

© 1991 г. В. В. Дементьев, И. И. Дубовик, В. П. Жуков,
Я. В. Генин, Б. А. Антипов, Т. М. Фрунзе,
В. С. Папков

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИДИМЕТИЛ- И ПОЛИДИЭТИЛСИЛАНАХ

Методами рентгенографии и сканирующей калориметрии изучены фазовые переходы в кристаллических высокомолекулярных полисиланах — полидиметилсилане и полидизтилсилане. При нагревании оба полимера обратимо переходят в мезоморфное состояние, образуя структуры, состоящие из слоев макромолекул. Теплота перехода кристалл — мезофаза для полидиметилсилана составляет 1,2 кал/г, теплота плавления полидизтилсилана 3 кал/г.

Некоторые линейные элементоорганические полимеры, не содержащие в своей структуре классических мезогенных групп, способны при нагревании переходить в мезоморфное состояние [1, 2]. Образование мезофаз наблюдалось в различных полифосфазенах [1] и полиорганосилоксанах — полидизтилсилоксане [3—5], полидипропилсилоксане [6], полидифенилсилоксане [7]. Причина возникновения таких мезофаз и их структура недостаточно ясны, поэтому важно определить возможность термотропных переходов в других линейных элементоорганических полимерах и детально изучить влияние строения основной цепи и боковых заместителей таких макромолекул на формирование мезофазы. В этом аспекте особый интерес представляют линейные полидиорганосиланы с однотипными боковыми группами.

Переход в мезофазу был обнаружен для высокомолекулярных линейных гребнеобразных полисиланов с длинными *n*-алкильными заместителями, например для поли(*ди-n*-гексилсилана) [8]. Этот переход сопровождается термохромным эффектом [9]. Для высокомолекулярных линейных полисиланов (ВЛПС) с короткими алкильными заместителями — полидиметилсилана (ПДМС) и полидизтилсилана (ПДЭС) — фазовые переходы и сопровождающие их структурные изменения не изучены. Исследование этого вопроса может дать полезную информацию как для понимания причин образования мезофаз, так и природы термохромизма в ВЛПС. В связи с этим в настоящей работе методами рентгенографии и сканирующей калориметрии нами были изучены фазовые переходы в ПДМС и ПДЭС.

ПДМС синтезировали реакцией диметилдихлорсилана с натрием в толуоле; выход 78%, элементный анализ и ИК-спектр соответствуют структуре звена (SiMe_2) и совпадают с литературными данными [10]. ПДЭС синтезирован аналогичным образом реакцией диэтилдихлорсилана с натрием в декане; выход 28%. Элементный анализ, %: найдено: Si 32,21, C 55,92%, H 11,85%. Вычислено для $\text{SiC}_4\text{H}_{10}$, %: Si 32,56%, C 55,81%, H 11,63%.

Линейное полимерное строение нерастворимых порошкообразных ПДМС и ПДЭС было подтверждено методами УФ-, ИК-, КР-спектроскопии. Некоторые результаты спектрального исследования кристаллического строения этих полимеров опубликованы ранее [11].

Дифрактометрические измерения проводили на дифрактометрах ДРОН-3 (при комнатной температуре) и ДРОН-1 с высокотемпературной приставкой ГПВТ-1300; излучение $\text{Cu K}\alpha$. Измерения проводили в интервале температур от 20 до 300° при ступенчатом нагревании и охлаждении. Полимеры в виде порошка запаивали в атмосфере аргона в тонкостенные рентгеновские капилляры. Калориметрические исследования про-

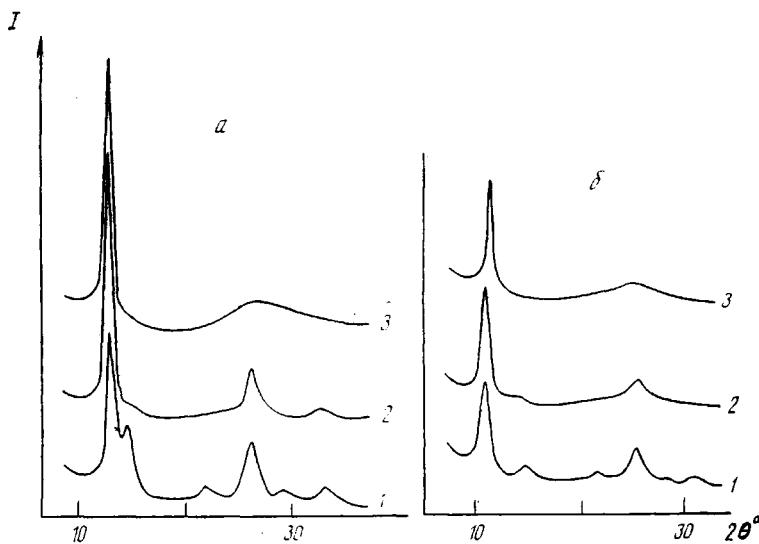


Рис. 1. Дифрактограммы ПДМС (а) и ПДЭС (б), снятые при 20 (1), 150 (2), 180 (3), 190 (4) и 240° (5)

водили на сканирующем калориметре ДСП-2 в атмосфере гелия при скорости нагревания и охлаждения 8 град/мин. Образцы полимеров весом порядка 10–20 мг завальцовывали в алюминиевые чашечки. Перед завальцовкой чашечки вместе с полимером предварительно прогревали в вакууме 0,133 Па при 230–250° для удаления сорбированной влаги.

