

УДК 541.64:536.7:547.128'1:539.2

**ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭВОЛЮЦИИ
ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕЗОМОРФНЫХ АЛЬТЕРНАНТНЫХ
ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ
С РАЗЛИЧНЫМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ
ОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦЕПИ**

© 1994 г. Н. Н. Макарова*, Ю. К. Годовский**, Е. В. Матухина***, Б. Д. Лаврухин*

*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

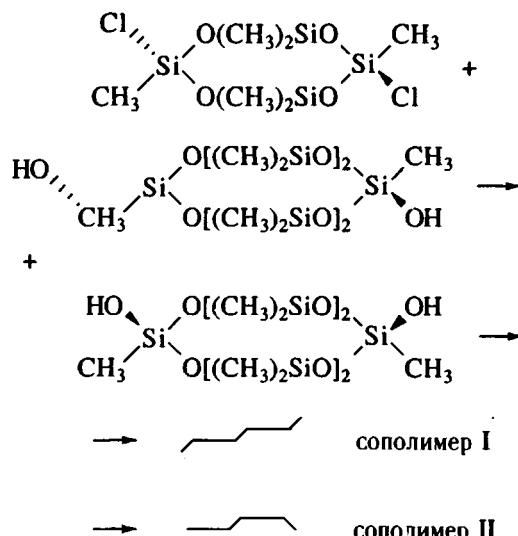
***Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119432 Москва, ул. М. Пироговская, 1

Поступила в редакцию 15.06.93 г.

Реакцией гетерофункциональной конденсации *транс*-2,6-дихлоргексаметилциклотетрасилоксана с *транс*- или *цис*-2,8-диоксидекаметилциклогексасилоксанами получены альтернатные циклолинейные органосилоксановые сополимеры, содержащие гексаметилциклотетрасилоксановые и декаметилциклогексасилоксановые фрагменты с различной тактичностью. Стереорегулярность сополимеров подтверждена спектрами ЯМР ^{29}Si . Методами ДСК и рентгеноструктурного анализа установлено, что синтезированные сополимеры являются мезоморфными, наследуя от гомополимера – полигексаметилциклогексасилоксан-2,8-диил)а – тип упорядоченности в мезофазе. Температурные зависимости как фазового состава, так и структурных характеристик мезофазы зависят от типа тактичности основной цепи. Обнаружен четко выраженный эффект солидификации мезофазы сополимеров, ненаблюдавшийся для мезоморфных полигексаметилциклогексасилоксан-2,8-диил)ов различной тактичности.

Ранее мы сообщали, что характер температурной эволюции фазового состояния циклолинейных полиграносилоксанов (ЦЛОС) и сополимеров на их основе определяется рядом факторов: ММ, строением звена, тактичностью полимерной цепи, органическим обрамлением и длиной связки [1 - 5]. Настоящая работа является продолжением исследований по выявлению общих закономерностей возникновения мезоморфных свойств в ЦЛОС.

Реакцией гетерофункциональной конденсации (ГФК) *транс*-2,6-дихлоргексаметилциклотетрасилоксана с *транс*- или *цис*-2,8-диоксидекаметилциклогексасилоксанами в присутствии акцепторов HCl получены сополимеры с регулярным чередованием гексаметилциклотетрасилоксановых и декаметилциклогексасилоксановых фрагментов по схеме¹



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические константы *транс*-2,6-дихлоргексаметилциклотетрасилоксана и *транс*- и *цис*-2,8-диоксидекаметилциклогексасилоксанов опубликованы ранее [6, 7].

¹ Символами и обозначены соответственно *транс*- и *цис*-конфигурация изомеров исходных соединений и звеньев цепи сополимеров.

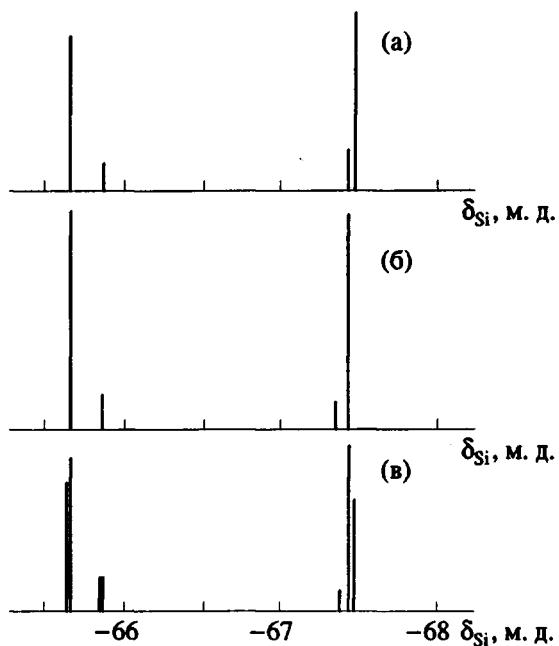


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{29}Si сополимеров I (а) и II (б), а также смеси сополимеров I и II (в).

