

УДК 541.64:539.2:547.1'128

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОЛИГО[ОКСИ(ДЕКАОРГАНОЦИКЛОГЕКСАСИЛОКСИ-2,8-ДИИЛ)]Ы

© 1993 г. Н. Н. Макарова*, Ю. К. Годовский**, Е. В. Матухина***, Л. М. Волкова*,
Б. Д. Лаврухин*, О. В. Якубович**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

**Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

***Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119882 Москва, ул. М. Пироговская, 1

Поступила в редакцию 16.04.92 г.

Синтезированы первые представители ряда циклонейных поли[окси-(декаоргanoциклогексаси-
локси-2,8-диил)]ов с различными концевыми группами: гидроксильными, алкоксильными, алифа-
тическими фрагментами со сложноэфирными и циановыми группами. Проведена идентификация
фазовых состояний в циклонейных олигомерах с различной степенью полимеризации методами
ДСК, рентгеноструктурного и термооптического анализов. Установлено, что олигомерные цикло-
силоксаны имеют общие закономерности, сближающие их с органическими ЖК-соединениями, при
сохранении ряда особенностей, характерных для органоцикlosилоксанов. Рассмотрено влияние
степени анизодиаметрии молекул, ван-дер-ваальсовых объемов центральных ядер и концевых
групп на возникновение ЖК-состояния.

Ранее сообщали, что полиорганосилоксаны (ПОС) как линейного [1 - 4], так и циклонейно-
го [5 - 8] строения, не содержащие в макромоле-
кулах классических мезогенных групп, способны
существовать в термотропном мезоморфном со-
стоянии. Установлено, что склонность ПОС к об-
разованию мезоморфного состояния и темпе-
ратурные границы существования мезофазы определяются рядом факторов: структурой как
главной цепи, так и боковых заместителей, ММ
полимера [7, 9, 10]. Например, если для поли[окси(декаметилциклогексасилюкс-2,8-диил)]а
мезоморфное состояние проявляется уже при сте-
пени полимеризации $P = 19$ [9], то для линейного
полидипропилсилоксана значение n должно быть
не менее 207 [11]. Столь резкая зависимость спо-
собности к образованию мезоморфного состоя-
ния от строения главной силоксановой цепи свя-
зана с существенным увеличением равновесной
жесткости полимерной цепи в циклонейных
ПОС [12]. Структура мезофаз в циклонейных
ПОС характеризуется наличием позиционно упо-
рядоченных мономолекулярных слоев [13]. В за-
висимости от микротактичности полимера и пре-
дыстории такой тип упорядоченности макромоле-
кул либо является единственным ниже T_g , либо
возникает при нагревании как результат пониже-
ния размерности дальнего позиционного порядка
более высокоорганизованной низкотемператур-
ной фазы [14].

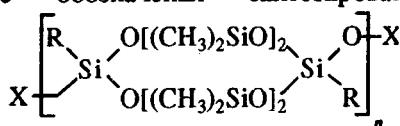
В проведенном ранее исследовании влияния
молекулярной массы на температуры фазовых
переходов в поли[окси(декаметилциклогексаси-
локсан-2,8-диил)]е [9] изучено поведение образ-
цов с $P > 19$, что не позволило определить значе-
ния длины или степени анизодиаметрии силокса-
новой молекулы, являющиеся критическими для
образования мезоморфного состояния. Задача
настоящего исследования состояла в идентифи-
кации фазового состояния ряда представителей
олигодекаметил- и олигодифенилоктаметилци-
клогексасилоксанов со значениями степени поли-
меризации $P = 3 - 5$ (табл. 1, соединения I - V), со-
держащих различные концевые группы, в том
числе и группы, способные обеспечивать допол-
нительное межмолекулярное взаимодействие: ги-
дроксильные, алифатические фрагменты со сло-
жноэфирными и циановыми группами и другими.

Синтез олигомеров и их молекулярное строение

Условные обозначения синтезированных оли-
гомеров приведены в табл. 1.

Соединения I и II получены при взаимодействии 2,8-дихлор-декаоргanoциклогексасилоксанов с четырехкратным молярным избытком 2,8-диоксидекаоргanoциклогексасилоксанов по схеме

