

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИМЕЗОМОРФИЗМ ОКТАФЕНИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА И ЕГО ПОЛИМЕРНОГО АНАЛОГА – ПОЛИ[ОКСИ(ГЕКСАФЕНИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСИ-2,6-ДИИЛ)]А¹

© 1995 г. Е. В. Матухина*, Ю. К. Годовский**, Н. Н. Макарова***, И. М. Петрова***

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

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

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

Поступила в редакцию 20.09.94 г.

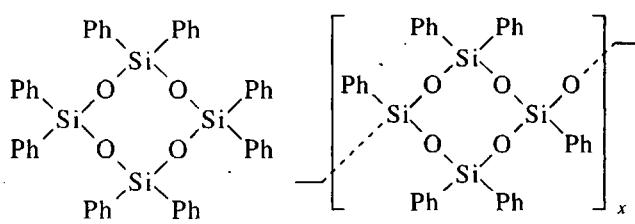
Методом ДСК, РСА и оптической микроскопии проведено исследование октафенилциклотетрасилюксана и его полимерного аналога – поли[окси(гексафенилциклотетрасилюкси-2,6-диил)]а. Установлено проявление полимезоморфизма в этих соединениях, определен тип упорядоченности мезоморфных модификаций. Ряд мезоморфных свойств мономера, не связанных с геометрической формой молекулы, наследуется полимером. Для мономера и полимера существует единый фактор, способствующий переходу в динамическую высокотемпературную мезофазу – высокая мобильность Ph-групп, которая реализуется для этих соединений в одной температурной области. Ограничение подвижности боковых групп приводит к возникновению анизотропии сил межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, к понижению симметрии решетки, реализуемой в низкотемпературной мезофазе при сохранении размерности дальнего позиционного порядка.

К настоящему времени показано, что ряд полиорганосилюксанов линейного и циклического строения обладает способностью к переходу в мезоморфное состояние [1]. Поли[окси(гексафенилциклотетрасилюкси-2,6-диил)] (ПГФЦС) [2, 3] – единственный представитель этого многочисленного ряда, мономерный аналог которого, октафенилциклотетрасилюксан (ОФЦС), также является мезоморфным соединением.

В настоящей работе приведены результаты сравнительного исследования проявлений мезоморфизма в ОФЦС и ПГФЦС. Самостоятельное значение имеет и определение типа упорядоченности в мезофазе указанных соединений. Литературные данные, касающиеся этой проблемы применительно к ОФЦС, носят противоречивый характер [4 - 6], а относящиеся к ПГФЦС недостаточно подробны [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы ОФЦС и ПГФЦС имеют вид



¹ Работа выполнена по программе "Университеты России" и при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант M71000).

ОФЦС получали по методике [7]. Чистота продукта по данным ЯМР составляла 100%.

Для синтеза ПГФЦС использовали методику [2]. Характеристики исходных мономерных соединений для ПГФЦС приведены в работе [3].

Для исследования были привлечены калориметрический и рентгеноструктурный методы, а также метод поляризационной микроскопии. Температуры фазовых переходов и температуру стеклования T_c определяли по обычной методике на калориметре "Perkin-Elmer" (DSC-7). Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М (монохроматор – изогнутый кристалл кварца, $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение), снабженном высокотемпературной камерой (точность $\pm 1^\circ$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Октафенилциклотетрасилюксан

Температурная эволюция фазового состояния ОФЦС подробно изучена методами ДСК и поляризационной микроскопии в работе [8]. ОФЦС при комнатной температуре – поликристалл, представляющий собой смесь двух кристаллических модификаций II и I с $T_{\text{пл}} = 185 - 186^\circ\text{C}$ и $189 - 190^\circ\text{C}$ соответственно. При 76°C наблюдается полиморфный переход II → I, затрагивающий лишь часть фазы II. При нагревании выше $T_{\text{пл}}$ фаз II и I ОФЦС переходит в мезоморфное состояние, причем в области $185 - 190^\circ\text{C}$ наблюдается сосуществование фазы I и мезофазы. Полная изотропизация ОФЦС наступает при 204°C .

При повторном нагревании ОФЦС существенно уменьшается доля фазы II.

В работе [9] установлено, что фазы II и I – триклинина и моноклинина формы полиморфного ОФЦС, и определены параметры решеток монокристаллов II и I.

Хотя большинство авторов относят мезофазу ОФЦС к пластическим кристаллам [4, 6], делались попытки идентифицировать мезофазу ОФЦС как смектик A на основании только картины нейтронного рассеяния, содержащей один интенсивный пик без подтверждения данными поляризационной микроскопии (смектик A характеризуется фокально-конической текстурой [5]).

