

УДК 541.64:535.5

Ю. Д. Шибанов

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОФАЗЫ ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА

Изучены зависимости среднего показателя преломления и «порошковых» спектров кругового дихроизма и оптического вращения от температуры в мезоморфном состоянии полидиэтилсилоксана. Обнаруженная гиротропия мезофазы, по-видимому, связана со спирализацией макромолекул, а переход изотропной фазы — мезофаза вызывается переходом клубок — спираль. Можно предположить, что спирализация обусловлена взаимодействием боковых привесов внутри макромолекулы и должна быть общим явлением в полимерах с близко расположенными и достаточно сильно взаимодействующими боковыми группами.

Мезоморфное состояние в полидиалкилсилоксанах вызывает в последнее время большой интерес, так как их макромолекулы не содержат традиционных мезогенных групп. Наиболее изученным представителем этого класса полимеров является полидиэтилсилоксан (ПДЭС). Тем не менее, несмотря на довольно обширное изучение его свойств и структуры [1—14], природа возникновения мезофазы остается малопонятной. Поскольку оптические методы [15, 16] весьма эффективны при изучении структуры мезофаз, в данной работе их применяют для исследования мезофазы ПДЭС с целью выяснения причин ее образования.

Исследовали образец ПДЭС с $M_w=351\,000$ и $M_w/M_n=1,78$ (данные ГПХ), который обесцвечивали фильтрованием его раствора в хлороформе через стеклянный фильтр. Растворитель выпаривали и откачивали в вакууме в течение 3 сут при 80°. Спектры в оптическом и УФ-диапазонах снимали на спектрофотометрах UNICAM SP 800 и «Cary 219». Спектры кругового дихроизма (КД) и оптического вращения (ОВ) при различных температурах исследовали на приборах «JASCO Model ORD/UV-5» с приставкой для КД в диапазоне длии волн 210—700 нм. Порог чувствительности по КД $2 \cdot 10^{-5}$. Зависимости удельного оптического вращения от температуры при фиксированных длинах волн (436, 546, 578 и 589 нм) получали на приборе «Juan-Roussel». Погрешность регулировки и измерения температуры составляла 0,1 К.

Образцы для исследования спектров прессовали между двумя кварцевыми стеклами при 350 К в течение 2 ч, затем при этой температуре отжигали 3 ч без давления (для снятия напряжений) и медленно охлаждали со скоростью $\sim 0,1$ К/мин до комнатной температуры, при которой выдерживали три недели. В качестве фиксаторов толщины использовали кварцевые, полимидные и лавсановые прокладки. При каждой температуре измерения образец терmostатировали 1 ч для устранения температурных напряжений, способных приводить к паразитной гиротропии.

Средний показатель преломления n_D измеряли на рефрактометре типа Аббе ИРФ-22. Погрешность измерения температуры 0,1 К, а показателя преломления $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Морфология образцов представляла собой полидоменную текстуру, аналогичную описанной в работах [1, 2, 10], т. е. спектры КД и ОВ являются «порошковыми». Небольшая интенсивность КД приводила к необходимости приготовления толстых препаратов (более 30 мкм), на которых не удалось приготовить ориентированную текстуру между кварцевыми стеклами даже с привитым на них деканолом. Макроскопическая изотропность полидоменных образцов доказывается наличием одной резкой границы между темным и светлым полями в рефрактометре Аббе.

Кривую теплопоглощения при плавлении мезофазы снимали на приборе ДСК-11 («Setaram») при скорости нагревания 1 К/мин.