Таблица 1. Условные обозначения синтезированных олигомеров общей формулы



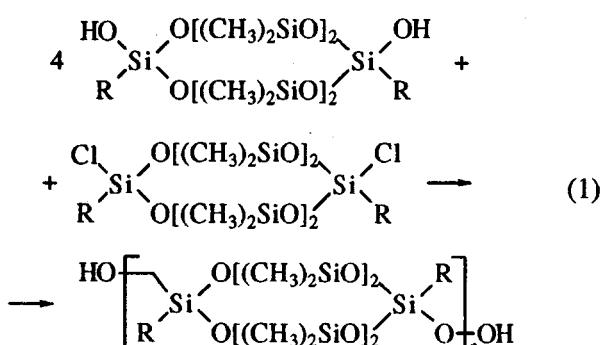
Условное обозначение	R	n	Формула концевой группы X				
			-*	а	б	в	г
I	-CH ₃	3	-OH	-Cl	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ CN	Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉
II	-C ₆ H ₅	3	-OH	-Cl	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ CN	Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉
III	-CH ₃	4	-OH	-Cl	-	-	-
IV	-CH ₃	5	-OH	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ CN	Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃
V	-C ₆ H ₅	5	-OH	Si(CH ₃) ₃	-	-	-
	R	n	д		е	ж	з
I	-CH ₃	3	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃		-	-	-
II	-C ₆ H ₅	3	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃		-OC ₂ H ₅	-OC ₆ H ₁₃	-OC ₈ H ₁₇
III	-CH ₃	4	-		-	-	-
IV	-CH ₃	5	(CH ₃) ₂ Si(CH ₂) ₄ OCOC ₄ H ₉		(CH ₃) ₂ Si(CH ₂) ₄ OCOC ₆ H ₁₃	(CH ₃) ₂ Si(CH ₂) ₄ OCOC ₆ H ₅	-
V	-C ₆ H ₅	5	-		-	-	-

* Соединения I - V с X=OH не имеют дополнительного буквенного обозначения.

Таблица 2. Физико-химические данные соединений I - V

Соединение	Содержание OH-групп (найдено/вычислено)	Степень полимеризации по данным ЯМР ²⁹ Si	Молекулярная масса* (найдено/вычислено)
I	2.40/2.60	3.2	1330/1308
II	2.20/2.02	3.6	1610/1682
Ia	-	3.4	1410/1360
IIa	-	-	1870/1719
III	2.30/1.96	4.1	1850/1738
IV	1.89/1.57	5.6	2080/2168
V	1.50/1.21	4.6	2670/2792

* Определена методом парафазной осмометрии на приборе "Krauer", растворитель бензол.



Непрореагировавший 2,8-диоксидекаорганоциклогексасилоксан отделен возгонкой при 75 - 80° и 0.26 Па для соединения I и 110 - 115° и

0.26 Па для соединения II. Аналогично при использовании четырехкратного молярного избытка 2,8-дихлорциклогексасилоксана получены соединения Ia и IIa.

Соединения I, Ia, II и IIa были идентифицированы методами ИК-, ЯМР²⁹Si-спектроскопии, функционального анализа и по величине молекулярной массы (табл. 2). Соединения I, Ia, II и IIa на основании данных ГЖХ содержали не более 1.5 - 2.0 масс. % исходных соединений.

Спектры ЯМР²⁹Si снимали на спектрометре "Bruker WP-200 SY" на частоте 39.76 МГц. Длительность задержки 40 с при длине импульса 50°. Использовали импульсное подавление на частоте ¹H, чтобы исключить ядерный эффект

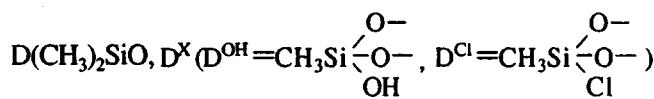
Таблица 3. Химические сдвиги ^{29}Si олигомерных циклических органосилоксановых соединений* Ia, I, II, IV, V

Соединение	δ_{Si} , м.д. (в CDCl_3)						
	R	X	D'	D	D^X	T'	T
Ia	CH_3	Cl	-19.57	-21.87	-46.28	-67.46	-67.58
			-21.20			-67.54	
I, IV	CH_3	OH	-20.63	-21.88	-54.86	-66.41	-67.54
						-67.58	
II, V	C_6H_5	OH	-20.10	-21.10	-70.06	-81.15	-81.44
			-20.32				-81.49

* Для соединений формулы $D^X \left[\begin{array}{c} D-D \\ | \\ T' \end{array} \right]_n \begin{array}{c} D-D \\ | \\ T' \end{array} D^X$.

Оверхаузера. Число накоплений 1000 - 1500. По спектрам выполняли оценку степени полимеризации. Хим. сдвиги ^{29}Si соединений I, Ia и II даны в табл. 3.

Спектры ^{29}Si изученных олигомеров дают три основные группы сигналов:

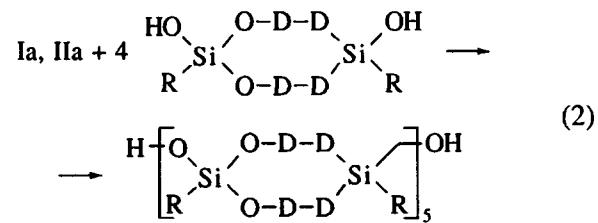


и T ($\text{T} = \text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$, $\text{T}^{\text{Ph}} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}$). В свою очередь сигналы D и T атомов Si расщепляются дополнительно. Оказалось, что интенсивности слабопольных частей сигналов D и T жестко связаны с интенсивностью сигнала концевых групп D^X при любом общем содержании последних. Так, интегральные интенсивности слабопольных частей сигналов D и T связаны с интегральными интенсивностями D^X -сигналов соотношениями 4 : 1 и 1 : 1 соответственно. Отсюда можно сделать вывод, что указанные сигналы относятся к четырем D и одному T - атомам Si в концевых циклических звеньях олигомеров. В табл. 3 атомы Si концевых звеньев обозначены D' и T' в отличие от D и T атомов интеральных звеньев.

