

УДК 541.64:539.2.547.1'128

## МЕЗОМОРФНЫЕ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЕ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫЕ И ОРГАНОКАРБОСИЛОКСАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

© 1993 г. Н. Н. Макарова\*, Ю. К. Годовский\*\*,  
Е. В. Матухина\*\*\*, Т. В. Астапова\*, 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 10.04.92 г.

Реакцией гетерофункциональной конденсации  $\alpha,\omega$ -[диокси(декаоргanoциклоксасилоксан-2,8-диил)]ов с  $\alpha,\omega$ -дихлорполидиметилсилоксанами и бис-(хлордиметилсилил)алканами получены циклолинейные органосилоксановые и органокарбосилоксановые блок-сополимеры. Методами ДСК, рентгеноструктурного и термооптического анализов показано, что практически все синтезированные блок-сополимеры имеют по крайней мере два фазовых перехода: мезофаза 1 – мезофаза 2 и мезофаза 2 – изотропный расплав. Значение температуры изотропизации блок-сополимеров monotonно понижается с ростом длины силоксановой связки, а с увеличением длины карбоксилоксанового фрагмента зависимость носит четно-нечетный характер. Установлено, что как низкотемпературная мезофаза 1, так и высокотемпературная мезофаза 2 являются высокоупорядоченными и наследуют свойства гомополимеров.

Настоящая работа выполнена с целью нахождения закономерностей проявления мезоморфных свойств в блок-сополимерах, где жесткий блок – олиго [окси(декаоргanoциклоксасилоксан-2,8-диил)]ы, а гибкий блок (развязка) – олигодиметилсилоксан или бис-(диметилсилокси)алканы, а также с целью сопоставления указанных сополимеров с термотропными органическими ЖК-блок-сополимерами с мезогенными группами в основной цепи.

Ранее сообщалось, что при одной и той же длине гибкой ионаметиленовой развязки в блок-сополимере с числом полиэфирных звеньев от одного до трех температуры перехода в изотропный расплав повышаются [1]. Кроме того, установлено, что температура изотропизации в ЖК-блок-сополимерах с одинаковыми мезогенными группами, но различными по химической структуре развязками изменяется; при этом температура изотропизации тем ниже, чем большую гибкость имеет развязка [2 - 4]. Установлено также, что метиленовые и оксиметиленовые развязки, введенные в ЖК-полимеры, вносят отличительные особенности в сравнении с диметилсилоксановыми развязками: образование *транс*-упорядоченных полимерных цепей при четном числе звеньев в алифатической развязке приводит к более высоким температурам изотропизации блок-сополимеров, чем ЖК-блок-сополимеров с нечетным числом звеньев в развязке [5, 6]. Введение диметилсилоксановых развязок (в основном тетраме-

тилдисилоксановых и гексаметилтрисилоксановых) в ЖК-полимеры с мезогенными группами в основной цепи способствует резкому снижению температуры изотропизации гомополимера [7 - 10]. В опубликованных недавно сообщениях рассмотрено изменение температур фазовых переходов в ЖК-сополимерах с более длинными диметилсилоксановыми развязками и при одновременном включении в сополимеры как метиленовых, так и силоксановых развязок различной длины, когда жесткими блоками являются *n*-фениленокситефтаилоилокси-*n*-фенилен, перфенилен [11, 12].

### Синтез циклолинейных органосилоксановых блок-сополимеров (ОСБП)

ОСБП получали при взаимодействии олиго-[окси(декаоргanoциклоксасилоксан-2,8-диил)]ов (ОЦС) с  $\alpha,\omega$ -дихлорполидиметилсилоксанами или бис-(хлордиметилсилил)алканами по схеме