Показатель преломления. Зависимость показателя преломления от температуры имеет кусочно-линейный характер (рис. 1). Область существования мезофазы простирается от температуры $T_{\text{к.м.}}=276,2$ К до темпе-

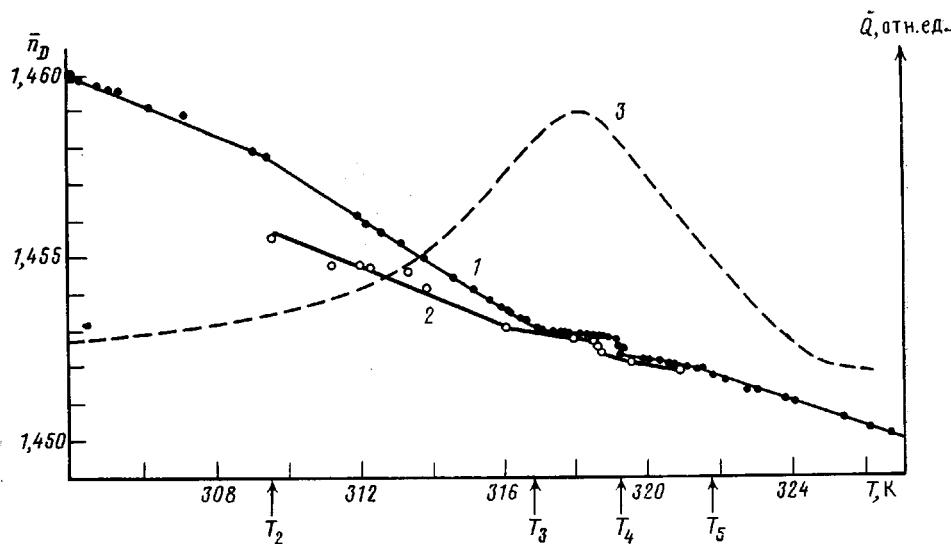


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость среднего показателя преломления \bar{n}_D (1, 2) и теплопоглощения \tilde{Q} ПДЭС (3). 1 — нагревание; 2 — охлаждение

Рис. 2. Спектры абсолютного КД ΔD при 277,1 (1); 289,1 (2); 299,2 (3); 307,9 (4); 312,3 (5); 318,1 (6) и 319,2 К (7)

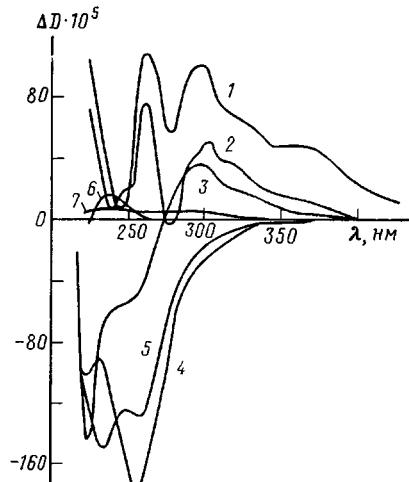


Рис. 2

туры $T_s=321,8$ К. При температуре $T_{\text{к.м}}$ наблюдаются скачки показателя преломления $\Delta \bar{n}_D \approx 8 \cdot 10^{-3}$ (на рисунке не показан) и энталпии [5, 10], а также изменение типа кристаллической решетки [6]; следовательно, этот фазовый переход является фазовым переходом первого рода кристаллическая фаза — мезофаза. Температура T_s , при которой наблюдается изменение наклона \bar{n}_D , с хорошей точностью соответствует температуре исчезновения ДЛП, равной 322,4 К (определенена на поляризационном микроскопе). Эту температуру исчезновения оптической анизотропии естественно поэтому считать температурой фазового перехода мезофаза — изотропная фаза. Это, по-видимому, переход первого рода, однако близкий к переходу второго рода.

Между точками $T_{\text{к.м}}$ и T_s наблюдаются точки изменения наклона \bar{n}_D : $T_1=289,4$ К (на рисунке не показана), $T_2=309,5$ К и $T_3=316,8$ К, а также слабый скачок ($\Delta \bar{n}_D=5 \cdot 10^{-4}$) при $T_4=319,3$ К. Поведение при T_1 и более низких температурах далее не обсуждается, заметим только, что изменение наклона при T_1 мало, и примерно при этой температуре в работе [10] наблюдали смену знака ДЛП.