Число звеньев n в олигомерах определено независимо из соотношений интегральных интенсивностей $I_D : I_{D'}$ и $I_T : I_{T'}$. Различия в определении n двумя способами меньше 10%. Значения n приведены в табл. 2, при этом даны средние значения, полученные из сигналов D и T фрагментов.

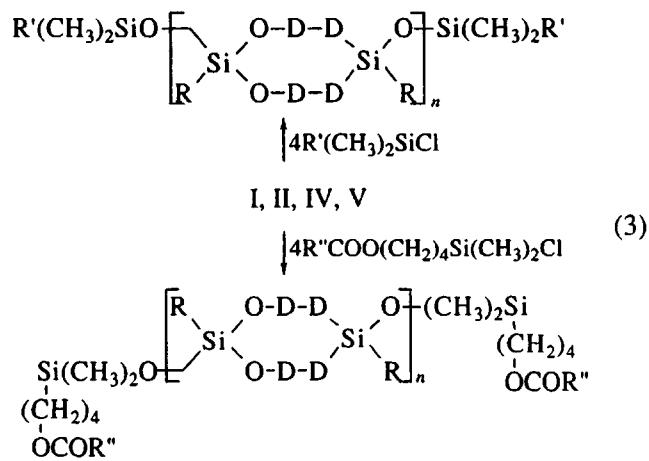
Соединение III выделено в результате фракционирования циклического поли[(декаметилциклогексасилокси-2,8-диил)]а из смеси бензол-гептан.

Соединения IV и V со степенью полимеризации $P = 5$ получали при взаимодействии соединений Ia и IIa с 2,8-диоксидекаорганициклогексилоксантами по схеме



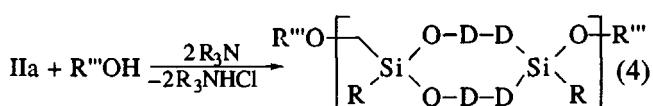
Соединения IV и V с близкими физико-химическими характеристиками получены также и одностадийно. Их идентификацию проводили по ЯМР ^{29}Si -спектрам, функциональному анализу, ММ (табл. 2 и 3).

Выделенные соединения I, II, IV и V использовали для получения модельных олигоорганициклогексилоксанов с различными концевыми группами (диметилоргансилокси-, диметил(ацилоксибутил)-силоксигруппами) по схеме



Соединения Iб-Iд, IIб-IIд, IVб-IVж и Va (табл. 1) выделяли через дробное переосаждение (бензол-метанол).

Соединение IIa использовали для получения олигомеров циклического строения с концевыми алкосильными группами по схеме



Предварительно было установлено, что реакция этерификации 2,8-дихлордекаоргансилоксанов с различными спиртами от этилового до октилового протекает легко с выходом до 90 - 95% в присутствии акцепторов хлористого водорода без расщепления связи Si-O в цикле.

Химический состав всех синтезированных соединений подтвержден данными элементного анализа, ПМР и ЯМР ^{29}Si -спектрами, а также найденными значениями молекулярной массы.

Термические переходы и фазовое состояние

На кривой ДСК соединения I наблюдается только один термический переход при -84°C ,

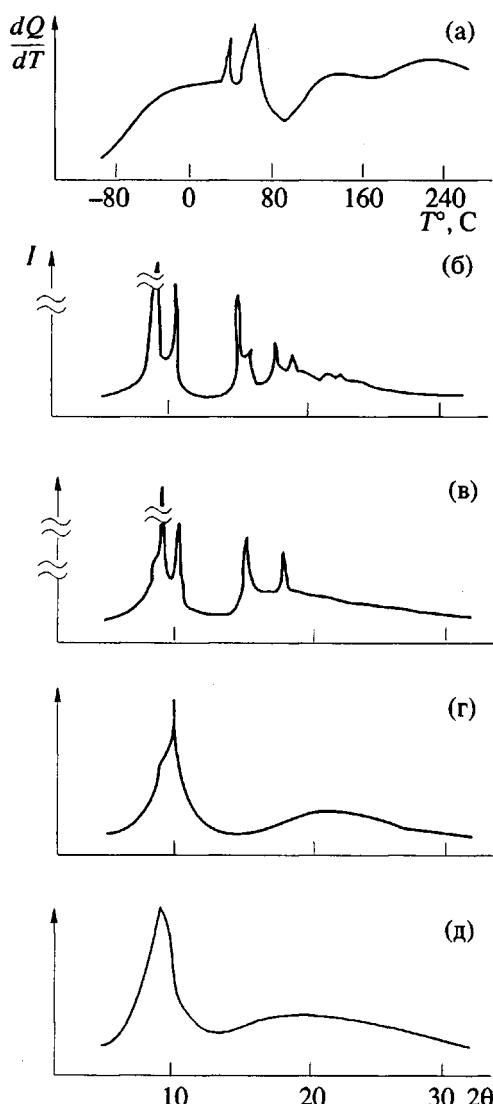


Рис. 1. Кривая ДСК (а) и дифрактограммы соединения II при 20 (б), 50 (в), 75 (г) и 85°C (д).