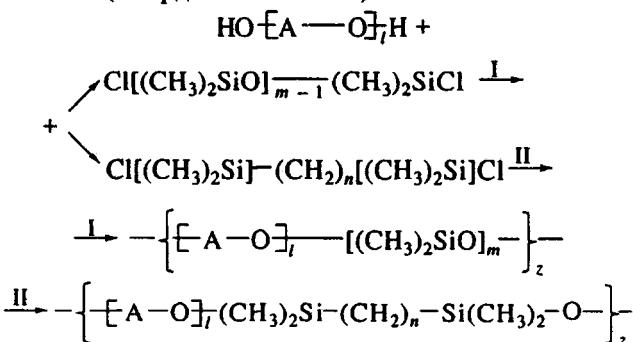
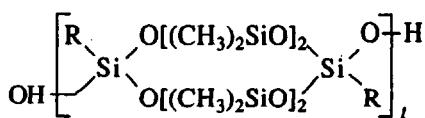
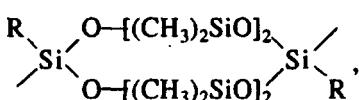


Таблица 1. Аналитические данные ОЦС



Значение R в ОЦС	Степень полимеризации, <i>l</i>	Степень полимеризации по данным $^{29}\text{Si}$	Содержание OH-групп (найдено/вычислено)	ММ (найдено/вычислено)
$\text{CH}_3$	3	3.2	2.40/2.60	1330/1308
$\text{C}_6\text{H}_5$	3	3.6	2.20/2.02	1610/1682
$\text{CH}_3$	5	5.6	1.89/1.57	2080/2168

в которой символом A обозначен гексасилоксановый фрагмент



где I - 1: R =  $\text{CH}_3$ , l = 3, m = 1; I - 2: R =  $\text{CH}_3$ , l = 3, m = 3; I - 3: R =  $\text{CH}_3$ , l = 3, m = 5; I - 4: R =  $\text{CH}_3$ , l = 5, m = 1; I - 5: R =  $\text{CH}_3$ , l = 5, m = 3; I - 6: R =  $\text{CH}_3$ , l = 5, m = 5; IPh - 1: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , l = 3, m = 1; IPh - 2: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , l = 3, m = 3; IPh - 3: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , l = 3, m = 5; II - 1: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , l = 3, n = 1; II - 2: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , l = 3, n = 2; II - 3: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , l = 3, n = 3; II - 4: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , l = 3, n = 4.

Бис-(хлордиметилсилил)алканы получали по методикам [13 - 16].

ОЦС синтезировали взаимодействием 2,8-ди-хлордекаоргanoциклогексасилоксанов с соответствующими диоксипроизводными в избытке последних. Соотношения между исходными соединениями задавали требуемым значением *l*. ОЦС с различными значениями *l* синтезировали как одностадийно, так и многоступенчато, когда на каждой стадии реакции замещения длина олигомера *l* увеличивается на два звена [17].

ОЦС идентифицировали на основании ПМР, ЯМР  $^{29}\text{Si}$ -спектров, функционального анализа и ММ. Выделенные ОЦС содержали не более 1.5 - 2.0 мас. % исходных соединений. В табл. 1 приведены аналитические данные ОЦС. Физико-химические свойства ОЦС независимо от метода синтеза полностью тождественны. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ОЦС приведены и подробно обсуждены ранее [17]. Исходя из реакции получения ОЦС и из соотношения изомерного состава исходных 2,8-дихлор(диокси)-декаоргanoциклогексасилоксанов, а также из спектральных данных ОЦС, следует считать, что ОЦС с метилсилесквиоксановыми группами являются атактическими, а ОЦС с фенилсилесквиоксановыми группами – транс-тактического циклонинейного строения. Кроме того, нами ранее сообщено, что ОЦС со степенью полимеризации *P* = 3 - 5 проявляют способность к образованию ЖК-состояния [17].

Синтезированные ОСБП со структурами I и II выделяли переосаждением из бензольно-метанольного раствора, сушили в вакууме до постоянной массы, они имели  $[\eta] = 0.07 - 0.39$  дL/г. ОСБП I представляли собой мутные высоковязкие соединения, за исключением блок-сополимера I - 3 – прозрачной вязкой жидкости при комнатной температуре. ОСБП IPh и II представляют собой белые твердые вещества – большей частью порошки. Свойства ОСБП I и II приведены в табл. 2.