В работе [6] приведено объяснение причин отсутствия других отражений на картине нейтронного рассеяния, полученной в работе [5]. Это объяснение, на наш взгляд, вполне обоснованно, так как аналогичный эффект временной изменчивости дифрактограмм обнаружен нами при исследовании олиготриметилсиликсисилоксанов в пластическо-кристаллическом состоянии [10]. Однако, подчеркивая оптическую изотропность мезофазы ОФЦС и характеризуя ее как пластический кристалл, авторы работы [6] в то же время приводят дифрактограмму мезофазы, которая не может соответствовать расположению молекул в кубической решетке.

Кроме того, в работе [8] методом ДСК при медленном охлаждении обнаружено, что переход мезофаза → кристалл I имеет двух- или трехступенчатый характер. Однако в указанной работе и в других литературных источниках отсутствуют данные, касающиеся установления природы этого явления.

Для устранения изложенных выше противоречий в обсужденных работах, а также для получения полной картины температурного поведения ОФЦС мы провели подробное исследование мезофазы ОФЦС методами РСА, ДСК и поляризационной микроскопии.

На рис. 1 представлены кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении ОФЦС. Видно, что при охлаждении мезофаза ОФЦС существенно переохлаждается. Наблюдение в скрещенных поляризаторах ОФЦС при нагревании подтвердило выводы работ [4, 6, 8] об оптической изотропности мезофазы в области 190–203°C. Однако при медленном охлаждении ($v = -1$ град/мин) возникновение оптической анизотропии зафиксировано при 174°C, т.е. при температуре, существенно превышающей температуру перехода мезофаза → кристалл I, установленную методом ДСК, ($T_{kp} = 145$ °C, $v = -0.5$ град/мин, $T_{kp} = 149$ °C, $v = -5$ град/мин) (рис. 1, кривая б).

После предварительного прогревания до 208°C методом многократного сканирования в условиях строгого терmostатирования ($\pm 1^\circ$) была получе-

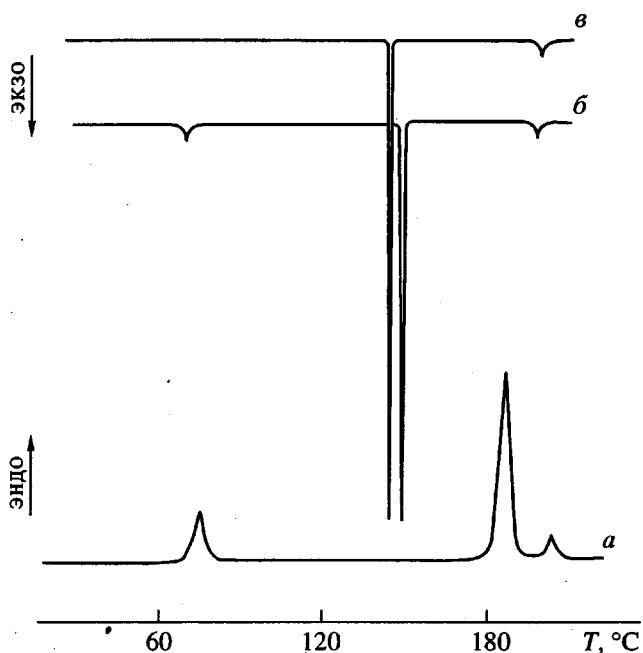


Рис. 1. Кривые ДСК при нагревании и охлаждении ОФЦС со скоростью 5 (а), -5 (б) и -0.5 град/мин (в).

на дифрактограмма “идеального” поликристалла [6] мезофазы ОФЦС при 192°C, которая содержала три рефлекса и имела черты, характерные для дифрактограмм пластических кристаллов [11] (рис. 2, кривая а). Для зафиксированных рефлексов ($2\theta = 9.31^\circ, 13.16^\circ, 18.51^\circ$) соотношение между значениями $\sin^2\theta$ составляет соответственно 1 : 2 : 4, что наряду с оптической изотропностью является доказательством кубической симметрии мезофазы ОФЦС, а, следовательно, и ее пластическо-кристаллического типа².

В данном случае выбор типа решетки путем выявления только систематических погасаний не достаточно точен из-за малого числа отражений. Поэтому индицирование рефлексов проводили в предположении всех возможных решеток кубической сингонии. Реальные значения коэффициента упаковки k и теоретической плотности ρ_p , при отнесении всех трех рефлексов (110, 200 и 220 соответственно) были получены при индицировании в предположении объемоцентрированной кубической (ОЦК) решетки: $a = 13.43$ Å, $k = 0.62$, $\rho_p = 1.087$ г/см³. Данный выбор находится также в соответствии с принципом наибольшей упаковки эллиптических молекул [11].

