

УДК 536.7:539.2

# СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МЕЗОМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ В транс-ТАКТИЧЕСКИХ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРАХ

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

Реакцией гетерофункциональной конденсации транс-2,8-диоксидекаорганоциклогексасилоксанов с  $\alpha,\omega$ -дихлорполидиметилсилоксанами или бис-(хлордиметилсилил)алканами получены транс-тактические циклолинейные органосилоксановые сополимеры, структура которых подтверждена ПМР,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектрами и данными элементного анализа. Методами ДСК, рентгеноструктурного и термооптического анализов показано, что транс-тактические сополимеры независимо от природы органических заместителей в органосилексиоксановом фрагменте циклогексасилоксана являются высококристаллическими. Найдено, что выше температуры плавления один из сополимеров находится в мезоморфном состоянии и имеет двухступенчатый характер перехода мезофаза – изотропный расплав.

Ранее мы сообщали, что введение декаорганоциклогексасилоксановых звеньев в линейный ПДМС может привести к возникновению к однодвухмерных упорядоченных структурных образований (мезоморфное состояние) [1]. В настоящем сообщении рассмотрены циклолинейные органосилоксановые сополимеры с различными по химической структуре линейными участками полимерной цепи, входящими в звено сополимера, и проведено сопоставление их свойств с целью нахождения общих черт и специфических различий с органическими ЖК-сополимерами с мезогенными группами в основной цепи.

## Синтез циклолинейных органосилоксановых сополимеров (ОССП)

ОССП получали взаимодействием транс-2,8-диоксидекаметил- и транс-2,8-диоксидифенилоктаметилциклогексасилоксанов с  $\alpha,\omega$ -дихлор-

полидиметилсилоксанами и бис-(хлордиметилсилил)алканами в присутствии акцепторов HCl, в различных растворителях (толуол, бензол, диэтиловый эфир и другие) по схеме 1, где I-1: R =  $\text{CH}_3$ , m = 1; I-2: R =  $\text{CH}_3$ , m = 2; I-3: R =  $\text{CH}_3$ , m = 3; IPh-1: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , m = 1; IPh-2: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , m = 2; IPh-3: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , m = 3; II-1: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , n = 1; II-2: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , n = 2; II-3: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , n = 3; II-4: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , n = 4.

Бис-(хлордиметилсилил)метан получали по методике [2], т. кип. 176 - 179°C, выход 43.0%. Бис-(хлордиметилсилил)этан синтезировали по методике [3], т. кип. 186 - 188°C, выход 76.0%. Бис-(хлордиметилсилил)пропан выделяли по методике [4], т. кип. 100 - 102°C / 2.66 кПа, выход 85.0%; бис-(хлордиметилсилил)бутан – по методике [5], т. кип. 94 - 96°C / 0.8 кПа, выход 63.0%.

Продукты реакции гетерофункциональной конденсации растворяли в бензole, многократно

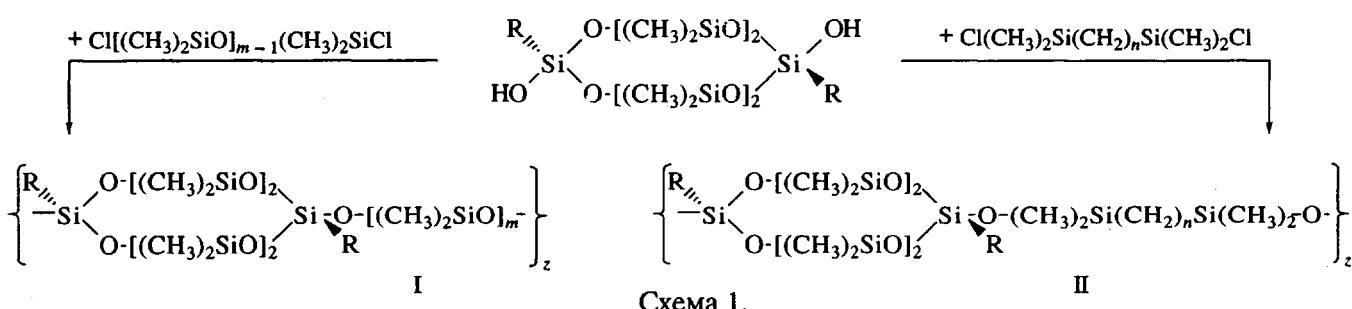


Схема 1.