Температуры стеклования  $T_c$ , плавления  $T_{\text{пп}}$ , изотропизации  $T_i$  определяли методом ДСК по обычной методике на калориметре ДСК-7 "Perkin-Elmer". Термооптическое поведение изучали с помощью поляризационного микроскопа МИН-8, снабженного нагревательным столиком. Рентгеновские измерения в температурном интервале  $-120...+320^\circ\text{C}$  проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, монохроматор – изогнутый кристалл кварца), оборудованном охлаждающей и нагревательной камерами с автоматическим регулированием температуры (точность  $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

#### Температурные переходы и фазовые состояния циклонинейных органосилоксановых блок-сополимеров

На рис. 1а приведены кривые ДСК ОСБП I. Как видно из сравнения кривых 1 и 2 для блок-сополимеров структуры I со степенью полимеризации жесткого блока *l* = 3 (блок-сополимер I - 1), при развязке *m* = 1 на кривой ДСК появляется два слабых эндотермических перехода при  $130 - 150^\circ\text{C}$  и  $190 - 200^\circ\text{C}$ . При *m* = 3 (блок-сополимер I - 2) наблюдается один хорошо воспроизводящийся переход при  $75 - 80^\circ\text{C}$  (кривая 2). Блок-сополимер I - 3 с *m* = 5 является аморфным.  $T_c$  ОСБП I находится в интервале  $-92...-100^\circ\text{C}$  и не зависит от длины как жесткого, так и гибкого блоков. С увеличением длины жесткого блока до *l* = 5 при значениях *m* = 1, 3 и 5 на кривых ДСК существует два эндотермических перехода (кривые 3 - 5). При этом низкотемпературный переход имеет меньшую тенденцию к понижению температуры с ростом длины развязки *m* ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ), в то время как

Таблица 2. Температуры стеклования и фазовые переходы ОСБП I, IPh и II, определенные методами ДСК, РСА и термооптическим анализом

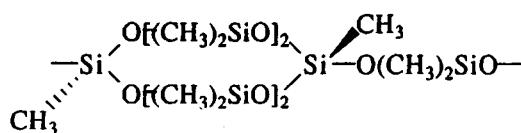
Блок-сополимер	[η] (толуол, 25°), дл/г	$T_c^{\circ}$	$T_{\text{мф1-мф2}},$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{мф1-мф2}},$ Дж/г	$T_{\text{мф2-и}},$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{мф2-и}},$ Дж/г	$T_{\text{мф1-мф2}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{мф2-и}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_i, ^{\circ}\text{C}$
			ДСК				РСА		
I - 1	0.14	-90	130 - 150	0.8	190 - 220	1.0	130 - 140	200 - 210	180 - 190
I - 2	0.16	-100	-	-	70 - 90	0.45	-	90 - 100	60 - 65
I - 3	0.13	-98	-	-	-	-	-	-	-
I - 4	0.15	-95	165 - 190	0.35	220 - 240	0.5	150 - 170	250	140 - 160
I - 5	0.17	-92	150 - 170	13.0	190 - 200	0.5	140 - 150	210	125 - 150
I - 6	0.12	-93	155 - 170	1.3	180 - 190	1.0	110 - 130	180	85 - 110
IPh - 1	0.30	-46	60 - 100	3.8	310 - 330	3.1	120	305 - 320	300 - 320
IPh - 2	0.38	-55	55 - 95	3.3	190 - 260	7.9	70 - 90	270	173 - 228
IPh - 3	0.27	-61	40 - 60	4.5	70 - 90	11.5	40 - 70	80 - 110	55 - 66
II - 1	0.10	-60	145 - 165	0.25	210 - 220	0.2	135	230 - 260	160 - 180
II - 2	0.16	-55	105 - 125	0.22	216	5.0	110 - 140	255 - 280	230
II - 3	0.08	-58	139 - 168	2.0	223	4.6	160 - 180	220 - 240	160
II - 4	0.07	-58	125 - 175	3.1	228	3.4	175 - 190	258 - 260	180

Примечание. мф – мезофаза, и – изотропный расплав,  $T_i$  – температура изотропизации.