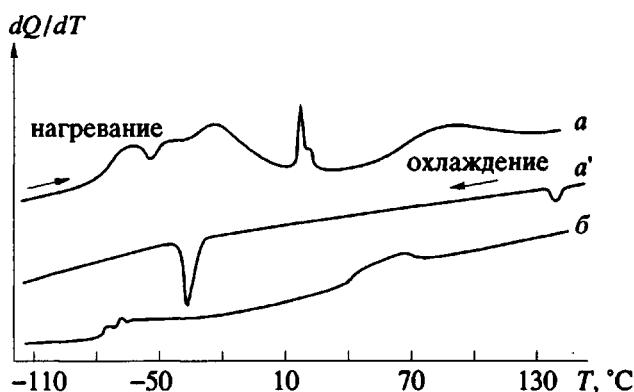


Рис. 2. Кривые ДСК сополимеров I (а, а') и II (б) (получены на образцах после переосаждения при первом нагревании). а – нагревание, а' – охлаждение.

Продукты реакции ГФК растворяли в бензole, многократно промывали водой, высаживали метиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса. Продукты фракционировали методом экстрагирования кооцервента из системы бензол–растворитель, метанол–осадитель.

Анализ исходных соединений проводили по спектрам ЯМР ^1H на основании данных, опубликованных ранее [7]. Использованный в реакции 2,6-дихлоргексаметилциклотрасилоксан был обогащен *транс*-изомером на 95%. Изомерная чистота 2,8-диоксидекаметилциклогексасилоксанов не ниже 99%. Строение сополимеров I, II изучено по спектрам ЯМР ^{29}Si (рис. 1). Исследова-

ние показало, что звенья, образующиеся из дихлорпроизводного, подвергаются частичной инверсии (на 10–12%) в обоих случаях. Конфигурации звеньев, образующихся из диоксипроизводных, сохраняются полностью. Таким образом, сополимеры I и II содержат тетрасилоксановые звенья преимущественно с *транс*-конфигурацией. Спектры ЯМР ^{29}Si сополимеров I и II приведены в табл. 1. Подробное описание спектров ^{29}Si этих и подобных полимеров, а также обоснование отнесения сигналов приведены в работе [8].

Температуры стеклования и фазовых переходов определяли методом ДСК по обычной методике и методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Характеристики исследованных полимеров приведены в табл. 2.

Для калориметрических исследований использовали калориметр "Perkin-Elmer DSC-7". Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ (CuK_α -излучение, монохроматор – изогнутый кристалл кварца), оборудованном низко- и высокотемпературными камерами с автоматическим регулированием температуры (точность $\pm 1^\circ$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На кривой ДСК, полученной для сополимера I в процессе нагревания (рис. 2, кривая а), наблюдаются четыре термических перехода: при температурах -71 , -23 , 23°C и очень слабый размытый в температурном интервале 70 – 140°C . При охлаждении (рис. 2, кривая а') в высокотемпературной области проявляется четкий эндо-термический пик при 137°C , а в низкотемпературной – при -38°C .

Методом РСА установлено, что при 30°C дифрактограмма сополимера I (по спектрам ЯМР ^{29}Si) характеризуется *транс*-тактическим строением) содержит один интенсивный узкий пик при $2\theta_u = 10.7^\circ$ ($1/2\Delta = 0.20^\circ$), под которым расположено аморфное гало с максимумом у $2\theta_1$ ($1/2\Delta = 2.0^\circ$), и широкое размытое гало в больших углах рассеяния, $2\theta_2 = 14^\circ$ – 25° (рис. 3в). В процессе нагревания по достижении температур выше 120°C относительная интенсивность рефлекса при сохранении полуширины начинает уменьшаться, симметрично возрастает доля аморфного рассеяния в области $2\theta_1$. Окончательная изотропизация сополимера I наступает при 150°C (рис. 3г).