характерный для стеклования. Методами термооптического и рентгеноструктурного (PCA) анализов также установлено, что соединение I не претерпевает каких-либо фазовых переходов в интервале температур $-120 \dots +150^\circ\text{C}$. В этой температурной области на дифрактограммах присутствуют два широких аморфных гало: первое, четко выраженное ($1/2\Delta = 2.7^\circ$), локализовано при $2\theta = 10.8^\circ\text{C}$ и 10.6°C (при -121 и $+12^\circ\text{C}$ соответственно) и второе – малой интенсивности – расположено в области $2\theta = 16 - 25^\circ$.

Термическое, термооптическое и рентгеновское поведение соединения II существенно отличается от соединения I. На кривой ДСК (рис. 1а) присутствуют четкие эндотермические пики в областях $30 - 60^\circ\text{C}$ и $100 - 130^\circ\text{C}$. В зависимости от предыстории образца происходит либо повышение, либо понижение температурных областей переходов без изменения числа самих переходов. Здесь и далее обсуждаются кривые ДСК, полученные при первом нагревании, так как повторные нагревания тех же образцов соединений I - V давали более низкие значения теплот в более широком температурном интервале. На рис. 1б - 1г приведены дифрактограммы соединения II при $20, 50$ и 75°C (эти температуры являются границами эндотермических переходов). При 20°C дифрактограмма соединения II содержит более 10 рефлексов в отличие от аморфного соединения I. При повышении температуры до 50°C количество рефлексов на дифрактограмме уменьшается, сохраняется шесть узких рефлексов, для которых характерно существенное увеличение градиентов зависимостей d от температуры. Даный факт дает основание для предположения наличия мезофазы выше 35°C . Дифрактограмма, полученная при 85°C , свидетельствует о полной изотропизации объекта при этой температуре.

Под микроскопом в скрещенных николях до температуры 80°C текстура соединения II не претерпевает изменений, от 20 до 80°C наблюдается постепенное уменьшение двулучепреломляющих областей, а при 95°C полное их исчезновение, т.е. переход в изотропный расплав.

Из сопоставления представленных данных для соединений I и II следует, что отсутствие какой-либо упорядоченности в соединении I возможно из-за атактического строения и слабого взаимодействия метильных обрамляющих групп. Вполне вероятно, что при такой малой длине цепи упаковка *цис*-производных менее плотная благодаря более легкому изменению угла Si-O-Si во фрагменте, соединяющем циклогексасилоксановые кольца.

Замена метильных групп в органосилессикиксановом фрагменте на фенильные ведет к повышению степени упорядоченности из-за преобладания транстактического строения олигомера II, поскольку исходные 2,8-дихлор(диокси)-2,8-дифенилоктаметилциклогексасилоксаны ис-

пользовали в *транс*-форме. Кроме того, в соединении II возрастают межмолекулярные взаимодействия при сохранении межмолекулярных водородных связей. Все перечисленные отличия

способствуют организации позиционного порядка в соединении II. Ранее нами уже была отмечена специфическая способность к образованию упорядоченных областей с размерностью дальнего порядка не менее двух для полигексилоксан-2,8-дииллов с *транс*-микратактическим строением.

При исследовании соединения III, являющегося следующим представителем гомологического ряда циклонинейных метилциклосилоксанов (табл. 1), ни одним из перечисленных методов не установлено существования упорядоченного строения.

Соединения IV, полученные как по схеме (2) ступенчатой конденсацией, так и одностадийно, имеют одни и те же температурные переходы.

На рис. 2 приведены результаты, полученные методами ДСК, РСА и поляризационной микроскопии для соединения IV. Как видно, на кривой ДСК отсутствуют четкие эндотермические переходы, наблюдается лишь термический переход, связанный со стеклованием при -73°C и слабые тепловые эффекты в области $110 - 140^{\circ}\text{C}$. На дифрактограммах соединения IV (рис. 2б, в) во всей температурной области ниже 110°C проявляется один узкий рефлекс ($1/2\Delta = 0.25^{\circ}\text{C}$ выше T_c),



Рис. 2. Кривая ДСК (а), дифрактограммы соединения IV при 20 (б) и 110°C (в), а также текстура под микроскопом в скрещенных николях при 20°C (г).

