

УДК 541.64:539.2:541.1'128

© 1990 г. М. И. Бузин, Н. Г. Василенко, Л. М. Тартаковская,
В. П. Жуков, И. И. Дубовик, Д. Я. Цванкин, В. С. Папков

МЕЗОМОРФНЫЕ ПОЛИДИАРИЛСИЛОКСАНЫ

Калориметрически и рентгенографически исследованы линейные полифенилтолилсилоксаны. Установлено, что эти полимеры, как и полидифенилсилоксан, при плавлении переходят в мезоморфное состояние, устойчивое вплоть до температур их разложения. Обнаружено, что мезоморфное состояние может как способствовать кристаллизации, так и затруднять ее.

В последнее время установлено, что линейные полиорганосилоксаны с симметричными боковыми заместителями у атома кремния склонны к образованию термотропных мезофаз. Мезоморфное состояние было обнаружено в полидиэтилсилоксане [1, 2], полидипропилсилоксане [3] и полидифенилсилоксане [4]. Природа возникновения мезофаз в таких полимерах, не содержащих в своей химической структуре мезогенных групп, полностью не ясна. В связи с этим представляет интерес выяснение влияния типа заместителя у атома кремния и нарушения регулярности строения макромолекул на их способность образовывать мезофазы. В этом аспекте нами исследованы полидиарилсилоксаны, содержащие фенильные и толильные заместители у атома кремния. Общая характеристика мезоморфных и кристаллических фаз и фазовых переходов в этих полимерах составляет содержание настоящей работы. Исследованные полимеры различались как положением метильного заместителя в фенильной группе (наличие *мета*- или *пара*-замещения), так и соотношением толильных и фенильных групп.

Полимеры получены по описанной ранее методике [5] полимеризацией соответствующих органоциклотрисилоксанов с различным соотношением дифенил-, фенилтолил-, дитолилсилоксановых звеньев в присутствии α,ω -дикалийокси-поли(фенил-*n*-толил)-силоксана. Дезактивацию катализатора проводили введением триметилхлорсилана. Выделение полимеров осуществляли экстракцией мономерной части метилэтилкетоном с последующим высаждением расгвора в толуоле в этанол. Синтезированные полимеры растворимы в хлороформе, четыреххлористом углероде, толуоле, ксиоле. Отсутствие мономера в полимерах определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта — метилтрифенилсилана на хроматографе ЛХМ-8-МД, колонка — 1×0,004 м, твердая фаза — Инертон AW-HMD, жидккая фаза SE-30 (5%), температура термостата 350°, скорость газа 3600 мл/ч.

Структура исходных циклов, обозначение и характеристика исследованных полимеров приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, исследованные разнозвездные полидиарилсилоксаны можно представить как сополимеры со звеньями Ph_2SiO , $\text{Tol}(\text{Ph})\text{SiO}$ и Tol_2SiO . Отметим, что анионная полимеризация циклов вследствие нестереоспецифичности реакции, возможного межцепного обмена и реакции деполимеризации, которая, как показано в работе [6], протекает с ранних стадий полимеризации, приводит к образованию полимера со значительной степенью randomизации структуры макромолекул. Однако несмотря на это обстоятельство, все полимеры способны кристаллизоваться [7, 8]. Кристалличность и совершенство кристаллической фазы зависят как от соотношения фенильных и толильных групп, так и от условий получения образцов: переосаждения, формирования пленок из раствора, кристаллизации из расплава. Этот вопрос более подробно рассмотрен ниже.