При понижении температуры до 0°C (рис. 3б) относительная интенсивность рефлекса при $2\theta_u$ уменьшается и появляются слабые рефлексы при $2\theta = 11.5^\circ$ и 17.1° ; аморфное гало в области $2\theta_2$ приобретает волнообразный характер, что свидетельствует о появлении рефлексов очень малой интенсивности. Дальнейшее охлаждение до -30°C (рис. 3а) приводит к резкому уменьшению относительной интенсивности и углового коэффициента температурной зависимости углового положения

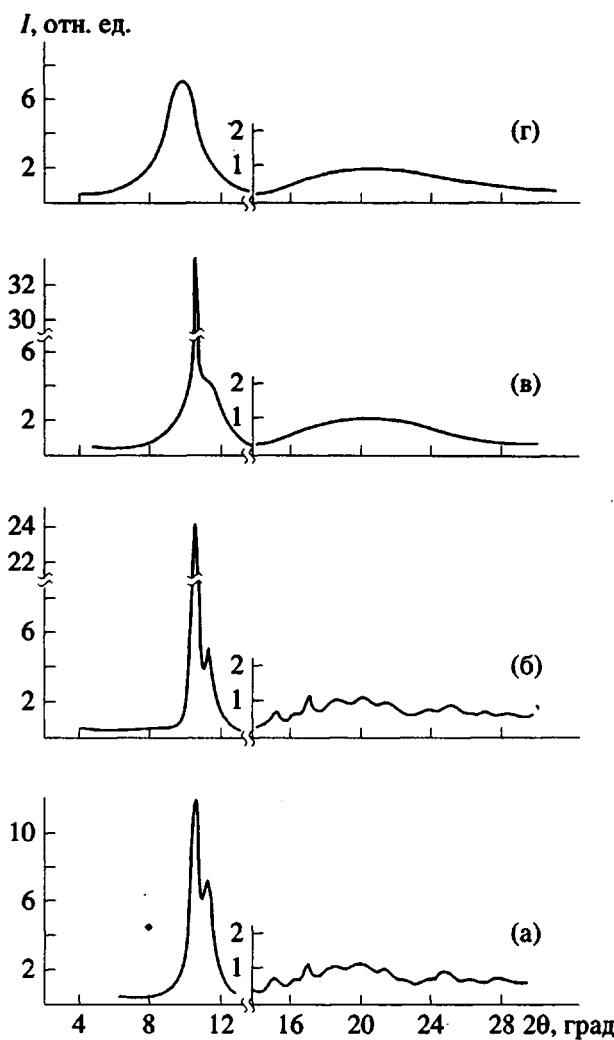


Рис. 3. Дифрактограммы сополимера I при -35°C (а), 0°C (б), 30°C (в).

рефлекса при $2\theta_m$ с одновременным увеличением его полуширины до 0.35° и доли аморфного рассеяния под ним; числа других рефлексов и их относительные интенсивности остаются практически без изменения. Последующее понижение температуры не влияет на характер картины рассеяния.

На кривой ДСК сополимера II при нагревании присутствует три перехода: при -72 , -64°C и в температурном интервале 30 - 75°C (рис. 2, кривая б).

При 30°C дифрактограммы сополимеров I и II качественно идентичны (рис. 4в и 3в); незначительно отличаются лишь количественные характеристики – значения $2\theta_m$ и $2\theta_1$. Изотропизация сополимера II происходит по данным РСА от 50 до 85°C (рис. 4г); характер перераспределения интенсивности рассеяния в процессе изотропизации для сополимеров II и I одинаков.

Дифрактограммы сополимера II, полученные после охлаждения ниже 5°C (рис. 4б), содержат три интенсивных рефлекса в области $2\theta = 9^{\circ} - 12^{\circ}$.