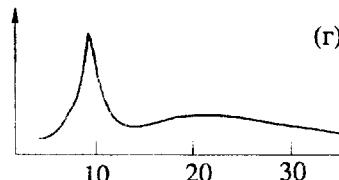
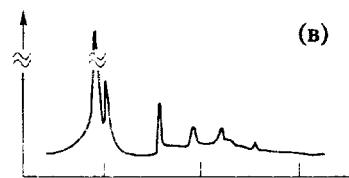
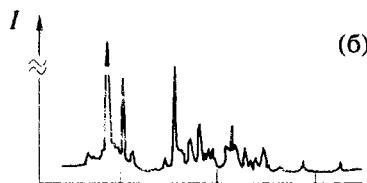
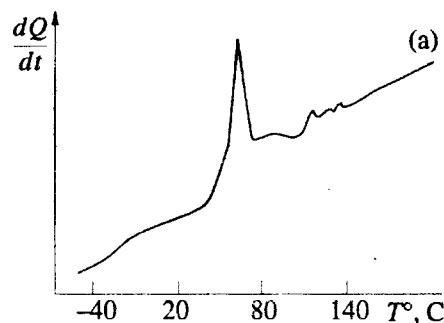
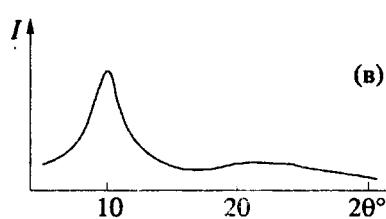
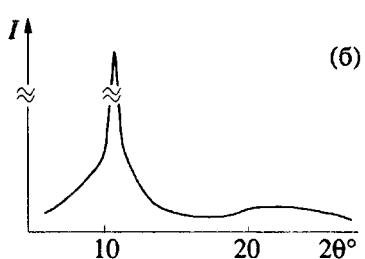
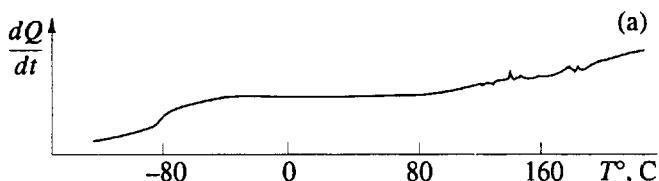


Рис. 3. Кривая ДСК (а) и дифрактограммы соединения V при 20 (б), 67 (в) и 130°C (г).

соответствующий межплоскостному расстоянию $d_1 = 8.05 \text{ \AA}$ (-110°) и $d_1 = 8.6 \text{ \AA}$ (110°). В области температур $-110 \dots +60^\circ$ этот рефлекс остается практически неизменным по интенсивности и полуширине.

Выше 60°C до температуры перехода в изотропное состояние (110°C) интенсивность его падает без изменения полуширины, симбатно возрастает доля аморфного рассеяния. Выше 110°C на дифрактограмме соединения IV наблюдается аморфное гало при $2\theta = 9.8^\circ$ и более размытое, слабое по интенсивности при $2\theta = 16 - 25^\circ$.

При термооптическом анализе соединения IV при охлаждении изотропного расплава от 105°C , сначала на темном фоне появляются светлые пачки с четкими формами, а затем по всему полю быстро происходит формирование характерной текстуры (рис. 2б). Однако более четкие образования ленточного типа формируются в течение нескольких часов. Текстура соединения IV имеет некоторое сходство с текстурами 1,3-диокситетраалкилдисилоксанов, которые по всему комплексу свойств были отнесены к ЖК-соединениям с новой фазой — колончатой дискотической [15, 16].

На дифрактограммах соединения V (рис. 3) в области $20 - 60^\circ\text{C}$ присутствует большое число узких рефлексов. Этому переходу на кривой ДСК соответствует переход с теплотой $\Delta H = 16 \text{ Дж/г}$, характерный для плавления таких соединений. В температурном интервале $50 - 60^\circ\text{C}$ дифрактограммы соединений II и V содержат одинаковый набор рефлексов. Градиенты зависимостей d от температуры наблюдаемых рефлексов соединений II и V имеют большие значения, не характерные для трехмерного кристалла. Однако для соединения V наиболее интенсивный рефлекс при $2\theta = 9.4^\circ$ сохраняется до 120°C . Особо следует отметить, что при увеличении степени полимеризации до $P = 7$ интенсивность этого рефлекса значительно возрастает и сам рефлекс сохраняется уже до 200°C . Исчезновение последнего рефлекса соединения V соответствует изменению на кривой ДСК второго эндотермического перехода при $100 - 130^\circ\text{C}$ с теплотой 1.7 Дж/г .

Таким образом, кривые рассеяния, полученные для олигодекаоргансилоксанов с фенильными заместителями в силесквиоксановом фрагменте с различной степенью полимеризации в интервале от $50 - 60^\circ\text{C}$ до $120 - 140^\circ\text{C}$ оказываются нечувствительными к изменению дли-

Таблица 4. Температуры стеклования ($^\circ\text{C}$), температуры стеклования ($^\circ\text{C}$) и теплоты (Дж/г) фазовых переходов соединений II и IIa - IIz*