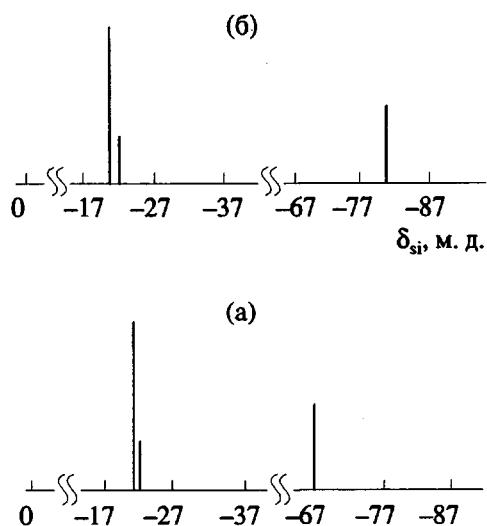


Рис. 1. ЯМР  $^{29}\text{Si}$ -спектры сополимеров I-1 (а) и I Ph-1 (б).

промывали водой, высаждали метиловым спиртом, сушили в вакууме до постоянной массы. После переосаждения ОССП имели  $[\eta] = 0.13 - 0.20$  дл/г. Все синтезированные ОССП полностью растворимы в обычных органических растворителях. При комнатной температуре они представляют собой либо мутные твердые или нетекущие вязкие продукты, либо прозрачные вязкие жидкости. Строение ОССП I и II подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ПМР- и ЯМР  $^{29}\text{Si}$ -спектрами.

Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ОССП I и II измеряли в растворе  $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$  на спектрометре "Bruker P-200 SY". Рабочая частота ядер  $^{29}\text{Si}$  39.76 МГц. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ОССП I имеют две основные группы сигналов:  $D_{\text{цик}}$ ,  $D_{\text{лин}}$   $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  при  $\delta_1 = -21.90$  и  $-22.00$  м.д. и  $T\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}$  при  $\delta_2 = -67.10$  и  $-81.00$  м.д. соответственно.

Ранее нами показано, что сигналы от органосилесквиоксановых групп являются более чувствительными к пространственной конфигурации полимерной цепи, чем диметилсилоксановые группы в полифоксидекаметилциклогексасилоксан-2,8-диил]е (ЦОС) [6]. В спектре  $^{29}\text{Si}$  для атактического ЦОС в области  $\delta = -67 \dots -68$  м.д. наблюдается квартет с соотношением сигналов, близких по интенсивности. Для ЦОС *цис*- или *транс*-микротактического строения в спектрах  $^{29}\text{Si}$  в области  $-67.0 \dots -68.0$  м.д. происходит изменение соотношения интенсивностей сигналов в квартете, причем доминирующим становится один сигнал.

В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  синтезированных регулярно чередующихся ОССП типа I в области, являющейся характеристической для метилсилесквиоксановых групп  $\delta_2 = -67.0 \dots -68.0$  м.д. и в области  $\delta_2 = -81.0$  м.д., характерной для фенилесквиоксановых групп, имеется только синглет;