температура высокотемпературного перехода понижается на 70 - 75°C (рис. 2а). Следует отметить, что с увеличением длины развязки до  $m = 5$  пики на кривой ДСК становятся более четко выраженным и сближаются. Эти данные свидетельствуют о том, что при достаточной гибкости развязки происходит лучшая структурная организация, которая далее легко трансформируется в другую одномерно упорядоченную мезофазу (рис. 1б).

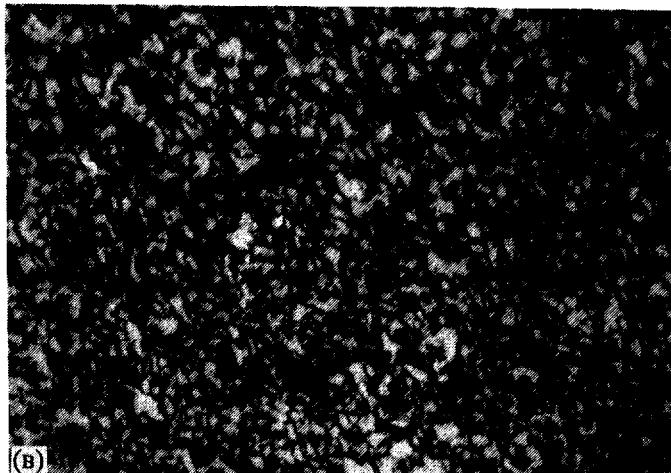
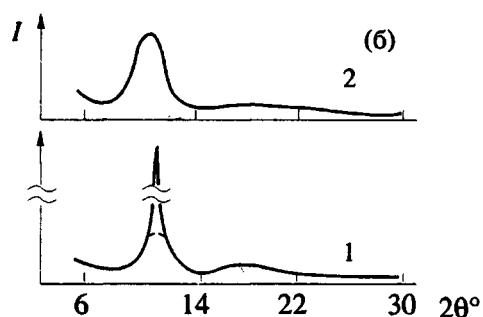
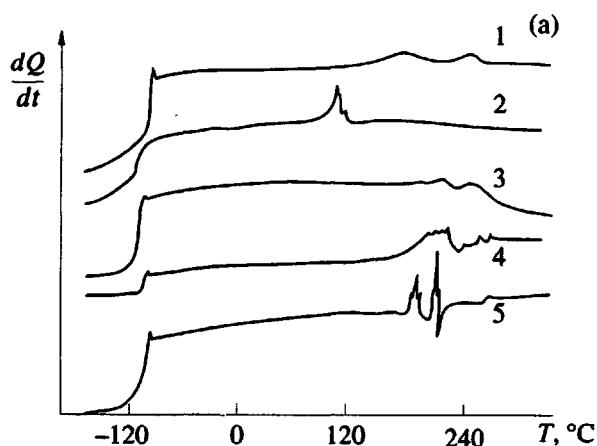
Дифрактограммы ОСБП I - 1, I - 2, I - 4, I - 5, I - 6 ниже точки изотропизации характеризуются наличием одного узкого рефлекса ( $1/2\Delta = 0.22^{\circ}$ ), угловое положение которого не зависит от типа соединения (рис. 1б). Варьирование длин жесткого ( $l = 3$  и 5) и гибкого блока ( $m = 1$  - 5) приводит лишь к изменению характера распределения и изменения с температурой интенсивности диффузного рассеяния. Построенные для рефлекса зависимости  $d_1 - T$  для различных блок-сополимеров совпадают и идентичны такой же зависимости для пика мезофазы гомополимера – полигексаметилциклогексасилоксан-2.8-диил)а [18] (ЦОС). Таким образом, единственный фазовый переход, обнаруженный методами ДСК и рентгеноструктурного анализа (РСА) (табл. 2), является переходом типа мезофаза – изотропный расплав, причем тип упорядоченности молекул в мезофазе ОСБП аналогичен предложенному ранее для ЦОС [18].