Результаты рентгеновских дифрактометрических исследований показали, что ПДМС и ПДЭС при комнатной температуре обладают устойчивой кристаллической структурой; дифрактограммы различных образцов, полученных от разных синтезов, снятые на протяжении длительного времени, достаточно хорошо совпадают друг с другом. На рис. 1 приведены дифрактограммы этих полимеров. Список основных рефлексов полимеров приведен в таблице. Определение параметров элементарных ячеек ПДМС и ПДЭС на основе данных таблицы не проводили.

На дифрактограмме ПДМС (рис. 1, а, таблица) две наиболее сильные линии (6,74 и 6,10 Å) расположены близко друг к другу, что характерно для моноклинной или ромбической структуры. У ПДЭС имеется одна наиболее интенсивная линия $d_1=8,13$ Å (рис. 1, б). В гексагональной структуре при этом значении d_1 расстояние между цепями в экваториальной

**Основные рефлексы в дифрактограммах ПДМС и ПДЭС,
определенных при комнатной температуре**

d , Å	Относительная интенсивность	d , Å	Относительная интенсивность
ПДМС		ПДЭС	
6,74	о. с	8,13	о. с
6,10	с	5,90	сл
4,04	о. сл	5,54	сл
3,58	о. сл	4,10	о. сл
3,51	о. сл	3,50	ср
3,37	ср	2,96	о. сл
3,28	сл	2,83	о. сл
3,02	о. сл	2,65	о. сл
2,67	о. сл		

Примечание. Линии: о. с.—очень сильная, с—сильная,ср—средняя, сл—слабая, о. сл—очень слабая.

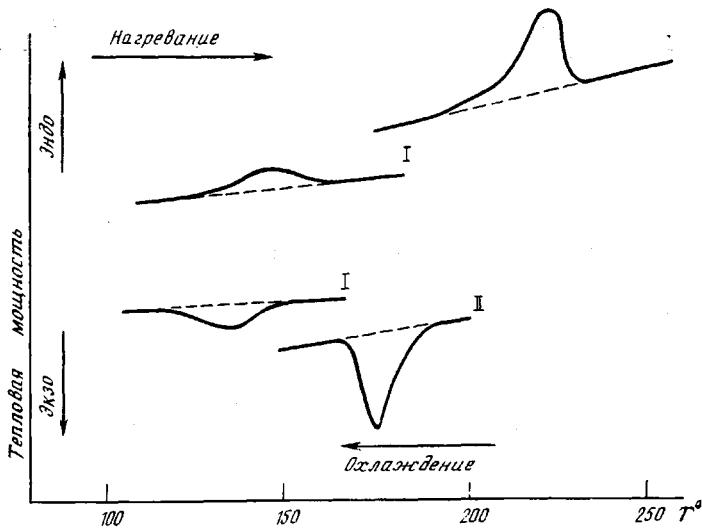


Рис. 2. Кривые ДСК ПДМС (I) и ПДЭС (II)

плоскости составит $9,39-9,40 \text{ \AA}$, однако не исключен и другой тип элементарной ячейки, например тетрагональной или орторомбической.

При нагревании в ПДМС и ПДЭС происходит ряд структурных превращений, сопровождающихся изменением дифрактограмм и тепловыми эффектами. На ДСК-кривых нагревания ПДМС, представленных на рис. 2, наблюдается небольшой эндотермический пик в области температур $125-160^\circ$ (с центром при 145°), теплота этого перехода равна $1,2 \text{ кал/г}$. В случае ПДЭС при первом нагревании эндотермический пик расположен в области температур $195-230^\circ$ (с центром при 218°), этот пик асимметричен, и в нем можно выделить небольшое плечо в области температур $195-205^\circ$. Теплота перехода в ПДЭС составляет $\sim 3 \text{ кал/г}$. Переходы в ПДМС и ПДЭС обратимы, при охлаждении образцов полимеров, нагретых до 250° , на термограммах наблюдаются соответствующие экзотермические пики. Обратный переход происходит при некотором переохлаждении. В случае ПДМС переохлаждение составляет 10° , а в случае ПДЭС $\sim 30^\circ$. При повторном нагревании указанные выше эндотермические пики, наблюдавшиеся при первом нагревании, воспроизводятся вновь. В случае ПДЭС они оказываются смещены на $10-20^\circ$ в сторону меньших температур, что следует отнести к менее совершенной кристаллической структуре полимера, образующейся при охлаждении. При температуре $250-280^\circ$ в термограммах ПДМС и ПДЭС наблюдается интенсивный экзотермический эффект, который связан, по-видимому, с окислением и(или) гидролизом полимеров, и его не удается избежать, несмотря на проведение исследований в атмосфере гелия и на принятые меры по удалению влаги из системы.