Соединение	T_c°	$\frac{T_{\text{мф}}}{\Delta H}$	$\frac{T_{\text{мф1}}}{\Delta H}$	$\frac{T_{\text{мф2}}}{\Delta H}$	$\frac{T_{\text{мф3-и}}}{\Delta H}$	$\frac{T_{\text{мф}}}{\Delta H}$	$\frac{T_{\text{мф2}}}{\Delta H}$	$\frac{T_{\text{и-мф3}}}{\Delta H}$
		нагревание				охлаждение		
II	-40	$\frac{36}{3.0}$	$\frac{60}{9.0}$	-	$\frac{100-120}{10.0}$	-	-	-
IIa	-	$\frac{22}{0.4}$	$\frac{60}{3.5}$	-	$\frac{115-130}{0.2}$	$\frac{16}{0.6}$	$\frac{53}{0.8}$	$\frac{113}{0.9}$
IIб	-52	-	$\frac{57}{1.5}$	$\frac{81}{1.7}$	$\frac{145}{0.2}$	$\frac{26}{0.8}$	-	$\frac{132}{1.1}$
IIв	-70	-	$\frac{63}{-}$	$\frac{105}{-}$	$\frac{170}{-}$	$\frac{27}{0.2}$	$\frac{55}{0.4}$	$\frac{138}{0.4}$
IIг	-63	$\frac{21}{0.1}$	-	$\frac{102}{3.6}$	$\frac{160}{1.9}$	$\frac{30}{0.2}$	$\frac{64}{0.9}$	$\frac{123}{2.4}$
IIд	-75	$\frac{9}{1.6}$	$\frac{67}{4.0}$	$\frac{200}{1.9}$	$\frac{150-170}{3.5}$	$\frac{25}{2.2}$	$\frac{45-70}{0.7}$	$\frac{144}{0.6}$
IIе	-58	$\frac{18}{0.2}$	$\frac{70}{5.2}$	$\frac{95}{0.2}$	$\frac{154}{0.6}$	$\frac{17}{0.8}$	$\frac{54}{1.4}$	$\frac{112}{1.5}$
IIж	-60	$\frac{12}{0.5}$	$\frac{61}{5.3}$	$\frac{100}{0.2}$	$\frac{160}{0.3}$	$\frac{24}{0.7}$	$\frac{56}{1.2}$	$\frac{117}{0.8}$
IIз	-69	$\frac{28}{0.3}$	$\frac{42}{0.6}$	-	-	$\frac{22}{0.7}$	$\frac{53}{1.0}$	$\frac{122}{0.2}$

* Для соединений IIд - IIз в низкотемпературной области наблюдаются дополнительные фазовые переходы при -5°C и $-20 \dots -40^\circ\text{C}$ с $\Delta H = 0.2 - 0.5 \text{ Дж/г}$.

ны молекулы, поэтому можно предположить, что в данном диапазоне температур все соединения этого гомологического ряда со степенью полимеризации не менее трех находятся в мезоморфном состоянии, структурная организация которого характеризуется наличием дальнего двумерного порядка. При этом существенно, что увеличение степени полимеризации выше пяти приводит к появлению полимезоморфизма в этих соединениях, то есть выше 140°C происходит не изотропизация объекта, а переход мезофаза 1 – мезофаза 2, сопровождающийся понижением размерности дальнего позиционного порядка.

Предположение о наличии ниже температуры изотропизации в соединениях II и V упорядоченных структур, не обладающих истинным трехмерным порядком, подтверждается также результатами, полученными для соединений IIa - IIz, которые будут рассмотрены ниже.

При исследовании олигомеров Ia и IIa установлено, что соединение Ia является во всем температурном интервале аморфным. На кривой ДСК соединения IIa имеется широкий эндотермический пик в области 40 - 60°C, который хорошо воспроизводится. Однако образования хорошей текстуры для соединения IIa как при охлаждении изотропного расплава, так и из раствора сформировать не удается, переход в изотропный расплав находится при ~120°C. Дифрактограммы соединения IIa, полученные в области -100 ... + 40°C, идентичны картинам рассеяния, полученным для соединений II и V в интервале температур 40 - 60°C и 120 - 140°C, хотя в этом случае доля аморфного рассеяния и полуширина рефлексов значительно больше. Таким образом, это соединение также является мезоморфным ниже температуры изотропизации, но с меньшими областями когерентности и долей упорядоченной фазы, чем в случае соединений II и V.

Теперь рассмотрим роль концевых групп в формировании структуры исследованных олигомеров. Данные, полученные методами ДСК для соединений IIb - IIz, суммированы в табл. 4. Видно, что независимо от природы концевых групп имеется три основных температурных перехода. Самый низкотемпературный, соответствующий T_c , находится в области -56 ... -73°C, причем с увеличением размера концевых групп прослеживается тенденция к понижению T_c . Три следующих эндотермических перехода находятся в области 50 - 70°C, 80 - 100°C и 130 - 170°C, теплота последнего перехода для всех соединений меньше, чем теплота предыдущего.

Под микроскопом в скрещенных николях для всех соединений IIb - IIz при 140 - 160°C наблюдается переход в изотропный расплав.