Поданным РСА, для ОСБП I - 1, I - 4, I - 5 и I - 6 на зависимости углового положения максимума аморфного рассеяния от температуры обнаружены перегибы в низкотемпературной области эндотермических переходов, наблюдавшихся на кривых ДСК (рис. 1). Ранее [20] двухступенчатый характер эндотермических переходов в области 80 - 110°C был обнаружен для циклического регулярно чередующегося органосилоксанового сополимера (ОССП) со звеном цепи



По-видимому, в этих температурных областях прослеживается склонность к мезоморфизму в ОСБП и ОССП. На рис. 2 суммированы результаты по низко- и высокотемпературным фазовым переходам для ОСБП и ОССП по данным РСА и ДСК в зависимости от длины гибкой развязки  $m$  и  $l = 5$  (рис. 2а) и длины жесткого блока  $l$  при постоянной длине гибкой развязки  $m = 1$  (рис. 2б). Как видно из рис. 2, все сополимеры, в состав которых входят жесткие ОЦС-блоки, проявляют полимезоморфизм.

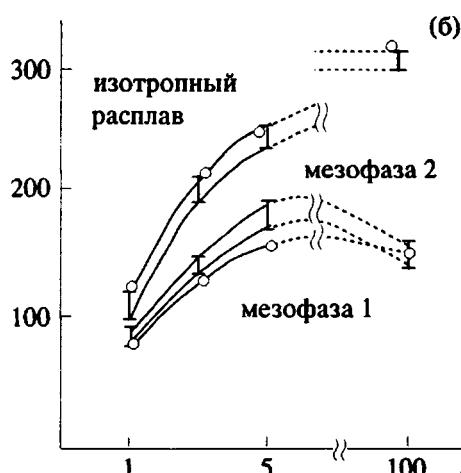
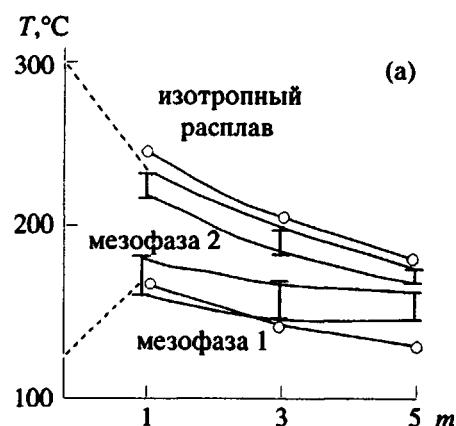
На рис. 1в приведены текстуры ОСБП I - 4 – I - 6 при 20°C в области низкотемпературной мезофазы. Согласно микроскопическим наблю-



**Рис. 1.** Кривые ДСК сополимера I - 1 (1), I - 2 (2), I - 4 (3), I - 5 (4) и I - 6 (5) (а), дифрактограммы сополимера I - 6 при 20 (1) и 190° (2) (б), а также текстуры сополимера I - 1 (1) и I - 4 (2) в скрещенных николях при охлаждении из изотропного расплава (в) ×45.

дениям, переход ОСБП I в изотропный расплав для каждого блок-сополимера происходит в той же области температур, что и по данным ДСК.

Результаты ДСК, РСА и поляризационной микроскопии блок-сополимеров с фенилсилесквиоксановыми группами IPh и II с диметилсило-



**Рис. 2.** Диаграмма фазового состояния для ОСБП I в зависимости от числа силоксановых звеньев в связке  $m$  при  $l = 5$  (а) и от длины "жесткого" блока  $l$  при  $m = 1$  (б). Здесь и на рис. 4 и 6: точки – верхние границы температурных переходов, определенные методом РСА, вертикальные отрезки – температурные области эндотермических переходов, определенные методом ДСК.

ксановыми и бис-(диметилсилокси)алкановыми связками в интервале  $-150\ldots+320^\circ\text{C}$  показывают два температурных перехода (рис. 3). В отличие от ОСБП I ОСБП IPh имеют четко выраженные переходы с более высокими значениями теплот (табл. 2).