Таблица 1

Полидиарилсилоксаны

Исходный органоциклотрисилоксан	Обозначение полимера	Удельная вязкость в хлороформе *
$[\text{Ph}_2\text{SiO}]_3$	ПДФС	—
$[(m\text{-Tol})_2\text{SiO}]_3$	ПДМТС	1,0
$[\text{Ph}_2\text{SiO}]_2 - [\text{Ph}(m\text{-Tol})\text{SiO}]$	<i>m</i> -Т-1	0,4
$[\text{Ph}_2\text{SiO}]_2 - [(m\text{-Tol})_2\text{SiO}]$	<i>m</i> -Т-2	1,0
$[\text{Ph}_2\text{SiO}] - [(m\text{-Tol})_2\text{SiO}]_2$	<i>m</i> -Т-4	0,6
$[(n\text{-Tol})_2\text{SiO}]_3$	ПДПТС	—
$[\text{Ph}_2\text{SiO}]_2 - [\text{Ph}(n\text{-Tol})\text{SiO}]$	<i>n</i> -Т-1	0,9
$[\text{Ph}_2\text{SiO}]_2 - [(n\text{-Tol})_2\text{SiO}]$	<i>n</i> -Т-2	0,3
$[\text{Ph}(n\text{-Tol})\text{SiO}]_3$	<i>n</i> -Т-3	0,7

* Концентрация раствора 1%, температура 25°.

Дифрактограммы гомополимеров и сополимеров с *m*- и *n*-толильными группами представлены на рис. 1. Особенностью плавления всех исследованных полимеров является их переход после плавления кристаллической фазы не в изотропный расплав, а в мезоморфное состояние. Рентгенографически этот переход характеризуется исчезновением кристаллических рефлексов, однако при этом сохраняется резкий рефлекс в области углов 20=8–8,5°. Дифрактограммы ПДМТС в кристаллическом и мезоморфном состоянии приведены на рис. 1, б. Дифрактограммы остальных исследованных полимеров выше температуры плавления по виду аналогичны дифрактограмме мезоморфного ПДМТС. При плавлении оптическая текстура, наблюдаемая в пленках полимеров в поляризованном свете при скрещенных и при параллельных николях, сохраняется, хотя в ряде случаев изменяется цвет оптически анизотропных доменов вследствие изменения величины двулучепреломления. Микрофотографии ряда полимеров в кристаллическом и мезоморфном состоянии представлены на рис. 2.

Сопоставление дифрактограмм полимеров позволяет сделать ряд качественных замечаний об их структуре. Так, из сравнения дифрактограмм ПДФС и ПДМТС (рис. 1, а, б) видно, что эти полимеры имеют различные кристаллические решетки. Сопоставление дифрактограмм сополимеров показывает, что толильные и фенильные заместители входят в кристаллы, структура которых близка к структуре кристаллов гомополимеров. Дифрактограмма сополимера *m*-Т-1 похожа на дифрактограмму дефектных кристаллов ПДФС, образующихся в процессе полимеризации (рис. 1, а), но отличается от дифрактограммы более совершенных кристаллов ПДФС. По-видимому, введение объемной *m*-толильной группы приводит к искажению кристаллической решетки ПДФС, сопровождающему изменением положения межцепных кристаллических рефлексов (табл. 2). Дифрактограмма сополимера *m*-Т-4 подобна дифрактограмме гомополимера ПДМТС (рис. 1, а, б). Это свидетельствует о том, что меньшие по объему фенильные группы вписываются в решетку, образующуюся при упаковке *m*-толильных групп. Дифрактограмма сополимера *m*-Т-2 близка дифрактограмме сополимера *m*-Т-1 (рис. 1, а), хотя и отличается от нее наличием рефлекса при 2θ=21°, не наблюдавшегося ни у одного из других сополимеров рассматриваемого ряда. Замена фенильных групп на *n*-толильные также приводит к искажению кристаллической решетки ПДФС (рис. 1, в; табл. 2).