Из сопоставления температурной зависимости \bar{n}_D с кривой теплопоглощения (рис. 1) следует, что поглощение теплоты, относимое к плавлению

мезофазы [5], начинается на ~ 5 К ниже T_2 , а заканчивается на ~ 4 К выше T_3 . Таким образом, плавление мезофазы происходит в два этапа. Первый этап реализуется между T_2 и T_3 , где наблюдается постепенное изменение структуры. Охлаждение образца как из интервала (T_2, T_3), так и от температур, превышающих T_3 , приводит к гистерезису \bar{n}_D (рис. 1). Высокая способность к переохлаждению фазы, существующей выше T_3 , свойственная фазовому переходу первого рода, свидетельствует о необходимости большой кооперативной перестройки структуры расплава. Сохранение при этом оптической анизотропии свидетельствует о сохранении ориентационного порядка и тем самым вытянутой (стержнеобразной) конформации цепей. По-видимому, на этом этапе происходит потеря трансляционного двумерного порядка в плоскости, перпендикулярной оси цепей. Большой интервал перехода ($T_3 - T_2 = 6,9$ К) может быть связан как с осложнениями, накладывающимися на фазовый переход первого рода, так и с полидисперсностью полимера.

Второй этап наблюдается между T_3 и T_5 , где, за исключением точки T_4 , показатель преломления очень слабо зависит от температуры, а ДЛП уменьшается до нуля. Такое поведение, по-видимому, связано с внутримолекулярными конформационными превращениями, сопровождающимися конформационным переходом при T_4 , приводящими к потере макромолекулами стержнеобразной конформации. При охлаждении изотропного расплава гистерезис показателя преломления практически отсутствует (рис. 1), что свидетельствует об обратимости конформационного перехода. Однако ДЛП в диапазоне между T_2 и T_5 при охлаждении не восстанавливается, оно восстанавливается только через образование двулучепреломляющих доменов при более низких температурах. В рамках предложенной модели двустадийного плавления мезофазы это означает, что возникновение стержнеподобной конформации при охлаждении происходит на небольших участках макромолекул, которые увеличивают свою протяженность при увеличении переохлаждения. Их взаимная ориентация в расплаве может возникнуть лишь при достаточной их протяженности и, по-видимому, при индуцирующем их влиянии на конформацию соседних цепей.

Спектры КД. Спектр КД мезофазы состоит из нескольких максимумов и минимумов (рис. 2). Поскольку УФ-спектр не имеет линий поглощения в исследованном диапазоне длин волн λ , а изотропная фаза не обладает КД и ОВ (рис. 2, 3), гиротропия мезофазы является структурной. Так как КД синтетических полимеров с симметричным строением мономерного звена до сих пор не наблюдался, рассмотрим возможные причины его появления, не связанные с хиральной природой мезофазы.

Внутренние напряжения, которые могут давать вклад в значения ОВ и КД в твердых пленках, не вносят существенного вклада в нашем случае, так как даже после двухмесячного отжига при комнатной температуре спектры КД и ОВ практически не менялись. Это связано с высокой сегментальной подвижностью полимера в мезоморфном состоянии (максимальное время релаксации составляет 5 мс [7]) и низкой температурой стеклования (130 К [5]).

Линейное ДЛП может маскировать гиротропию [17]. В мезофазе ПДЭС, который представляет собой полидоменный образец с хаотическим расположением слабодвулучепреломляющих доменов ($n_e - n_o < 10^{-3}$ [10]), ДЛП не дает заметного вклада в проходящем свете, поскольку образец макроскопически изотропен. Кроме того, спектры КД и ОВ нельзя объяснить исключительно дисперсией линейного ДЛП, которая должна проявляться в заметной степени лишь вблизи линий поглощения (для ПДЭС они лежат в области вакуумного УФ). Заметим, что наблюдение в работе [10] аномального поведения ДЛП, по-видимому, связано с вкладом в него ОВ.