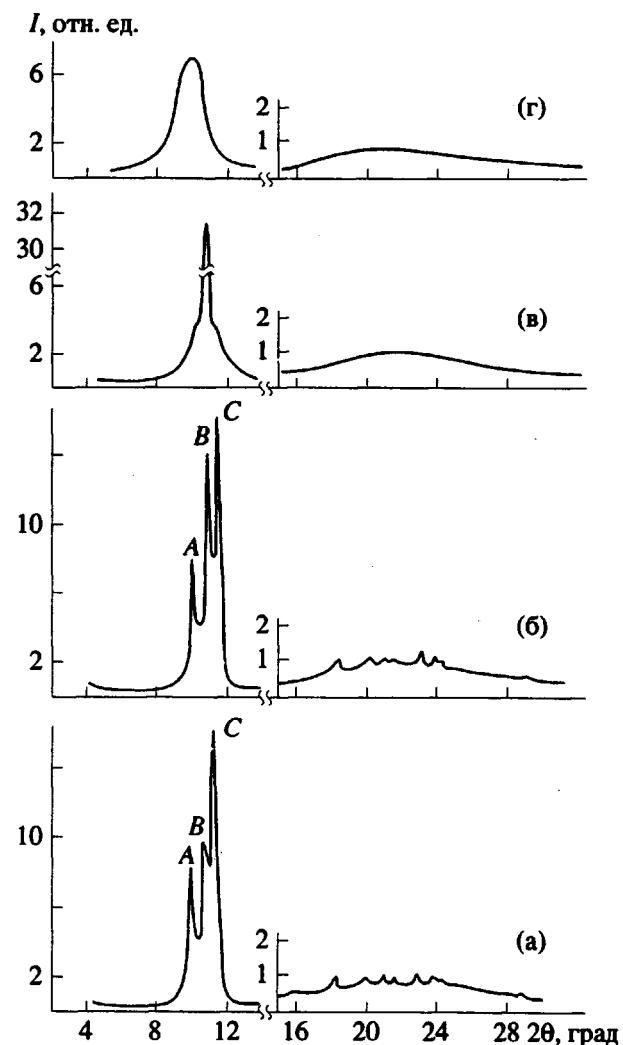


Рис. 4. Дифрактограммы сополимера II при -65°C (а), -31°C (б), 30°C (в) и 87°C (г).

(A , B , C) и более 10 рефлексов очень малой интенсивности в области $2\theta_2$.

Значения углового положения рефлекса B от 5 до -60°C совпадают с величинами, полученными экстраполяцией на область низких температур

Таблица 1. Данные спектров* ЯМР ^{29}Si для сополимеров I и II

Сополимер	Химические сдвиги** δ_{Si} , м. д.			
	D^8	T^8	D^{12}	T^{12}
I	-19.28; -19.34	-65.68; -65.89	-21.88	-67.53; -67.49
II	-19.28; -19.34	-65.70; -65.90	-21.88	-67.49; -67.43

* Спектры сняты в растворе CCl_4 и C_6D_6 на спектрометре "Bruker-WP 200SY".

** Отнесение сигналов выполнено к диметилсилоксановой (D) и к метилсилесквиоксановой группе (T) в циклотетрасилоксане (D^8 , T^8) и циклогексасилоксане (D^{12} , T^{12}).

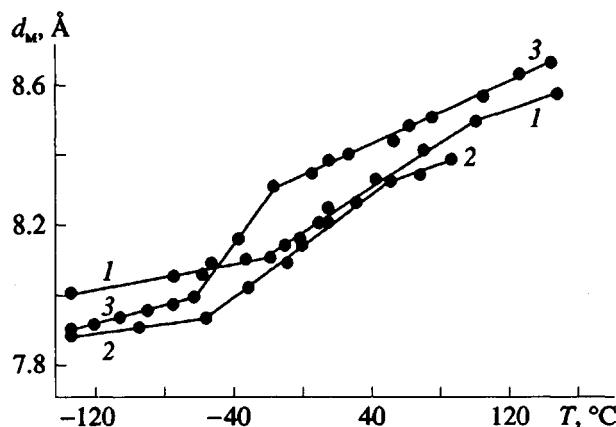


Рис. 5. Температурные зависимости межплоскостного расстояния d_m для сополимеров I (1), II (2) и атактического ПМЦС (3) [9].

зависимости $2\theta_m - T$ для единственного рефлекса фазы, являющейся стабильной выше 30°C. Дальнейшее понижение температуры до -65°C приводит к уменьшению как относительной интенсивности рефлекса B по сравнению с A и C , так и градиента температурной зависимости углового положения рефлекса B (относительные интенсивности рефлексов A и C не меняются).