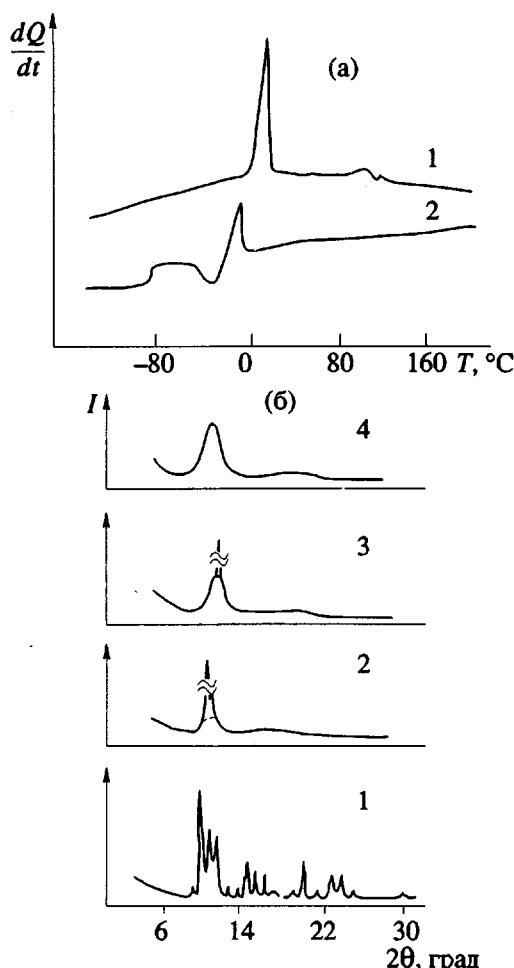


Рис. 2. Кривые ДСК сополимера I-1 (1) и I-2 (2) (а), дифрактограммы сополимера I-1 при  $-27$  (1),  $20$  (2)  $103$  (3) и  $121^\circ$  (4) (б), а также текстура сополимера I-1 при  $20^\circ$  в скрещенных николях (в).  $\times 45$ .

это может служить основанием для утверждения, что ОССП I являются *транс*-тактическими (рис. 1). Ниже в представленных физико-химических свойствах ОССП имеются дополнительные подтверждения этому.

Таким образом, в реакции гетерофункциональной конденсации *транс*-2,8-диоксидекаоргanoциклогексасилоксанов с различными кремний-органическими соединениями со связью Si—Cl не происходит обращение конфигурации исходного органоциклоксилоксана. Реакция гетерофункциональной конденсации протекает с высокой стереоспецифичностью, в результате ОССП I и II имеют *транс*-тактическое строение.

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. Рентгенографические измерения в температурном интервале  $-120 \dots +250^\circ\text{C}$  проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение; монокроматор — изогнутый кристалл кварца), оборудованном охлаждающей и нагревательной камерами с автоматическим регулированием температуры (точность  $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

#### *Температурные переходы и фазовые состояния циклонейных органосилоксановых сополимеров (ОССП)*

На рис. 2 приведены кривые ДСК сополимеров I-1, I-2 и их же дифрактограммы, снятые в пограничных областях температур фазовых пе-

реходов. Из представленных данных видно, что в сополимере I-1 очень слабо проявляется стеклование при  $T_c = -93^\circ\text{C}$ . Это позволяет считать, что ОССП I-1 является высококристаллическим с  $T_{\text{пп}} = 4.0$ . В интервале температур  $8 \dots 90^\circ\text{C}$  сополимер I-1 находится в мезоморфном состоянии, что хорошо подтверждается данными рентгеноструктурного (РСА) и термооптического анализа (рис. 2б и 2в). При дальнейшем нагревании в интервале  $80 \dots 110^\circ\text{C}$  сополимер I-1 переходит в изотропный расплав. При всех режимах охлаждения на кривой ДСК наблюдается два экзотермических пика, а при повторных нагреваниях на кривых ДСК достигается полная воспроизведимость фазовых переходов в тех же температурных областях.

Согласно данным РСА, в области температур ниже  $8^\circ\text{C}$  сополимер I-1 находится в кристаллическом состоянии; степень кристалличности более 80% хорошо коррелирует с большим значением теплоты плавления (табл. 1) и служит подтверждением высокой стереорегулярности сополимера I-1. Выше  $12^\circ\text{C}$  на дифрактограмме сополимера I-1 присутствует один интенсивный рефлекс при  $2\theta = 10.60^\circ$  ( $1/2 \Delta = 0.2^\circ$ ) и рефлекс малой интенсивности при  $2\theta = 11.0^\circ$ , причем относительная интенсивность второго пика несколько увеличивается при повторных нагреваниях (рис. 2б, кривая 2).

Зависимость  $d_1 - T$ , построенная для первого рефлекса, совпадает с аналогичной зависимостью для пика мезофазы ЦОС-гомополимера [7]. Этот факт наряду с данными ДСК и поляризационной микроскопии дает основание полагать,

**Таблица 1.** Выход, значения  $[\eta]$ , температуры стеклования, температуры и теплоты фазовых переходов в ОССП I и II

Сополимеры	Выход, %	$[\eta]$ (толуол, $25^\circ\text{C}$ ), дл/г	$T_c$ , $^\circ\text{C}$	Плавление	
				$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пп}}, \text{Дж/г}$
I-1*	93.5	0.16	-93	4.0	18.6
I-2	76.4	0.13	-96	-19.0	4.7
I-3	91.7	0.15	-95	-	-
IPh-1	83.0	0.20	-53	70.8**	4.8**
				97.0***	20.3
IFh-2	66.0	0.14	-67	53.0	14.7
IPh-3	72.0	0.15	-57	-	-
II-1	66.0	0.10	-60	-	-
II-2	53.0	0.14	-56	38.0	13.6
II-3	68.0	0.11	-55	-	-
II-4	83.0	0.12	-50	-	-

\* Сополимер имеет переход мезофаза 1 — мезофаза 2 при  $85^\circ\text{C}$  (по ДСК) с  $\Delta H_u = 2.4 \text{ Дж/г}$  и переход мезофаза — изотропный расплав с  $T_u = 101^\circ\text{C}$  и  $\Delta H_u = 0.5 \text{ Дж/г}$ .