Из анализа трансформации картины рассеяния мезофазы ОФЦС при охлаждении (рис. 2, кривая б) следует, что процессу кристаллизации

² Следует отметить, что согласно работе [11], этот тип мезоморфного состояния более строго именовать ОДИС-типом (от английского orientationally-disordered crystals).

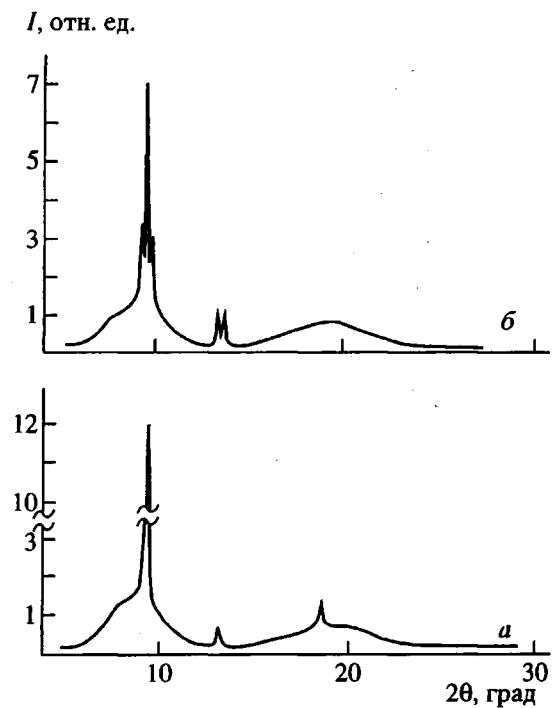


Рис. 2. Дифрактограммы мезофазы ОФЦТС, полученные в процессе охлаждения из расплава при 192 (а) и 170°C (б) со скоростью -0.5 град/мин.

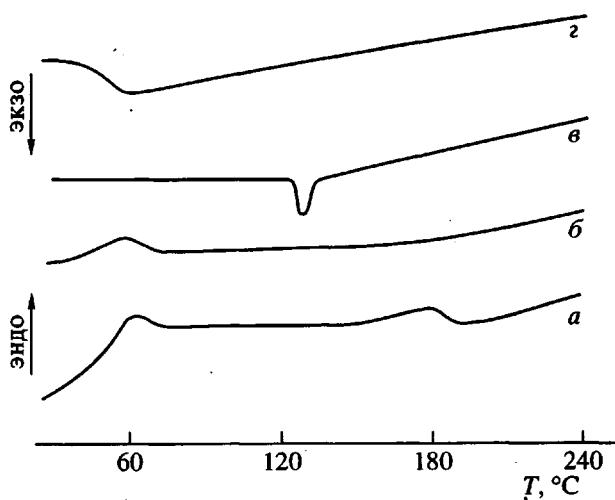


Рис. 3. Кривые ДСК при нагревании (скорость 5 град/мин) исходного ПГФЦТС (а), закаленного ПГФЦТС (б) и при охлаждении ПГФЦТС со скоростью -1 (в) и -50 град/мин (г).

(по данным РСА $T_{kp} = 146^\circ\text{C}$, $v = -1$ град/мин) предшествует по крайней мере один полимезоморфный переход³, связанный только с понижением симметрии решетки, реализуемой в высокотемпературной мезофазе. Действительно, как

³ Вполне вероятно существование второго перехода, ниже которого ОФЦТС спонтанно кристаллизуется.

видно из рис. 2, кривая б, при медленном охлаждении до 170°C на дифрактограмме наблюдается только расщепление линий ОЦК-решетки; специфические черты дифрактограмм пластических кристаллов сохраняются⁴.

Таким образом, монотропную некубическую фазу ОФЦТС следует также отнести к пластическим кристаллам⁵. Характер изменения картины рассеяния после монотропного перехода позволяет предположить, что низкотемпературная фаза возникает как следствие деформации ОЦК-кристаллов вдоль одной из осей симметрии. То есть монотропный переход близок по типу к переходам смещения, чем и можно объяснить отсутствие тепловых эффектов на кривой ДСК в области $143 - 190^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривая б) (такого типа переходы часто относят к фазовым переходам второго рода). Применение для идентификации некубической мезофазы ОФЦТС метода гомологии, который обычно используют при аналогичных переходах в истинных кристаллах, не дал однозначного результата из-за малого числа наблюдавшихся рефлексов. Рефлексы монотропной мезофазы могут быть проиндексированы как в тетрагональной ($a = b = 13.38 \text{ \AA}$, $c = 13.11 \text{ \AA}$; $Z = 2$), так и в ромбической сингонии ($a = 19.19 \text{ \AA}$, $b = 18.68 \text{ \AA}$, $c = 13.38 \text{ \AA}$; $Z = 4$). Более низкая симметрия монотропной фазы вряд ли возможна, так как к моноклинной сингонии относится истинно кристаллическая фаза I, переход в которую сопровождается значительным экзоэффектом.