Часть света, рассеянная различными доменами (возможно, многократно) вперед, суммируется на фотоприемнике с прошедшим светом и может давать вклад в наблюдаемые величины КД и ОВ. Для оценки вклада рассеянного света спектры КД снимали на разных расстояниях образца от

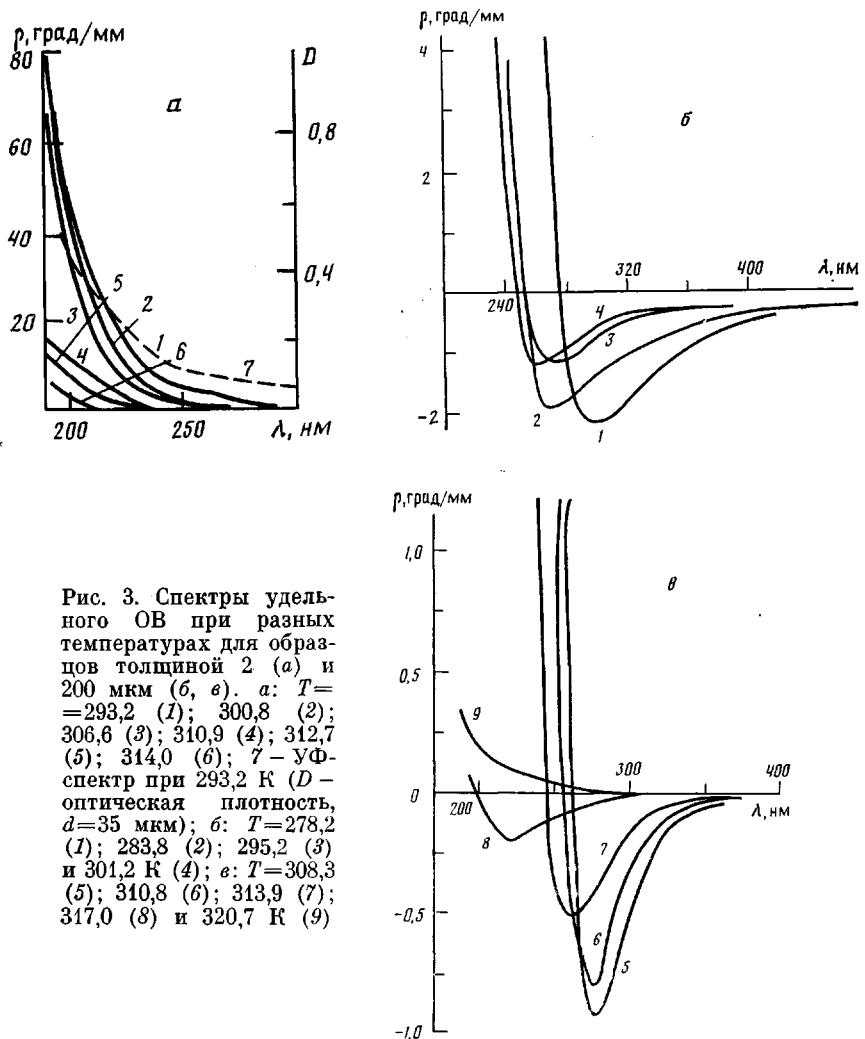


Рис. 3. Спектры удельного ОВ при разных температурах для образцов толщиной 2 (а) и 200 мкм (б, в). а: $T = 293,2$ (1); $300,8$ (2); $306,6$ (3); $310,9$ (4); $312,7$ (5); $314,0$ (6); 7 – УФ-спектр при $293,2$ К (D – оптическая плотность, $d = 35$ мкм); б: $T = 278,2$ (1); $283,8$ (2); $295,2$ (3) и $301,2$ К (4); в: $T = 308,3$ (5); $310,8$ (6); $313,9$ (7); $317,0$ (8) и $320,7$ К (9)

приемника излучения. Так как спектры мало зависели от расстояния, этим вкладом пренебрегали.

Рассмотрение возможных причин наблюдаемого КД позволяет заключить, что его причиной является гиротропия отдельных доменов мезофазы. Теоретически спектры КД агрегатов спиральных биомакромолекул изучали только вблизи линий поглощения оптически активных групп (см., например, [18]), а теория гиротропии холестерических жидкких кристаллов (ХЖК) не учитывает цепного строения молекул полимеров [15, 16]. По этой причине прямого сравнения теории и эксперимента в настоящее время сделать невозможно. Отметим лишь, что сложность спектра КД должна быть обусловлена наличием различных вкладов. В мезоморфном состоянии спектры КД в экстремумах имеют порядок 10^{-3} . Качественно спектр КД изменяется, становясь полностью отрицательным, при температуре, примерно равной T_2 , затем сильно уменьшается по абсолютной величине и становится очень слабым и положительным между температурами T_3 и T_4 . При температурах выше T_4 заметного КД не наблюдается.