\*\* Переход кристалл—кристалл.

\*\*\* Переход кристалл—изотропный расплав (по РСА).

что в области 8 - 97°C ОССП I-1 находится в мезоморфном состоянии, при этом тип упорядоченности в мезофазе I-1 и ЦОС-гомополимера идентичны [7]. Высокая стереорегулярность сополимера I-1 может являться причиной частичного повышения степени упорядоченности в мономолекулярном слое и, как следствие этого, появления дополнительного рефлекса на дифрактограмме и двухстадийности процесса изотропизации. В области 70 - 80°C наблюдается исчезновение слабого рефлекса, сопровождающее скачкообразным возрастанием на 0.3 Å значения  $d^*$ , рассчитанного из углового положения максимума аморфного рассеяния, выделенного из-под пика мезофазы, которое, как показано ранее [8], является характеристикой средних межмолекулярных расстояний в мономолекулярном слое. Двухступенчатый переход из мезофазы в изотропный расплав наблюдается и на кривой ДСК (рис. 2а, кривая 1). Полная изотропизация ОССП I-1, по данным РСА, происходит при 110 - 120°C.

В поляризационном микроскопе для ОССП I-1 в интервале температур 20 - 85°C можно наблюдать текстуру, приведенную на рис. 2в.

В отличие от ОССП I-1, для I-2 с гибким тетраметилдисилоксановым участком цепи на кривой ДСК (рис. 2а, кривая 2) выявляется четко выраженный скачок, соответствующий  $T_c$  при -96°C и пик при -19°C, соответствующий  $T_{\text{пл}}$ , выше которого ОССП I-2 переходит в аморфное состояние. Низкое значение теплоты плавления сополимера I-2 (табл. 1) коррелирует с низким значением степени кристалличности этого сополимера (менее 40%), полученным методом РСА.

Наконец, сополимер I-3 во всем интервале температур является аморфным с  $T_c = -96^\circ\text{C}$ .

Сополимер IPh-1, судя по очень малому скачку теплоемкости, является подобно сополимеру I-1 высококристаллическим, что служит подтверждением высокой стереорегулярности полимерной цепи сополимера IPh-1. Однако в отличие от ОССП I-1 последний имеет два узких эндо-термических перехода, причем первый характеризуется меньшей теплотой, чем второй. При повторных нагреваниях соотношения между значениями теплоты сохраняются. По данным РСА установлено, что в области температур ниже 80°C сополимер IPh-2 находится в кристаллическом состоянии ( $\lambda \sim 60\%$ ). При температурах выше 100°C на дифрактограмме присутствуют два диффузных максимума: интенсивный – в области  $2\theta = 9.4^\circ$  ( $1/2\Delta = 2.0^\circ$ ) и слабый, размытый при  $2\theta = 15 - 20^\circ$ . Температурные зависимости углового положения максимума первого аморфного гало и его полуширины носят монотонный характер в области 20 - 200°C, что подтверждает отсутствие мезоморфного состояния выше температуры 100°C. К сожалению, по данным РСА не удалось однозначно интерпретировать, какой структурной организации отвечает переход при

72°C. В то же время однозначно можно заключить, что второй переход соответствует переходу кристалл – изотропный расплав, поскольку этот переход сопровождается полным исчезновением двулучепреломления.

По данным РСА и ДСК, для ОССП IPh-2 единственным фазовым переходом является переход кристалл–изотропный расплав с  $T_{\text{пл}} = 53^\circ\text{C}$ .

Сополимер IPh-3, как и ОССП I-3, после  $T_c$  остается аморфным во всем исследованном температурном интервале.