Из полученных экспериментальных данных следует, что ниже температуры изотропизации T_i , как сополимер I, так и сополимер II находятся в мезоморфном состоянии. При понижении температуры ниже T'' , т.е. до 0°C для сополимера I и до -20°C для сополимера II, сополимеры претерпевают переход в более упорядоченную фазу. Анализ дифрактограмм сополимера II, полученных при различных режимах как охлаждения, так и терmostатирования, дает основание полагать, что процесс повышения размерности порядка затрагивает лишь часть мезофазы, т.е. ниже T'' сополимер II имеет трехкомпонентный состав: высокоупорядоченная фаза, мезофаза и аморфная составляющая. Относительная доля мезоморфной составляющей зависит от режима охлаждения, но во всех случаях остается значительной.

Для сополимера I такая интерпретация фазового состава ниже T'' возможна, но не является единственной. На дифрактограммах сополимера I, полученных ниже T'' , рефлексы мезофазы остаются доминирующими. В то же время рефлексы, возникающие ниже T'' , имеют очень малые интенсивности вне зависимости от режимов охлаждения, что делает невозможным прецизионную оценку изменений в соотношении их интенсивностей. Наблюдаемое незначительное увеличение интенсивности этих рефлексов может быть связано как с докристаллизацией сополимера, так и с улучшением разрешения рефлексов из-за уменьшения вклада температурного фактора Дебая-Валера. Таким образом, на основании вышеизложенного для сополимера I возможна вторая альтернативная интерпретация полученных экспериментальных результатов: отнесение теплового эффекта при T'' к возникновению в мезофазе упорядоченности второго уровня (внутрислоевой) при сохранении первого уровня упорядоченности (слоевой), характерной для высокотемпературной мезофазы.

Сополимеры I и II легко закаляются от температур выше T' и ниже T_i , образуя мезоморфное стекло. При нагревании закаленных образцов увеличение градиента зависимости $2\theta_m - T$ наблюдается в той же области температур, что и для незакаленного (т.е. около -20 и -60°C для сополимеров I и II соответственно), а процесс повышения порядка начинается от -10 и -40°C соответственно.

Таким образом, на основании анализа данных РСА становится очевидным, что тепловые эффекты, обнаруженные методом ДСК при $T' = -23$ и -64°C для сополимеров I и II соответственно (табл. 2), связаны только с мезоморфной составляющей. С целью установления типа упорядоченности и природы переходов в мезофазе при T'' проведено сравнение зависимостей $d_m - T$, рассчитанных по угловому положению пика мезофазы ($2\theta_m$) для сополимеров и атактического гомополимера, поли[окси(декаметилциклогексасилокси-2,8-диил)]а (ПМЦС), для мезофазы которого характерно наличие дальнего позиционного порядка в расположении мономолекуляр-

Таблица 2. Вязкость, температуры стеклования, температуры и теплоты фазовых переходов сополимеров I и II

Сополимер	[η] (толуол, 25°C), дл/г	T_c , °C		T' , °C		T'' , °C		T_i , °C	
		ДСК	РСА	ДСК	РСА	ДСК	РСА	ДСК	РСА
I	0.16	-71	-	-23 (6.0)*	-30 ... -20	23	0 - 25 (2.0)*	70 - 140 (8.9)*	120 - 150
II	0.15	-78 -70	-	-	-65 ... -55	-	-20 - 5	25 - 70 (3.7)*	50 - 85

* Теплота фазовых переходов, Дж/г.

ных слоев с периодичностью d_m [9]. Из анализа данных рис. 5 следует, что введение тетрасилоксанового цикла в отличие от гибкой развязки сравнимой длины $[-O-Si(CH_3)_2]_2$ [5] позволяет циклогексасилоксанам сохранять способность к упорядочению слоевого типа, характерного для гомосополимера. Как показано ранее [9], межслоевое расстояние d_m не зависит от тактичности макромолекул ПМЦС, а определяется только их толщиной, минимальная величина которой непосредственно связана с высотой декаметилциклогексасилоксана h ($h = 7.8 - 8.0 \text{ \AA}$ [9]). Как видно из рис. 5, величины d_m для ПМЦС и сополимеров, уменьшаясь при понижении температуры, экстремально приближаются именно к значениям, соответствующим вероятным величинам h , малочувствительным к тактичности. Сопоставление значений координат изгибов зависимостей d_m-T (рис. 5) и температур тепловых переходов T' , по данным ДСК (табл. 2), дает основание для предположения о том, что в отсутствие условий для повышения размерности порядка при понижении температуры для сополимеров I и II наблюдается эффект, близкий по типу к процессам отверждения ("солидификации") мономолекулярных конденсированных пленок при охлаждении или повышении давления [10] (т.е. при $T' > T_c$ значение d_m при T' приближается к величине $\approx h$). Причиной проявления данного эффекта у сополимеров I и II являются, по-видимому, изменения в геометрическом профиле и характере сегментального движения макромолекул, которые вносит планарный жесткий тетрацикlosилоксан. В пользу последнего вывода свидетельствуют как уменьшение значений d_m и увеличение градиента зависимостей d_m-T (рис. 5), так и существенное увеличение T_c (табл. 2) для сополимеров I и II по сравнению с аналогичными характеристиками ПМЦС, что не наблюдалось в случае мезоморфного сополимера с регулярным чередованием декаметилциклогексасилоксана и гибкой развязки (одного диметилсиликсанового звена) [5].