Спектры ОВ. Вращение плоскости поляризации в ПДЭС при дискретных длинах волн было обнаружено в работе [12]. Спектры ОВ (рис. 3) можно разделить на две условные спектральные области. При малых λ (≤ 250 нм) величина удельного вращения ρ возрастает при уменьшении λ и достигает значений ~ 100 град/мм на границе исследованного спектрального интервала (рис. 3, а). Можно ожидать, что в области полосы погло-

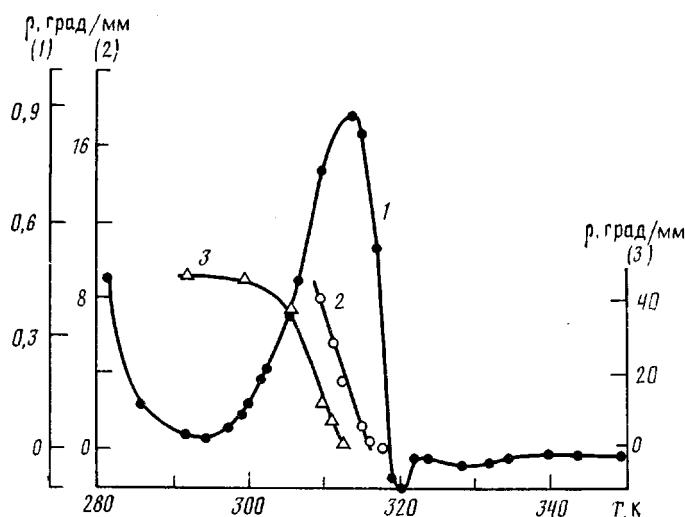


Рис. 4. Температурная зависимость удельного ОВ: 1 – $\lambda=436$ нм, $d=500$ мкм; 2 – $\lambda=250$ нм, $d=200$ мкм; 3 – $\lambda=200$ нм, $d\sim 2$ мкм

щения величина ρ достигает еще больших значений. В этой спектральной области значения ρ уменьшаются с ростом температуры и обращаются в нуль вблизи температуры T_s , т. е. вблизи окончания первого этапа плавления (рис. 4).

В области $\lambda \geq 250$ нм наблюдается инверсия знака оптического вращения при $\lambda=\lambda_0$, причем значение λ_0 с хорошей точностью совпадает с положением одного из максимумов на кривой КД (ср. рис. 3, б, в и 2). Максимальное значение ρ в этой области дисперсии значительно меньше, чем в предыдущей области и не превышает 2 град/мм. Кривая ОВ сильно асимметрична, возможно, из-за наложения этой области дисперсии с отмеченной выше. С увеличением температуры значения λ_0 уменьшаются от 310 до 200 нм, а инверсия знака оптического вращения исчезает примерно при T_s . Значения ρ при $\lambda=\text{const}$ проходят через максимум и изменяют знак примерно при той же температуре T_s (рис. 4). Заметим, что подобное изменение ОВ наблюдали в низкомолекулярных ХЖК [15]. Зависимость ρ от толщины препарата ПДЭС нелинейна.

Еще одним свидетельством того, что гиротропия связана с образованием мезофазы, является линейное по времени нарастание от нуля величины ОВ в условиях изотермического образования мезофазы после быстрого охлаждения изотропного расплава.

Природа гиротропии мезофазы. Гиротропию мезофазы можно разделить на кристаллическую и молекулярную составляющие по аналогии с гиротропией кристаллов и ХЖК [15, 16, 19]. В случае макромолекул молекулярную составляющую можно подразделить на мономерную, связанную с хиральностью мономерного звена, первичную, связанную с первичным строением цепей гетерополимеров (в частности, пара соседних мономерных звеньев разного сорта, не имеющих хиральных центров в гомополимерах, в принципе, может иметь их в гетерополимере), и вторичную составляющую, связанную с вторичной структурой цепи. В частности, вторичная составляющая может возникать при спирализации цепи, так как изолированная спираль является энантиоморфным объектом, у которого отсутствуют центр и плоскость симметрии. Заметим, что заключение Волькенштейна об отсутствии оптической активности в изолированных стереорегулярных синтетических макромолекулах [20] относится к их плоской конформации. В ПДЭС, который является гомополимером с симметричным мономерным звеном, помимо кристаллической (межмолекулярной) составляющей возможна только вторичная, обусловленная спирализацией.