Прежде всего следует отметить, что увеличение длины гибкой связки  $m$  в ОСБП IPh приводит к резкому падению  $T_n$  (рис. 4). В то же время температура полиморфного перехода мезофаза 1-мезофаза 2 мало зависит от значения  $m$ . Для полимера IPh - 3 с  $m = 5$  понижение  $T_n$  столь значительно, что температура полиморфного перехода оказывается очень близкой к  $T_n$ . Если  $m > 5$ , мезоморфизм уже не наблюдается, а един-

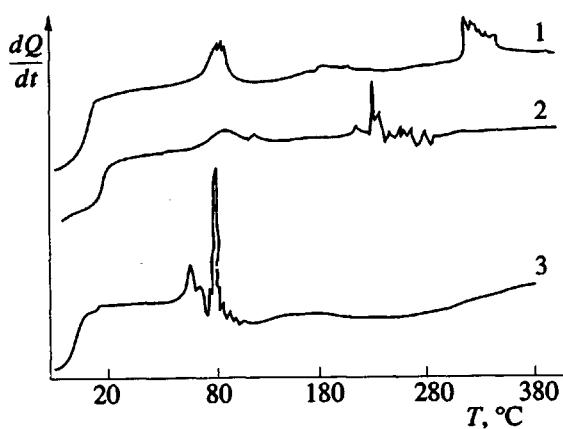


Рис. 3. Кривые ДСК ОСБП IPh-1 (1), IPh-2 (2) и IPh-3 (3).

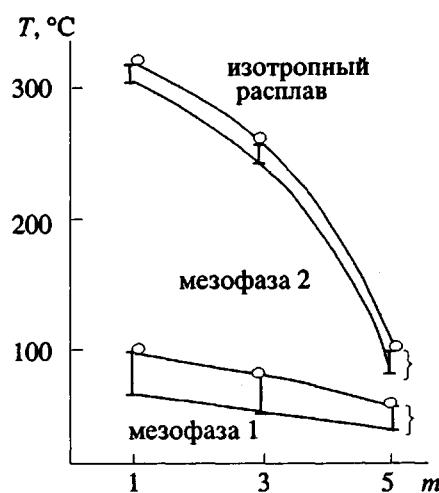


Рис. 4. Диаграмма фазового состояния ОСБП IPh в зависимости от длины силоксановой развязки  $m$  при  $l = 3$ .

ственный фазовый переход соответствует переходу мезофазы 1 в изотропный расплав.

Таким образом, введение силоксановой развязки в значительной степени способствует микрофазному расслоению гибких и жестких блоков в блок-сополимере и одновременно вызывает значительное уменьшение дефектности мезофазы 1, о чем свидетельствует наблюдаемое с ростом  $m$  увеличение теплоты перехода мезофаза 1 – мезофаза 2 (табл. 2). На это же указывает и увеличение относительной интенсивности рефлексов на кривой рассеяния блок-сополимеров в мезофазе 1 (рис. 5). Однако при  $m > 5$  важную роль начинает играть существенное увеличение подвижности жесткого блока, что может приводить и к увеличению дефектности мезофазы 1.

В ОСБП типа II, в развязку которых введены метиленовые гибкие фрагменты,  $T_c$  нечувствительна к изменениям значения  $n$  в развязке (табл. 2). В то же время метиленовые развязки

