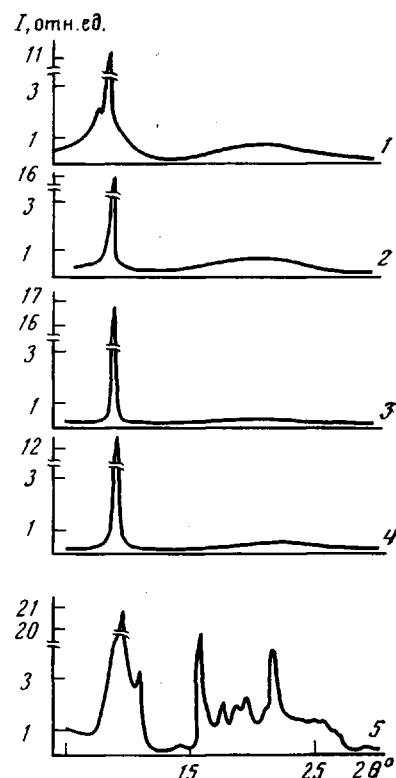


Рис. 4

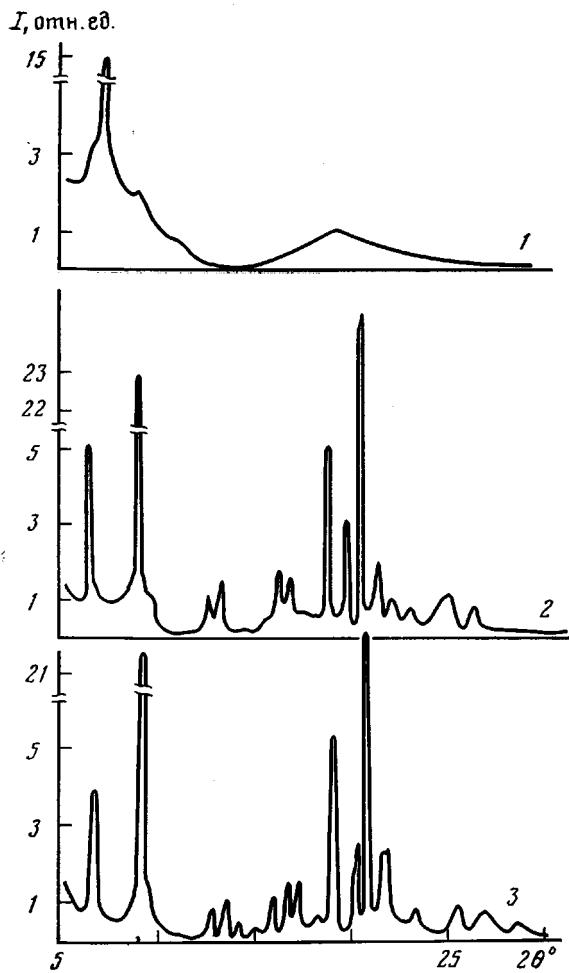


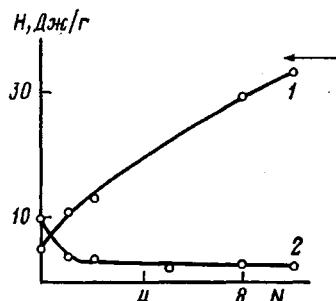
Рис. 5. Дифрактограммы транстактического полидиметилоктафенилциклогексасилоксана при 568 (1), 498 (2) и 283 (3)

го и интенсивного рефлекса $2\theta=8-10^\circ$, характерного для мезоморфного состояния силоксановых полимеров. Температурный интервал существования мезоморфного состояния существенно зависит от количества фенильных заместителей в транстактическом полимере.

Полимеры 1, 2, 5 (таблица) до 600–640 К находятся в мезоморфном состоянии, а при более высоких температурах переходят в изотропное. Закалка из этого состояния приводит к аморфизации лишь полимера 5. Полимеры 1 и 2 аморфизовать не удалось. Полимер 3 при нагревании до 700–720 К сохраняет мезоморфное состояние, хотя степень мезоморфности при этом несколько уменьшается. Что касается линейного ПДФС, в нем мезоморфное состояние сохраняется вплоть до температуры разложения полимера и перевести его в изотропное состояние не удалось. Невозможность получить закаленный ПДФС в аморфованном состоянии, несомненно, является следствием того, что кристаллизация в нем проходит не из аморфного изотропного, а из мезоморфного состояния. Решающая роль мезоморфного состояния в ускорении кинетики кристаллизации была недавно продемонстрирована на примере линейного полидиэтилсилоксана [8]. Приведенные выше данные хорошо согласуются с результатами независимых исследований [9].

Температурные области кристаллического и мезоморфного состояний, определенные калориметрическим и рентгенографическим исследованиями, вполне согласуются между собой. С целью выяснения природы заместителей на теплоту плавления и теплоту мезоморфных переходов про-

Рис. 6. Зависимости теплот плавления (1) и изотропизации (2) в ЦЛМФ от количества N фенильных групп в органоциклогексасилоксановом звене полимерной цепи. Стрелкой показано значение H для ПДФС



анализирована зависимость теплот от количества фенильных заместителей в трансактическом органоциклогексасилоксановом звене.

Как видно из рис. 6, теплота плавления резко возрастает с увеличением числа фенильных групп в цикле, приближаясь к теплоте плавления линейного ПДФС. В связи с этими данными следует отметить, что значения теплот плавления исходных образцов ЦЛМФ, полученных из растворов, заметно выше, чем значения теплот для образцов, полученных из расплава. Аномально низкая теплота плавления полимера 4 обусловлена, по-видимому, тем, что он в действительности является сополимером.