В изотропной фазе (выше T_s) нарушается стержнеобразная конформация макромолекул, которая становится близкой к клубкообразной. Воз-

никновение гиротропии в мезофазе может быть связано как с образованием доменов с кристаллической структурой энантиоморфных классов симметрии, так и с конформационным переходом клубок – спираль, приводящим к стержнеобразной конформации на участках макромолекул. Взятые порознь, эти вклады не могут обеспечить наблюдаемую величину ОВ. Одна лишь кристаллическая компонента не может привести к столь большим значениям ОВ¹ (100 град/мм) вследствие того, что структура мезофазы хотя и является моноклинной [6], но с малым отклонением от гексагональной, а чисто гексагональная упаковка не должна приводить к гиротропии из-за свободного вращения цепей вокруг продольных осей. Для большинства гиротропных кристаллов характерны значительно меньшие значения ОВ [16, 17]. Одна спирализация также не может привести к ненулевому значению ОВ, так как в этом случае образование левых и правых форм спиралей равновероятно (влияние нарушения четности слабых взаимодействий, по-видимому, очень мало [21]), а образующийся при этом рацемат негиротропен. Следовательно, за гиротропию мезофазы ответственные как спирализация цепей, так и кристаллическая компонента, приводящая к небольшому отклонению от гексагональности упаковки цепей и, следовательно, к отсутствию вращения цепей вокруг продольных осей.

Эти представления позволяют построить следующую модель структуры мезофазы. В области температур ниже T_2 цепи спирализованы, что повышает их жесткость, придает стержнеобразную конформацию и ориентирует их вдоль некоторого направления. В плоскости, перпендикулярной этому направлению, существует двумерный позиционный порядок [6], а спирали «зацепляются», из-за чего отсутствует их свободное вращение вокруг длинных осей и, по-видимому, свободное проскальзывание вдоль этих осей. Повышение температуры приводит к удалению спиралей друг от друга. Возможно, что при этом происходит и частичная деспирализация (конформационное разупорядочение) макромолекул. Если это происходит, то вполне вероятно, что деспирализованные участки собираются в слои, перпендикулярные осям ориентации, расположенные между слоями, образованными спирализованными участками. В этом случае просматривается аналогия с низкомолекулярными смектиками В, однако в нашем случае между «твердоподобными» слоями находятся слои из проходных участков макромолекул, находящихся в конформации, близкой к клубковой.

На первом этапе плавления мезофазы (между T_2 и T_3) происходит полное расцепление спиралей (межмолекулярное плавление) и при T_3 появляется возможность вращения и скольжения спирализованных стержнейподобных участков друг относительно друга. Это приводит к падению ОВ до нуля. В этом случае между T_3 и T_5 структура мезофазы должна быть близка к нематической. Второй этап плавления мезофазы (между T_3 и T_5) включает увеличение доли деспирализованных (внутримолекулярное плавление) и уменьшение длины и концентрации спирализованных ожестченных участков. При температуре T_5 их длина и концентрация становятся настолько низкими, что происходит потеря устойчивости мезофазы и завершается переход спираль – клубок, сопровождающиеся исчезновением оптической анизотропии.

При обратном ходе температуры из изотропной фазы сначала (в области между T_3 и T_5) происходит переход клубок – спираль. Однако возникновение спирализованных ожестченных участков недостаточно для образования устойчивой мезофазы. Мезофаза образуется, когда их длина и концентрация становятся достаточной не только для взаимной ориентации, но для индуцирования спиралей в соседних цепях за счет хиродиасталтической компоненты межмолекулярного взаимодействия. При этом могут образовываться домены мезофазы правой и левой форм. Преобладание одной формы над другой и, следовательно, ненулевая суммарная

¹ Так как в общем случае образец должен представлять собой смесь правых и левых доменов, значение ОВ чистых доменов одного знака должно быть еще больше.