Фазовое состояние и температуры фазовых переходов сополимеров I и IPh, определенные методами ДСК, РСА и термооптического анализа, хорошо согласуются между собой. Это позволяет сделать важный вывод о том, что структурная организация сополимеров с регулярным чередованием циклических и линейных участков формируется с возникновением одно- (двух-) и трехмерного порядка только при введении гибкого участка полимерной цепи, длина которого соизмерима с размером органосилоксана, входящего в звено сополимера. Приведенные результаты показывают, что ОССП I и IPh проявляют большую склонность к кристаллизации, чем к формированию одно- или двумерных структурных образований. Основным фактором, препятствующим образованию одно- или двумерного порядка (мезофазы), является, по-видимому, ослабление межмолекулярного взаимодействия в этих сополимерах в сравнении с ЦОС-гомополимерами, носящего прерывистый характер.

Значения  $T_c$  сополимеров II находятся в той же области температур, что и  $T_c$  ОССП IPh. Но в отличие от ОССП I сополимеры II с различной длиной бис-(диметилсилокси)алкановой связки проявляют склонность к образованию упорядоченных структур только в случае ОССП II-2, т.е. когда органосилоксаны соединены бис-(диметилсилокси)этиленовым гибким мостиком, включающим четное число атомов, входящих в связку. Значение теплоты плавления для ОССП II-2 сопоставимо со значениями теплот для ОССП I-I, IPh-1, IPh-2 (табл. 1).

По данным РСА сополимер II-2 при температурах ниже 50°C находится в кристаллическом состоянии, при 50 - 58°C происходит плавление кристаллической фазы и переход в изотропный расплав. Большое значение теплоты плавления ОССП II-2 согласуется с высокой степенью кристалличности ( $\chi \approx 80\%$ ), определенной методом РСА.

Таким образом, как в случае органических ЖК-сополимеров с гибкими связками, возникновение упорядоченных структурных образований в ОССП II реализуется при четном числе атомов в связке, образуя при этом транс-упорядоченные полимерные цепи с более высокими температурами фазовых переходов [9].

Остальные сополимеры (II-1, II-3, II-4) являются аморфными во всем исследованном интервале температур. Увеличение длины алкановой связки приводит к подавлению способности к кристаллизации сополимеров, как и при увеличении длины силоксановой связки.

Итак, изменение химического строения связки в сополимерах I и II может обеспечивать как формирование высокой степени кристалличности, так и образование полностью аморфной структуры при значениях  $m = 3$  и  $n = 3, 4$ . Введение таких гибких участков в макромолекулы ЦОС приводит к увеличению гибкости полимерной цепи, значительному понижению  $T_g$  или вообще к отсутствию мезоморфного состояния в ОССП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 243.
2. Наметкин Н.С., Гусельников Л.Е., Исламов Т.Х., Шишкова М.С. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 1. С. 138.
3. Midland Silicon Ltd., Brit. Pat. 1.098.646 // Chem. Abstrs. 1968. V. 68. N. 14. 60071n.
4. Лукевич Э.Я., Воронков М.Г. Гидроксилирование, гидрогермилевание, гидростаннирование. Рига. Изд-во АН Латв. ССР, 1964. С. 203.
5. Ishikawa M., Kumada H., Saburai H.J. // Organomet. Chem. 1970. V. 23. N. 1. P. 63.
6. Godovsky Yu., Makarova N.N., Mamaeva I.I. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. N. 6. P. 325.
7. Godovsky Yu., Makarova N.N., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1989. V. 26. N. 1. P. 91.
8. Kuzmin N.N., Matukhina E.W., Polycarpov V.M., Makarova N.N., Antipov E.M. // Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1991. V. 44. P. 155.
9. Griffin A.C., Havens S.J. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. P. 259.

## Synthesis, Phase Transitions, and Mesomorphic State in Transtactic Cyclolinear Organosiloxane Copolymers

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

\*Nesmeyanov 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 1, Moscow, 119882 Russia

**Abstract** – Transtactic cyclolinear organosiloxane copolymers were obtained by heterofunctional condensation reaction of *trans*-2,8-dioxydecaorganocyclohexasiloxanes with  $\alpha,\omega$ -dichloropolymethylsiloxanes or bis-(chlorodimethylsilyl)alkanes. The structure of the synthesized products is confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra and by chemical analysis. By using DSC, X-ray and thermooptical analyses it is shown that transtactic copolymers exhibit high crystallinity, regardless of the nature of organic substituents in the organosilsesquioxane fragment of cyclohexasiloxane. Above the melting point one of the copolymers is in a mesomorphic state and reveals a two-stage transition from mesophase to the isotropic melt.