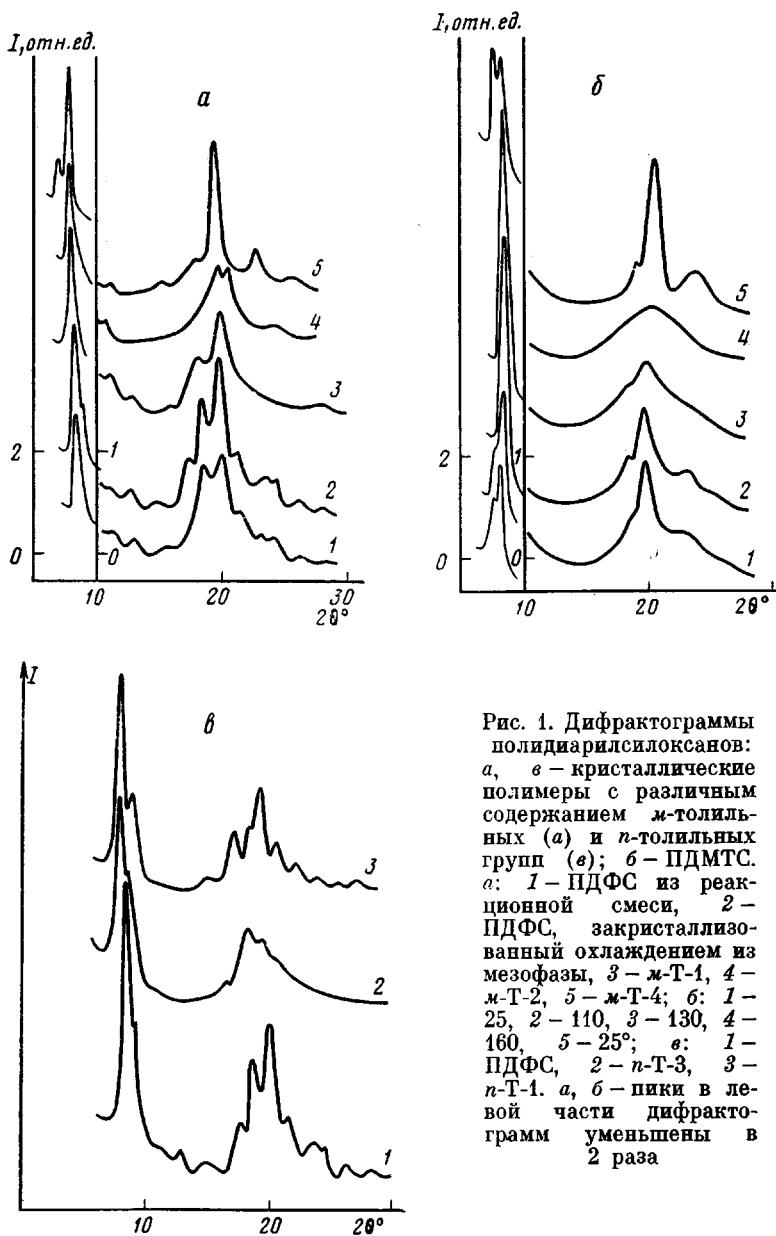


Рис. 1. Дифрактограммы полидиарилсилоксанов:
а, в — кристаллические полимеры с различным содержанием *m*-толильных (а) и *n*-толильных групп (в); б — ПДМТС.
а: 1 — ПДФС из реакционной смеси, 2 — ПДФС, закристаллизованный охлаждением из мезофазы, 3 — *m*-T-1, 4 — *m*-T-2, 5 — *m*-T-4; б: 1 — 25, 2 — 110, 3 — 130, 4 — 160, 5 — 25°; в: 1 — ПДФС, 2 — *n*-T-3, 3 — *n*-T-1. а, в — пики в левой части дифрактограмм уменьшены в 2 раза

Наибольшие искажения наблюдаются при введении трех *n*-толильных заместителей.

Искажение кристаллической решетки при замене фенильных групп на толильные проявляется не только в изменении дифрактограмм, но также отчетливо прослеживается по уменьшению температур и теплот плавления сополимеров по сравнению с гомополимерами. Эти данные представлены на рис. 3. Они относятся к наиболее совершенным кристаллическим образцам, условия приготовления которых различны для разных исследованных полимеров (см. ниже). Замена одной фенильной группы на толильную приводит к резкому уменьшению температуры и теплоты плавления сополимера, особенно в случае *m*-толильной группы. Кривые зависимости данных параметров от содержания толильных групп имеют экстремальный характер с минимумом, расположенным для теплоты плавления при соотношении фенильных и *m*-толильных групп 2 : 4, а для температуры плавления — при соотношении 4 : 2. Введение в гомополимер отличных боковых заместителей может приводить не только к увеличению дефектности кристаллов, но и к уменьшению их размеров. Оба эти эффекта и