гиротропия могут возникнуть либо в результате макроскопических флюктуаций, либо вследствие неравновесного характера перехода [16, 21]. Конечное состояние может представлять собой не только смесь доменов чистых форм, но и смесь чистых и рацемических доменов или смесь смешанных «твёрдых» растворов и рацемических эвтектик [16]. Последние два случая более соответствуют наблюдаемому при охлаждении мезофазы ПДЭС сосуществованию двух типов кристаллических модификаций, плавящихся при разных температурах [6].

Поведение ОВ и КД в длинноволновой части спектра, как отмечалось, напоминает поведение в ХЖК, однако может быть связано с наличием других типов спиральных структур, например спирально закрученных ламелей. Не останавливаясь на подробном анализе такого поведения, по аналогии с ХЖК сделаем грубую оценку шага спиральной надмолекулярной структуры по формуле $P = \lambda_0 / \bar{n}_D$. При комнатной температуре величина шага спирали составляет 200 нм.

Поскольку в нашей модели одной из основных причин образования мезофазы в ПДЭС считается переход клубок – спираль, проверим предсказания критерия Матесона [22], который предсказывает возникновение ЖК-фазы за счет этого перехода [23]. Проверку проведем на примере ряда полидиалкилсиликсанов (ПДАС).

Проверка критерия Матесона. По формуле для критического характеристического отношения

$$C_{\infty}^{kp} = \operatorname{cth} \left(\frac{l_u}{2d} \right),$$

(d – диаметр цепи, l_u – длина проекции повторяющейся единицы на ось полностью вытянутой цепи (для ПДАС равна 0,255 нм [24])) мы рассчитали его значения в ряду ПДАС (таблица). Величину d определяли по формуле

$$d = \left(\frac{M_u}{\rho_{kp} N_A l_u} \right)^{1/2}$$

где M_u – ММ повторяющейся единицы, ρ_{kp} – плотность кристалла, N_A – число Авогадро. В соответствии с этим критерием расплав должен быть изотропным, если характеристическое отношение $C_{\infty} < C_{\infty}^{kp}$, если же $C_{\infty} > C_{\infty}^{kp}$, то расплав может быть анизотропным, но может быть и изотропным (в пределах отклонения C_{∞} от C_{∞}^{kp} до 20%). Все полимеры ряда ПДАС удовлетворяют последнему неравенству, однако мезофаза появляется, начиная с ПДЭС. Для полидиметилсиликсана «попадание» относительного отклонения C_{∞} от C_{∞}^{kp} в 10%-ный интервал и отсутствие в нем мезофазы в принципе не противоречит критерию. Заметим, что сам критерий носит оценочный характер.

В таблице приведены также значения аизодиаметричности сегмента Куна $P_K = l_K/d$ (длину сегмента Куна рассчитывали из соотношения $l_K = C_{\infty} l_u$), которые характеризуют склонность к образованию ЖК-состояния полугибкими цепями. Таким образом, согласие с критерием Матесона в пределах его погрешности и рост значений P_K в ряду ПДАС свидетельствуют в пользу предположения о том, что спирализация цепи играет важную роль в образовании мезофазы в ПДЭС [14].

Стабилизация стержнеобразной, в нашем случае спиральной конформации, при увеличении длины боковых привесков в ПДАС, по-видимому, происходит за счет усиления взаимодействия привесков, принадлежащих одной цепи. Эти представления могут относиться не только к ПДАС, но и ко всем полимерам с достаточно сильным взаимодействием близкорасположенных боковых привесков (к ним могут относиться ПТФЭ, полифосфазы и др.). В них переходы клубок – спираль и, следовательно, изо-

Геометрические характеристики цепей полидиалкилсиликсанов

Полимер	M_u	ρ_{kp} , г/см ³	d , нм	C_{∞}	l_K , нм	P_K	C_{∞}^{kp}	$(C_{\infty}^{kp} - C_{\infty})/C_{\infty}^{kp}$	Ссылки
ПДМС	74	1,069	0,76	6,1 *	1,56	2,3	6,0	0,017	[24–27]
ПДЭС	102	1,120	0,87	7,7	1,96	2,5	7,0	0,10	[6, 25]
ПДПС	130	1,015	1,03	13,0	3,32	3,6	7,6	0,48	[24, 27]

* Для ПДМС приводят несколько отличающиеся значения C_{∞} , а именно 7,6 или 6,2 [26]; 5,8 [24] и 6,43 [27], поэтому для оценок выбрано среднее значение 6,1 (отброшено наиболее сильно отличающееся значение 7,6).