При описании эволюции фазовых переходов сополимера I можно использовать, как отмечено выше, две интерпретации, отличающиеся отнесением высокоупорядоченной фазы к кристаллическому или мезоморфному типу. В первом случае переход при T' связан со стеклованием мезофазы, а при T'' — с плавлением высокодефектной кристаллической фазы, доля которой очень мала.

Во-втором случае переход при T'' можно отнести к полимезоморфизму, ниже которого реализуется двухуровневая упорядоченность: межслоевая, характерная для высокотемпературной мезофазы, и внутрислоевая. Тогда тепловой эффект при T'' связан с замораживанием (солидификацией) слоев с повышенной упорядоченностью, а исчезновение внутрислоевого порядка является причиной теплового эффекта при T'' . Последняя интерпретация кажется более убедительной при сравнении с результатами, полученными для сополимера II, для которого повышение размерности порядка никак не связано с сохранением слоевой упаковки, свойственной высокотемпературной мезофазе. Действительно, факт существенного увеличения значения T' для сополимера I с транс-тактическим строением основной цепи по сравнению с сополимером II с регулярным чередованием транс- и цис-циклических фрагментов может быть вызван именно повышением внутрислоевой упорядоченности, предполагаемой для сополимера I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Matayeva I.I. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. № 1. P. 32.
- Макарова Н.Н., Петрова И.М., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д., Жданов А.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т 209. № 6. С. 1368.
- Makarova N.N., Godovsky Yu.K., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem. 1987. В. 188. № 1. S. 119.
- Макарова Н.Н., Кузьмин Н.Н., Лаврухин Б.Д., Годовский Ю.К., Мамаева И.И., Матухина Е.В., Петрова И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 708.
- 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. 190.
- Макарова Н.Н., Лаврухин Б.Д., Тимофеева Т.В., Зеленцева В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1114.
- Лаврухин Б.Д., Макарова Н.Н., Жданов А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 3. С. 559.
- Лаврухин Б.Д., Макарова Н.Н., Петрова И.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 1460.
- Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 91.
- Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 367.

Temperature-Mediated Evolution of Phase Composition in Mesomorphic Alternating Cyclolinear Organosiloxane Copolymers with Different Spatial Alignment of Organosilsesquioxane Elements in the Chain

N. N. Makarova*, Yu. K. Godovskii, E. V. Matukhina***, and B. D. Lavrukhin***

*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

***Moscow State Pedagogical University, ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119432 Russia

Abstract – Alternating cyclolinear organosiloxane copolymers comprising hexamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclohexasiloxane fragments of various tacticities were prepared by heterofunctional condensation of *trans*-2,6-dichlorohexamethylcyclotetrasiloxane with *trans*- or *cis*-2,8-dioxydecamethylcyclohexasiloxanes. Stereoregularity of the copolymers was verified with ^{29}Si NMR spectroscopy. Using DSC and X-ray diffraction analysis, it was demonstrated that the synthesized copolymers were mesomorphic; the order manifested in the mesophase was determined by the homopolymer – poly[oxy(decamethylcyclohexasiloxane-2,8-diyl)]. The temperature dependences of both the phase state and the structural characteristics of the mesophase were controlled by the tacticity of the main chain. For the copolymers, a pronounced solidification of the mesophase was observed; this effect was not observed in mesomorphic poly[oxy(decamethylcyclohexasiloxane-2,8-diyl)] of different tacticities.