Рентгеновское исследование соединений IIb - IIz в широком температурном интервале показало, что в отличие от соединения IIa для олиго-

меров с гидроксильными и алcoxильными группами (гексилокси-, октилоксигруппы) в области 10°C обнаружены высокоупорядоченные трехмерные структуры (рис. 4). При повышении температуры до 10°C для соединения IIz наблюдается, по всей вероятности, переход кристалл – мезофаза. Тип упорядоченности в мезофазе для соединений этого ряда одинаков, о чем свидетельствует практическая идентичность картин рассеяния всех соединений в мезофазе (рис. 1, 3 и 4). Изменения картин рассеяния при нагревании от 10 до

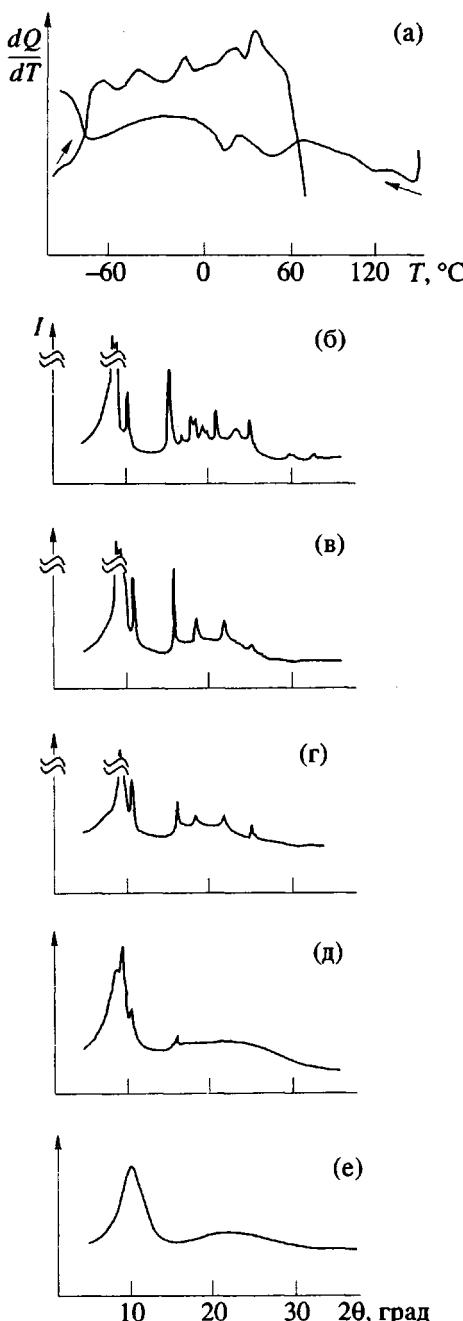


Рис. 4. Кривая ДСК (а) и дифрактограммы соединения IIz при -7 (б), 8 (в), 51 (г), 111 (д) и 141°C (е).

Таблица 5. Температуры стеклования и изотропизации и значения межцепного расстояния d_1 для соединений IV, IVa - IVж

Соединение	T_c° (ДСК)	T_i°			$d_1, \text{ \AA}$	
		ДСК	РСА	термооптический метод	при T_c	при T_i
IV	-73	120 - 140	120 - 135	130 - 155	8.2	8.7
IVa	-91	150	95 - 115	130	8.1	8.6
IVб	-90		170	150	8.1	8.7
IVв	-96	-	110 - 120	-	8.1	8.6
IVг	-95	-	110 - 116	-	8.1	8.6
IVд	-86	90 - 115		-	-	-
IVе	-86	-	90	-	8.1	8.6
IVж	-79	110 - 120	115 - 120	-	8.1	8.6

60°C, представленные на рис. 4, следует, по-видимому, связать со структурными перестройками в мезоморфном состоянии для соединений IVе - IVз. Окончательная потеря порядка для этих соединений происходит в области температур 130 - 160°C, что хорошо согласуется с температурным интервалом разрушения текстур и переходом в изотропный расплав при термооптическом анализе. В табл. 5 суммированы данные по температурному переходу в изотропный расплав для соединений IVa - IVж, определенные методами ДСК и рентгенографического анализа. Эти переходы воспроизводятся при охлаждении, хотя и с меньшими теплотами. Как следует из табл. 5, значения T_c соединений IVa - IVж зависят от природы концевых групп. Наиболее высокое значение T_c (-73°C) характерно для соединения IV с концевыми гидроксильными группами, что вполне понятно, учитывая изложенное выше.

Под микроскопом у соединений IVa - IVб в интервале температур -20 ... +120°C наблюдается хорошая текстура, а соединения IVв - IVж не проявляют склонность к формированию упорядоченных образований.

Для олигомеров IVa - IVж тип концевой органической группы не влияет на положение рефлекса, характерного для мезофазы и его полуширины ($1/2\Delta = 0.24^\circ\text{C}$), а также на температурную зависимость d_1 (табл. 5). Изменение природы концевой группы приводит лишь к относительным смещениям T_c и T_i и к изменению характера распределения интенсивности диффузного рассеяния в области углов $2\theta = 16 - 35^\circ\text{C}$. Некоторые различия в характере картин рассеяния обнаружены при стекловании мезофазы.