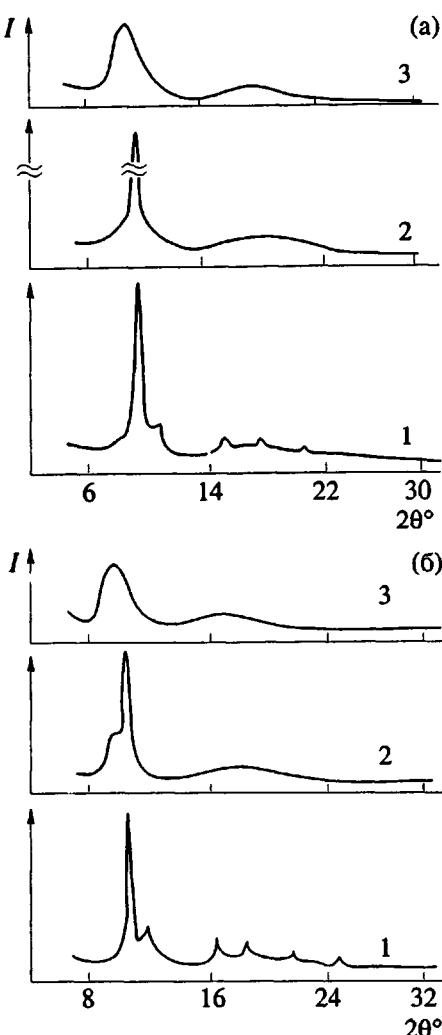


Рис. 5. Дифрактограммы ОСБП IPh-2 с  $m = 3$  (а) и ОСБП II-1 с  $n = 2$  (б). а:  $T = 20$  (1), 95 (2) и 275°C (3); б:  $T = 20$  (1), 170 (2) и 221°C (3).

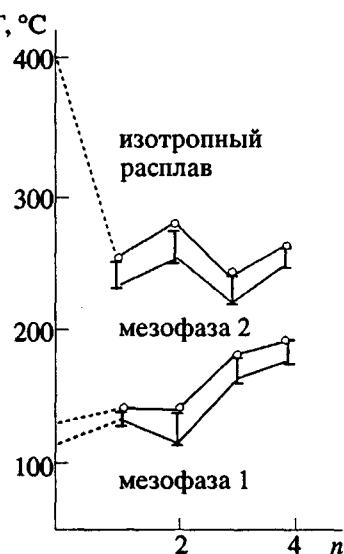


Рис. 6. Диаграмма фазового состояния ОСБП II в зависимости от длины бис-(диметилсилокси)алкановой развязки  $n$  при  $l = 3$ .

более активно способствуют микрофазному расслоению системы и увеличению стабильности мезофазы I (рис. 6). Это вызвано скорее всего возникновением в системе микродиффузии. Такой вывод основан на значительном повышении температуры перехода мезофаза I – мезофаза 2 при введении метиленовых групп и при увеличении их длины; по мере приближения к области изотропизации метиленовая развязка делает полиморфный переход намного менее ярко выраженным, чем для ОСБП IPh (рис. 5).

Сравнение дифрактограмм ОСБП IPh и II показывает, что угловое положение наблюдаемых рефлексов при 20°C не зависит от длины гибкой развязки *m* или *n*, но их относительная интенсивность и число меняются при варьировании *m* и *n*. Зафиксированные рефлексы можно разделить на две группы: первая отличается градиентом зависимости  $d - T(\Delta d)$  достигает 0.3 – 0.4 Å при повышении температуры до 100°C; вторая характеризуется  $\Delta d = 0.04$  Å в той же температурной области. Угловое положение наблюдаемых рефлексов и особенности их температурных зависимостей для ОСБП IPh и ранее полученных для ОЦС [17] полностью идентичны. Эти данные дают основание считать, что ОСБП IPh и II в температурной области существования фазы I находятся в мезоморфном состоянии. Структурная упорядоченность в мезофазе I ОСБП IPh и II аналогична строению низкомолекулярных аналогов ОЦС [17].

На дифрактограммах всех ОСБП типа IPh и II после первого температурного перехода присутствует один узкий рефлекс (рис. 5) угловое положение которого и температурное поведение ( $d - T$ ) не зависит от *m* и *n* и идентичны аналогичным характеристикам для циклонинейного гомополимера [19].

Из изложенного выше следует, что сегрегация жестких блоков создает высокоупорядоченную низкотемпературную фазу, которая наследует ряд свойств гомополимера и при определенной температуре претерпевает переход мезофаза I – мезофаза 2. Но и в мезофазе 2 тип упорядоченности ОСБП IPh и II сохраняет особенности,ственные строению мезофазы циклонинейного гомополимера, характеризующегося наличием позиционно упорядоченных мономолекулярных слоев [18].