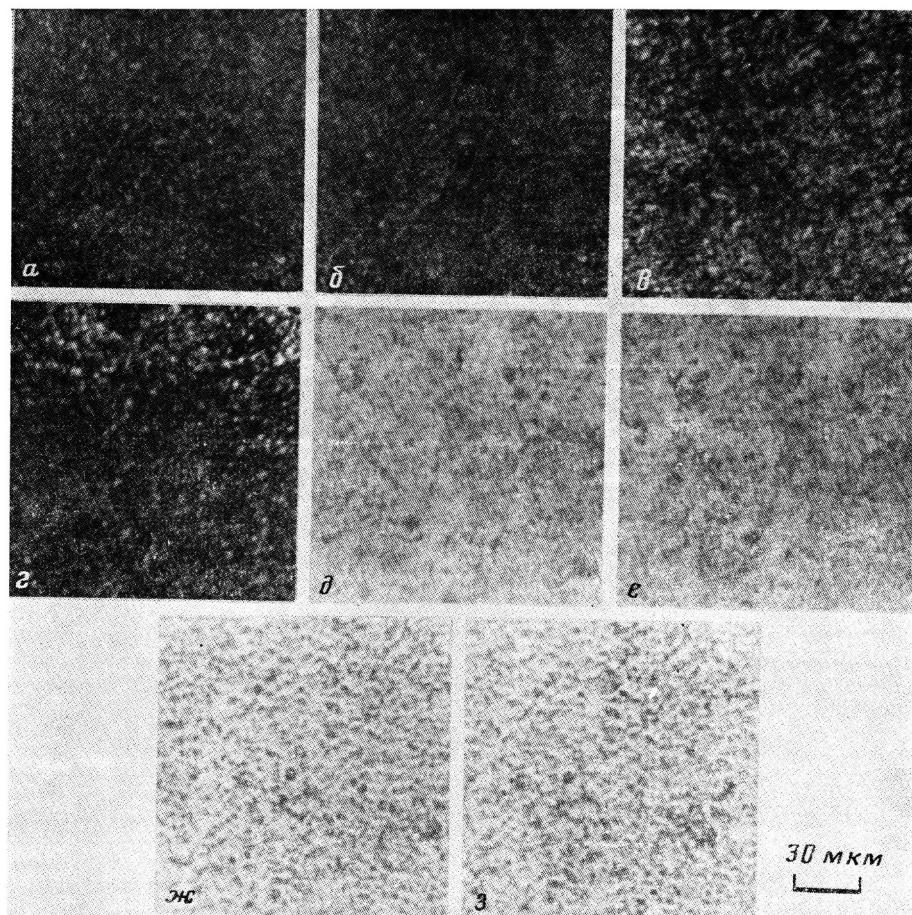


Рис. 2. Микрофотографии полидиарилсилоксанов при различных температурах в поляризованном свете: *a*–*г* – при скрещенных николях; *δ*–*ζ* – при параллельных николях; *a*, *б*, *δ*, *ε* – *м*-Т-4, *в*, *г*, *χ*, *ζ* – ПДМТС. Температура: *a*, *в*, *δ*, *χ* – 25°, *б*, *ε* – 90°, *б*, *ζ* – 160°

обусловливают, по-видимому, уменьшение температур и теплот плавления сополимеров по сравнению с гомополимерами. Меньшие величины теплот плавления сополимеров могут быть также обусловлены их меньшей степенью кристалличности. К сожалению, точное определение их кристалличности затруднено: на термограммах ДСК кристаллических образцов отчетливо выделенный скачок теплоемкости в области стеклования отсутствует, а на дифрактограммах положение межплоскостных мезоморфных и кри-

Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний *d* в полидиарилсилоксанах

Полимер	<i>T</i> °	Фаза	<i>d</i> , Å
ПДФС	25	Кристаллическая	10,2
	270	Мезоморфная	10,3
<i>m</i> -Т-1	25	Кристаллическая	10,4
	140	Мезоморфная	10,5
<i>m</i> -Т-4	25	Кристаллическая	12,1 (10,4 *)
	90	Мезоморфная	10,8
ПДМТС	25	Кристаллическая	12,4 (10,9 *)
	160	Мезоморфная	11,2
<i>n</i> -Т-1	25	Кристаллическая	10,6 (9,6 *)
	200	Мезоморфная	10,8

* В скобках указан второй рефлекс.