тропная фаза — мезофаза должны предшествовать переходу изотропная фаза — кристаллическая фаза. Трактовка образования мезофазы, предложенная в данной работе, позволяет считать мезофазу ПДЭС разновидностью ЖК-состояния, в которой роль мезогенных участков выполняют спирализованные участки цепей.

Автор благодарит Ю. К. Годовского и В. С. Папкова за многочисленные обсуждения. Следует также заметить, что методы ОВ и КД должны быть эффективными и для исследования других спирализующихся синтетических полимеров, особенно при кристаллизации на хиральных примесях, затравках и подложках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beatty C. L., Pochan J. M., Froix M. F., Hinman D. F. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 4. P. 547.
2. Beatty C. L., Karacz F. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 5. P. 971.
3. Pochan J. M., Beatty C. L., Hinman D. F. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 5. P. 977.
4. Pochan J. M., Hinman D. F., Froix M. F. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 611.
5. Papkov V. S., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Litvinov V. M., Shdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3617.
6. Tsvankin D. Ya., Papkov V. S., Zhukov V. P., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
7. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Папков В. С., Жданов А. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 5. С. 900.
8. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Папков В. С., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1529.
9. Дубчик Л. И., Переян А. И., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2085.
10. Papkov V. S., Svistunov V. S., Godovsky Yu. K., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 11. P. 1859.
11. Friedrich J., Rabolt J. F. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 8. P. 1975.
12. Шибанов Ю. Д., Раджабов Т. М., Годовский Ю. К. // Тез. докл. II Всесоюз. симп. «Жидкокристаллические полимеры». Сузdal', 1987. С. 13.
13. Шибанов Ю. Д., Раджабов Т. М., Комаричева Л. И., Годовский Ю. К. // Композиционные полимерные материалы. 1987. № 32. С. 28.
14. Раджабов Т. М., Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1667.
15. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидкких кристаллов. М. 1982.
16. Кизель В. А., Бурков В. И. Гиротропия кристаллов. М., 1980.
17. Гречушкин Б. Н. // Современная кристаллография Т. 4/Под ред. Вайнштейна Б. К. М., 1981. С. 338.
18. Keller D., Bustamante C. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 6. P. 2961.
19. Кочергин Е. В., Тю Н. С., Федоров С. А. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. № 2. С. 45.
20. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1959. С. 217.
21. Зельдович Б. Я., Михайлов А. С. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 153. № 3. С. 469.
22. Matheson P. R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1286.
23. Flory P., Matheson P. R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 88. № 26. P. 6606.
24. Lee C.-L., Emerson F. A. // J. Polymer Sci. A-2. 1967. V. 5. № 5. P. 829.
25. Mark J. E., Chin D. S., Su T. V. // Polymer. 1978. V. 19. № 4. P. 407.
26. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971.
27. Дашевский В. Г. Конформационный анализ макромолекул. М., 1987.

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

Поступила в редакцию
27.05.88

Yu. D. Shibanov

OPTICAL PROPERTIES OF POLYDIETHYLSILOXANE MESOPHASE

Summary

Dependences of the average refraction index and «powder» circle dichroism spectra and optical rotation on temperature in the mesomorphic state of polydiethylsiloxane have been studied. The observed gyrotropy of the mesophase is apparently related with the helix structure of macromolecules, while the isotropic phase — mesophase transition is induced with the coil — helix transition. Helix formation is assumed to be a result of interaction of the side fragments inside a macromolecule and should be a general phenomenon in polymers having close-disposed and strong-interacting side groups.