Таким образом, показано, что введение силоксановых развязок понижает  $T_g$  ОСБП I и IPh, причем  $T_g$  монотонно убывает с ростом *m*, а введение бис-(диметилсилокси)алкановых развязок приводит также к понижению  $T_g$ , однако зависимость носит не монотонный характер, а четно-нечетный. Более высокие значения  $T_g$  для ОСБП с четным числом атомов в развязке, вероятно, связаны с образованием транс-упорядочен-

ных полимерных цепей. Важно подчеркнуть, что наблюдаемые закономерности полностью аналогичны ранее обнаруженным для органических ЖК-сополимеров, подтверждая, по-видимому, одинаковую природу этого явления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luyen D., Strzelecki L. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. N. 4. P. 303.
2. Roviello A., Sirigu A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1975. V. 13. N. 8. P. 455.
3. Blumstein A., Sivramakrishnan K.N., Clough S.B., Blumstein R.B. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1979. V. 49. N.8. P. 255.
4. Bilibin A.Yu., Tenkovtsev A.V., Pizaner O.N., Pashkovsky E.E., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. N 8. S. 1575.
5. Roviello A., Sirigu A. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. N.4. S. 895.
6. Griffin A.C., Hovenes S.J. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1979. V. 49. N.8. P. 239.
7. Ringsdorf H., Schneller A. // Brit. Polym. J. 1981. V. 13. N. 2. P. 43.
8. Зуев В.В., Смирнова Г.С., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 368.
9. Aquilera C., Ringsdorf H., Schneller A. // Int. Union Pure and Appl. Chem. 28th Makromol. Symp. Amherst, 1982.
10. Зуев В.В., Смирнова Т.С., Тарасова М.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 31. № 10. С. 784.
11. Зуев В.В., Смирнова Г.С., Никонорова Н.А., Борисова Т.М., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 898.
12. Braun F., Willner L., He M., Kosfeld R. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. N. 8. S. 1775.
13. Наметкин Н.С., Гусельников Л.Е., Исламов Т.Х., Шишнина М.С., Вдовин М.В. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 1. С. 136.
14. Midland Silicones Ltd. Brit. Pat. 1. 098.646 // Chem. Abstrs. 1968. V. 68. N.14. 60071 n.
15. Лукевич Э.Я., Воронков М.Г. Гидроксилирование, гидрогермелирование, гидростаннирование. Рига: Изд-во АНЛатв ССР, 1964. С. 203.
16. Ishikawa H., Kumada H., Saburai H. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 23. N. 1. P. 63.
17. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Волкова Л.М., Лаврухин Б.Ю., Якубович О.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 27.
18. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. N. 1. P. 91.
19. Makarova N.N., Godovsky Yu.K., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. N. 1. S. 119.
20. Макарова Н.Н., Астапова Т.В., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 36.

## Mesomorphic Cyclolinear Organosiloxane and Organocarbosiloxane Block Copolymers

N. N. Makarova\*, Yu. K. Godovskii\*\*, E. V. Matukhina\*\*\*,  
T. V. Astapova\* and O. V. Yakubovich\*\*

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

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

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

**Abstract** – Cyclolinear organosiloxane and organocarbosiloxane block copolymers have been obtained by a heterofunctional condensation reaction of  $\alpha,\omega$ -[dioxy(decaorganocyclohexasiloxane-2,8-diyls)] with  $\alpha,\omega$ -dichloropolymethylsiloxanes and bis-(chlorodimethylsilyl)alkanes. DSC, X-ray, and thermooptical analyses show that nearly all of the synthesized polymers exhibit at least two phase transitions, from mesophase 1 to mesophase 2 and from mesophase 2 to isotropic melt. The isotropization temperature of block copolymers decreases monotonically when the length of the siloxane spacer increases. The dependence of this temperature on the length of carbosiloxane fragment is of an even-odd type. It is established that both the low temperature mesophase 1 and the high temperature mesophase 2 are strongly ordered and inherit the properties of the homopolymers.