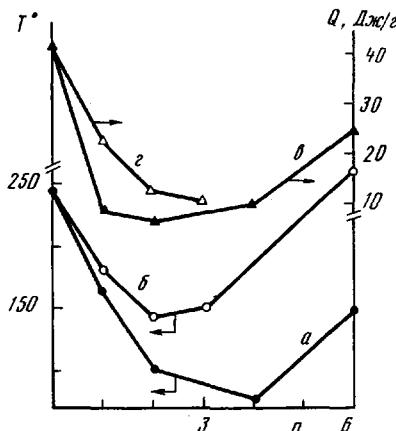


Рис. 3

Рис. 3. Температура (*a*, *b*) и теплота (*в*, *г*) плавления полифенилтолилсилооксанов как функция числа толильных групп *n* в исходном органосилюкотристиолоксане (табл. 1): *a*, *в* – полифенил(*m*-толил)силооксаны; *b*, *г* – полифенил(*p*-толил)силооксаны

Рис. 4. ДСК-термограммы полидиарилсилооксанов при скорости сканирования 8 град/мин: *a* – *m*-Т-4, *b* – ПДМТС, *в* – ПДФС. Сплошные линии – исходные образцы, штриховые – образцы, закристаллизованные из расплава

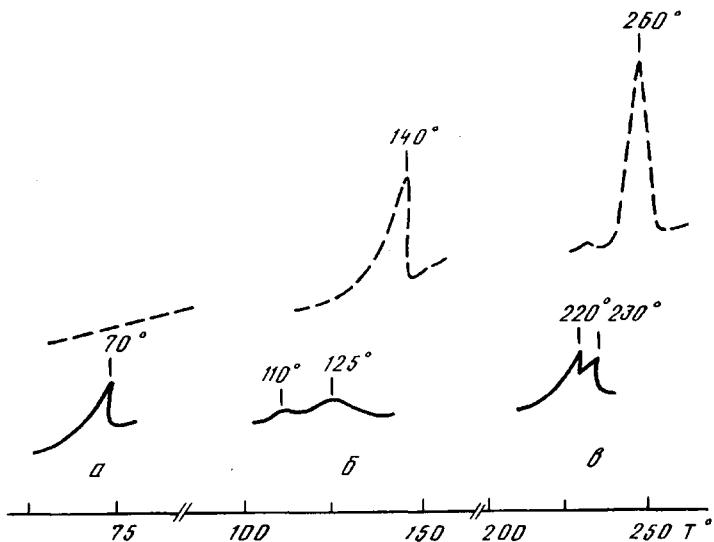


Рис. 4

сталических рефлексов в области углов $2\theta = 8-8,5^\circ$ практически совпадает. Аморфное гало, характеризующее межцепные расстояния в аморфных областях, расположено, вероятно, в тех же углах 2θ .

Характерной особенностью всех исследованных полимеров является сохранение мезоморфного состояния после плавления вплоть до разложения, которое протекает выше 400° . Об этом свидетельствует сохранение до этих температур оптически анизотропных областей, наблюдаемых в поляризационный микроскоп, а также сохранение резкого мезоморфного рефлекса на дифрактограммах. При этом интенсивность последнего увеличивается с температурой (рис. 1, б), как это было обнаружено ранее для ПДФС и объяснено тепловым расширением [4].