Данные рентгенографического исследования позволяют детализировать характер структурных термотропных изменений в ПДМС и ПДЭС. На рис. 1, а приведены дифрактограммы ПДМС, снятые при различных температурах. При нагревании ПДМС до 100° в его дифрактограмме ослабевает ряд максимумов ($6,10; 3,28 \text{ \AA}$), а при 180° , т. е. выше интервала температурного перехода, регистрируемого методом ДСК, остается только два пика — $6,74$ и $3,37 \text{ \AA}$. Такое изменение дифрактограммы выявляет фазовый переход типа кристалл — кристалл. Оба максимума являются двумя порядками отражения от одной системы плоскостей $d_2 = d_1/2$. Такое соотношение характерно не для гексагональных решеток, а для структур, состоящих из слоев макромолекул. При дальнейшем нагревании ПДМС рефлекс, соответствующий d_2 , размывается, вероятно, вследствие

постепенно увеличивающегося теплового движения, а при 240° исчезает полностью. Однако интенсивность основного максимума $d_1=6,7-6,8$ Å при этом не уменьшается. Подобные дифрактограммы с резким межцепным максимумом наблюдали ранее для других мезоморфных структур [7]. Переход в аморфное состояние образца ПДМС обнаружить не удалось вследствие протекающих при температуре выше 250° деструктивных реакций.

В отличие от ПДМС в ПДЭС отсутствует четко выраженный переход кристалл — кристалл. При повышении температуры до 150° в дифрактограмме ПДЭС постепенно исчезают слабые рефлексы и остаются два рефлекса с $d=8,13$ и 3,50 Å, которые были наиболее сильными и при комнатной температуре. При 190° на дифрактограмме присутствует только один резкий максимум, и она имеет вид, характерный для мезоморфной структуры. Не исключено, что наблюдаемое на термограмме ПДЭС плечо при 190—205° следует отнести к переходу кристалл — мезофаза. Однако температурный интервал существования мезофазы очень узкий, и дальнейшее нагревание приводит сразу к переходу полимера в аморфное состояние. На дифрактограмме, снятой при 250°, резкий максимум отсутствует, и она имеет вид, характерный для аморфных полимеров. Соответственно наблюдаемый на термограмме эндотермический эффект, равный 3 кал/г, является следствием аморфизации ПДЭС, которая не сопровождается заметным размягчением порошкообразного образца.

Таким образом, ПДМС и ПДЭС способны находиться в мезоморфном состоянии, так же как гребнеобразные ВЛПС и ряд линейных полиоргансилоксанов. В противоположность линейным полиоргансилоксанам мезофаза в полисиланах возникает даже при метильном обрамлении цепи и в этом случае существует в гораздо более широком температурном интервале, чем в ПДЭС. Характерной особенностью всех переходов обоих полимеров является то, что их теплота очень мала. Данный факт, в принципе, свидетельствует о незначительных конформационных изменениях макромолекул при этом, что, вероятно, и является причиной отсутствия термохромных изменений УФ-спектров поглощения ПДМС и ПДЭС в температурном интервале 20—200° [11] в противоположность термохромному эффекту в поли-ди-*n*-гексилсилане, обусловленному, как полагают, изменением конформации гребнеобразных макромолекул при переходе в мезоморфное состояние [9]. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шнейдер Н. С., Реснер Р. С., Бирс Дж. Жидкокристаллический порядок в полимерах. М., 1981. 314 с.
- Godovskiy J. K., Papkov V. S. // Advances Polymer Sci. 1988. № 1. P. 129.
- Batti C. L., Pochan J. M., Froix M. F. // Macromolecules. 1975. V. 80. № 4. P. 547.
- Papkov V. S., Godovskiy J. K., Svistunov V. S., Litvinov V. M., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
- Tsvankin D. Y., Papkov V. S., Zhukov V. P., Godovskiy Y. K., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
- Годовский Ю. К., Макарова Н. Н., Кузьмин Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 164.
- Цванкин Д. Я., Папков В. С., Жуков В. П., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2126.
- Miller R. D., Rabolt J. F., Sooriyakumaran R., Fleming W., Fickes Q. N., Farmer B. L., Kuzmany H. // ACS Symp. ser. Inorganic and Organometallic Polymers. 1988. № 360. P. 43.
- Miller R. D., Hofer D., Rabolt J. F., Fickes N. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 11. P. 2172.
- Wesson T. C., Williams J. P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 5. P. 2833.
- Лейтес Л. А., Дементьев В. В., Букалов С. С., Ядрицева Т. С., Мохов М. К., Фрунзе Т. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 12. С. 2869.