В отличие от теплоты плавления зависимость теплоты изотропизации от содержания фенильных заместителей в повторяющемся звене носит немонотонный характер. Введение первого фенильного заместителя резко уменьшает теплоту изотропизации, а затем наблюдается слабое понижение теплоты с увеличением числа фенильных групп. Аномально низкая теплота изотропизации полимера 4, вероятно, как и теплота плавления, обусловлена его сополимерным строением. В связи с определением верхнего температурного интервала существования мезоморфного состояния в трансактических ЦЛПС необходимо сделать следующее замечание. Как было ранее установлено, для линейного ПМФС в изотермических условиях в инертной атмосфере с 573 К начинается деструкция по связи Si—C с образованием бензола и структурированием полимера [10], а термическая деструкция лестничного полифенилсилесквиоксана в вакууме начинается выше 683–693 К [11].

Кроме того, проведенные гидродинамические исследования ЦЛПС указывают на повышенную жесткость макромолекул, статистический сегмент Куна которых выше, чем у ПДМС [12].

Учитывая приведенные данные по термической деструкции ПМФС и полифенилсилесквиоксана, следует считать, что температурная область перехода из мезоморфного состояния в изотропный расплав для ЦЛМФ попадает в температурную область интенсивного термического распада для ЦЛПС с дифенилсилоксановыми фрагментами и очень незначительного термического распада для ЦЛПС, содержащих фенильные заместители только в органосилесквиоксановом фрагменте. Что касается ЦЛПС, где все заместители метильные, в этом случае начальные температуры деструкции находятся в области 750–770 К [13]. В связи с перечисленными данными кривая 1 на рис. 1 имеет незаконченный вид.

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет сделать следующее заключение. Введение фенильных заместителей в трансактический ЦЛПС приводит к повышению T_c и $T_{пл}$, причем при полной замене метильных заместителей на фенильные T_c и $T_{пл}$ оказываются близкими к линейному ПДФС. Особенно существенно, что последовательная замена метильных групп на фенильные не приводит к подавлению способности к образованию мезофазы. Изменение соотношения между метильными и фенильными заместителями изменяет лишь температурный интервал существования мезоморфного состояния в ЦЛПС и может, по-видимому, влиять на степень мезофазности. Верхний температурный интервал мезофазного состояния для ЦЛПС насыщенных фенильными заместителями оказывается в области начала термического разложения. Полученные результаты по мезоморфному состоянию трансактических

ЦЛПС согласуются с представлениями о мезоморфном состоянии лестничного полифенилсиликсевиоксана, который в отличие от исследованных полимеров не способен к кристаллизации. Итак, ЦЛМФ являются новыми представителями мезоморфных полимеров, резко расширяющих круг мезоморфных силоксановых полимеров.

Авторы выражают благодарность Н. Г. Василенко за предоставленный для исследования образец полидифенилсиликсана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макарова Н. Н., Петрова И. М., Годовский Ю. К., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1368.
2. Godovsky Yu. K., Makarova N. N., Petrova I. M., Zhdanov A. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. № 8. S. 427.
3. Макарова Н. Н., Годовский Ю. К., Жиганшина Р. И. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 89.
4. Макарова Н. Н., Годовский Ю. К., Петрова И. М. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Рига, 1986. С. 46.
5. Godovsky Yu. K., Makarova N. N., Mamaeva I. I. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. B. 7. № 6. S. 325.
6. Макарова Н. Н., Лаврухин Б. Д., Тимофеева Т. В., Зеленчева В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1114.
7. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Годовский Ю. К., Кузнецова И. К., Цванкин Д. Я., Москаленко В. А., Кутейникова Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1268.
8. Parkov V. S., Godovsky Yu. K., Svistunov V. M., Litvinov V. M., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
9. Цванкин Д. Я., Левин В. Ю., Папков В. С., Жуков В. П., Жданов А. А., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2126.
10. Андрианов К. А., Павлова С.-С. А., Твердохлебова И. И., Перцовна Н. В., Ларина Т. Н., Балыкова Т. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 12. С. 886.
11. Ильина М. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИИЭОС АН СССР, 1977. 70 с.
12. Mamaeva I. I., Makarova N. N., Tverdoxlebova I. I., Pavlova C.-C. A., Petrova I. M. // Тез. Докл. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Рига, 1986. С. 62.
13. Blazsó M., Székely T., Makarova N. N. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 10. P. 2589.

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

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
22.VIII.1986

INFLUENCE OF SUBSTITUENTS NATURE ON TEMPERATURE REGION OF EXISTENCE OF MESOMORPHIC STATE IN TRANSTACTIC CYCLOLINEAR POLYMETHYL (PHENYL) SILOXANES

Godovskii Yu. K., Makarova N. N., Kuz'min N. N.

Summary

Transtactic cyclolinear methyl(phenyl)siloxane polymers and copolymers forming the mesomorphic phase in the wide temperature range have been synthesized. Basing on DSC and X-ray analysis data the phase diagrams for various numbers of phenyl groups in the repeating unit are derived and T_g and T_m are compared with corresponding values for linear polydimethyl- and polydiphenylsiloxanes. An increase of the number of phenyl groups in the repeating unit is accompanied by increase of their melting heat and decrease of isotropization heat.