В заключение несколько слов о влиянии условий кристаллизации на кристаллическую структуру исследованных образцов. Нами были сопоставлены теплоты и температуры плавления образцов, взятых непосредственно из реакционной смеси, переосажденных образцов, образцов в виде пленок, закристаллизованных из раствора в хлороформе, а также образцов, закристаллизованных при охлаждении из мезоморфного расплава.

Было установлено, что во всех случаях, кроме *m*-Т-4, дающего оптимальную структуру при кристаллизации из раствора, кристаллизация из мезоморфного состояния способствует определенному совершенствованию кристаллической фазы полимеров и соответственно возрастанию их теплот и температур плавления. Наиболее отчетливо это проявляется в случае гомополимеров, термограммы плавления которых приведены на рис. 4.

ПДФС в процессе синтеза выпадает из реакционной смеси в виде достаточно разупорядоченного кристаллического порошка, дифрактограмма которого приведена на рис. 1, а. Темплота плавления такого образца составляет 18,9 Дж/г. Плавление и последующая кристаллизация при охлаждении приводят к совершенствованию кристаллической решетки (рис. 1, а), а также к увеличению теплоты плавления до 39 Дж/г и смещению температуры плавления (положение максимума пика плавления на термограмме) от 220 до 260°. Темплота плавления образца ПДМТС в виде пленки, полученной из раствора, составляет 3,4 Дж/г и температура плавления 120°, в то время как при кристаллизации из мезофазы теплота и температура плавления возрастают до 26 Дж/г и 140° соответственно (см. также дифрактограммы на рис. 1, б).

Указанные факты являются дополнительным примером способствующего влияния мезофазы на кристаллизацию, что ранее было также показано для полидизтилсилооксана [1] и поли-*бис*-трифтортетоксифосфазена [9]. Причина этого заключается в близости структур мезоморфной и кристаллической фаз и достаточной подвижности макромолекул в мезоморфной фазе, делающей возможным существование упорядоченных областей.

В отличие от обоих гомополимеров сополимер *m*-Т-4 при охлаждении из мезоморфного расплава заметно не кристаллизуется: на термограммах ДСК кристаллических пленок при повторном нагревании пика плавления не наблюдается (рис. 4), а дифрактограмма образца при понижении температуры до комнатной остается идентичной дифрактограмме мезоморфного полимера выше температуры плавления. Это, по-видимому, можно объяснить различием структур мезоморфной и кристаллической фаз сополимера и затруднением кристаллизации из высоковязкой мезоморфной фазы.

Таким образом, полифенилтолилсилооксаны являются новым примером термотропных мезоморфных полимеров, не содержащих в своей структуре мезогенных групп. Несмотря на нерегулярность структур их макромолекул, образуемые ими термотропные мезофазы устойчивы в широком интервале температур вплоть до разложения этих полимеров. Дальнейшее, более детальное исследование кристаллических и мезоморфных фаз этих полимеров может способствовать выяснению природы мезоморфного состояния в линейных полиорганосилооксанах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beatty C. L., Pochan J. M., Froix H. F., Hinman D. F. // Macromolecules. 1975. V. 8. P. 547.
2. Papkov V. S., Godovsky Ju. K., Litvinov V. M., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. A-1. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
3. Годовский Ю. К., Макарова Н. Н., Папков В. С., Кузьмин Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 164.
4. Цванкин Д. Я., Левин В. Ю., Папков В. С., Жуков В. П., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2126.
5. Коршак В. В., Жданов А. А., Тартаковская Л. М., Василенко Н. Г., Бабчинцер Т. М., Казарян Л. Г., Ициксон Л. Б., Филиппов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 300.
6. Василенко Н. Г., Тартаковская Л. М., Лаврухин Б. П., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2026.
7. Василенко Н. Г., Тартаковская Л. М., Бабчинцер Т. М., Ермилова Н. В., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1585.
8. Babchinitscer T. M., Kazaryan L. G., Tartakovskaya L. M., Vasilenko N. G., Zhdanov A. A., Korshak V. V. // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1527.
9. Папков В. С., Литвинов В. М., Дубовик И. И., Слонимский Г. Л., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1423.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР
Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
25.10.89