По данным РСА, переход в изотропное состояние происходит в широком температурном интервале 40 - 50°C. Этот факт наряду с малым межмолекулярным взаимодействием и низкой степенью упорядоченности в мезофазе является

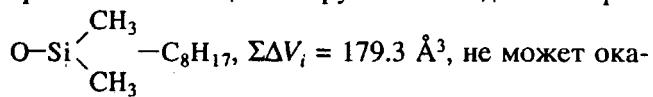
причиной отсутствия значительных тепловых эффектов в области T_i .

Таким образом, поведение соединений IVa - IVж свидетельствует о том, что в области температур ниже T_i они находятся в мезоморфном состоянии, судя по данным РСА. Тип упорядоченности в мезофазе для соединений IV и IVa - IVж аналогичен предложенному ранее для полигексилоксан-2,8-диила [13]. Об этом свидетельствует индентичность как картин рассеяния в мезоморфном состоянии, так и зависимостей d_1 от температуры для пика мезофазы для соединений IV, IVa - IVж и полимера.

Обобщая приведенные результаты, полученные методами ДСК, РСА и термооптического анализа при исследовании циклонинейных органосилоксанов, являющихся первыми представителями полиоргансилоксанов, можно сделать следующие выводы. Мезоморфное состояние для этих соединений начинает проявляться при $P = 3$ или 5 в зависимости от типа заместителя у атома кремния в силлесквиоксановом фрагменте. Найденное отношение длины молекул к диаметру (степень анизодиаметрии), необходимое для перехода в мезофазу, в исследованных соединениях сопоставимо с аналогичными значениями для классических органических ЖК-соединений [18, 19]. При этом значительное влияние на размерность порядка мезофазы оказывает заместитель у атома кремния. Концевые группы заметно не влияют на структурную организацию в мезофазе, но могут смещать ее низкотемпературную границу в случае образования более высокоупорядоченных структур.

Такое поведение обусловлено, по-видимому, тем, что ван-дер-ваальсов объем циклического фрагмента ПОС ΣV_i существенно превышает аналогичное значение для типичных органических мезогенов. Например, величина ΣV_i для фенильного кольца составляет 79.7 \AA^3 , в то время

как для полностью метилированного гексасилоксанового кольца эта величина равна 301.3 \AA^3 , а в случае частично фенилированного цикла значение ΣV_i достигает 508.3 \AA^3 . С учетом данной особенности мезоморфных циклических ПОС становится очевидным, что введение даже такой массивной для типичных органических жидкостей кристаллов концевой группы как для которой



зывают существенного влияния на упаковку жестких фрагментов, состоящих из трех фенилированных циклогексасилоксанов или из пяти метилированных, для которых ΔV , составляет 1524.9 и 2541.5 Å³ соответственно. Таким образом, закономерности возникновения одно- или двумерного порядка в органических олигомерах имеет как ряд классических, общеизвестных черт, сближающих их с органическими ЖК-соединениями, так и ряд специфических особенностей, свойственных только этому классу соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beatty C.L., Karasz F.E. // Bull. Am. Phys. Soc. 1973. V. 18. N. 3. P. 461.
 2. Beatty C.L., Poehan J.M., Froix M.F., Hinman D.D. // Macromolecules. 1975. V. 8. P. 547.
 3. Papkov V.S., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Litvinov V.M., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. N. 12. P. 3617.
 4. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. N. 6. P. 443.
 5. Пилищук А.П., Макарова Н.Н., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Краверс М.С., Стручков Ю.Т. // Кристаллография. 1990. Т. 35. С. 446.
 6. Пилищук А.П., Макарова Н.Н., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю., Лаврентович О.Д., Головина Н.А., Пучковская Б.А., Стручков Ю.Т., Годовский Ю.К. // Кристаллография. 1990. Т. 35. С. 452.
 7. Gray G.W., Goodby J.W. Smectic Liquid Crystals. Textures and Structures. London: Wiley, 1986.
 8. Bilibin A.Yu., Tenkovtsev A.V., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. N. 4. P. 209.

Liquid-Crystalline Oligo[oxy(decaorganocyclohexasiloxy-2,8-Diyl)]s

N. N. Makarova*, Yu. K. Godovskii, E. V. Matukhina***, L. M. Volkova*, B. D. Lavrukhin*,
and O. V. Yakubovich****

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**** Karpov Physical Chemistry Institute, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia**

**** Lenin State Pedagogical University, Ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia*

Abstract – Representatives were obtained for the first time of the series of cyclolinear poly[oxy(deca-organocyclohexasiloxy-2,8-diyl)]s with various end groups: hydroxyls, alkoxy groups; aliphatic fragments with ester- and cyano-groups. The phases of cyclolinear oligomers with various degrees of polymerization were identified. The methods used were differential scanning calorimetry, X-rays scattering, and thermooptical analysis. It was found that oligomeric cyclosiloxanes have much in common with organic liquid-crystalline compounds. At the same time they retain some peculiarities characteristic of organocyclosiloxanes. The influence of the anisodiametry of molecules, of Van der Waals volumes of the cores, and of the end groups of the molecules on the mesophase transition were considered.