Для пластических кристаллов понижение симметрии решетки должно быть связано с ограничением ориентационной и(или) вращательной свободы молекул. В случае ОФЦТС, для молекул которого в мезофазе характерна очень высокая мобильность Ph-групп [12], такие ограничения могут являться следствием даже незначительного подавления подвижности бокового обрамления, ведущего к появлению существенной (благодаря природе Ph-групп) анизотропии сил межмолекулярного взаимодействия.

Поли[окси(гексафенилциклотетра- силокси-2,6-диил)]

На рис. 3 представлены кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении ПГФЦТС атактического строения.

Дифрактограмма ПГФЦТС при 20°C (рис. 4, кривые а, б) содержит два рефлекса при $2\theta_m = 8.02^\circ$ и $2\theta' = 8.39^\circ$ ($1/2\Delta = 0.31^\circ$), под которыми расположены

⁴ К числу специфических особенностей относятся значительная доля диффузного рассеяния, малое число рефлексов и аномальный спад интенсивности рефлексов с увеличением угла рассеяния [11].

⁵ В литературе описаны пластические кристаллы, симметрия которых ниже кубической [11].

жено аморфное гало I. Широкое, интенсивное, но асимметричное аморфное гало III локализовано в области $2\theta_{III} = 15 - 30^\circ$. В процессе нагревания при $160 - 180^\circ\text{C}$ наблюдается понижение интенсивности рефлекса при $2\theta_I$ и рост интенсивности рефлекса при $2\theta_{II}$. Выше 185°C дифрактограммы ПГФЦС содержат только один интенсивный рефлекс при $2\theta_M$ ($1/2\Delta = 0.20^\circ$) (рис. 4, кривые δ , γ). При подъеме температуры выше 220°C проявляется аморфное гало II ($2\theta_{II} = 14.20^\circ$, $d_{II} = 6.23 \text{ \AA}$) (рис. 4, кривая γ). Дальнейшее повышение температуры до экспериментально допустимых значений (280°C) не выявило качественных изменений в картине дифракции.

На рис. 5 представлены температурные зависимости межплоскостных расстояний d_m и d' , рассчитанных из угловых положений рефлексов $2\theta_M$ и $2\theta'$. Особенности дифрактограмм, полученных при различных температурах (рис. 4) и монотонно линейный характер зависимостей $d_m(T)$ и $d'(T)$ выше 60°C (рис. 5), а также отсутствие эндоэффектов на кривой ДСК выше 280°C (рис. 3) дают основание полагать, что во всей температурной области ниже температуры деструкции T_d , ПГФЦС находится в мезоморфном состоянии⁶, а межплоскостные расстояния d_m и d' связаны с периодичностью в базисной плоскости. При отсутствии условий для кристаллизации (атактическое строение цепи ПГФЦС) установленные методом РСА структурные изменения в области $180 - 190^\circ\text{C}$ (рис. 4), которые коррелируют с эндоэффектом на кривой ДСК (рис. 3, кривая a), следуют отнести к полимезоморфному переходу мезофаза-II \rightarrow мезофаза-I. В пользу этого вывода свидетельствует и малая теплота этого перехода, $Q = 1.05 \text{ Дж/г}$.

Стеклование мезофазы II, согласно данным РСА, происходит около 60°C , так как в этой температурной области наблюдается существенное уменьшение градиентов зависимостей $d_m(T)$ и $d'(T)$ (рис. 5). Данный результат находится в соответствии со значением T_c , полученным методом ДСК (рис. 3).

При быстром охлаждении мезофаза I закаляется; зависимость $d_m(T)$, полученная при нагревании закаленного ПГФЦС в области $20 - 280^\circ\text{C}$, носит линейный характер (рис. 5, кривая 1δ).

Как уже было нами отмечено ранее [2], картина рассеяния мезофазы I является характерной для плоской гексагональной упаковки в базисной плоскости ($a = 12.59, 12.72$ и 13.24 \AA при T_c , $T_{II \rightarrow I}$ и температуре изотропизации T_u соответственно). Отмеченные ранее особенности зависимости $d_m(T)$ и $d'(T)$ (рис. 5) позволяют считать, что пони-

⁶ По данным термооптического анализа, температура изотропизации ПГФЦС находится в области температур начала его деструкции.

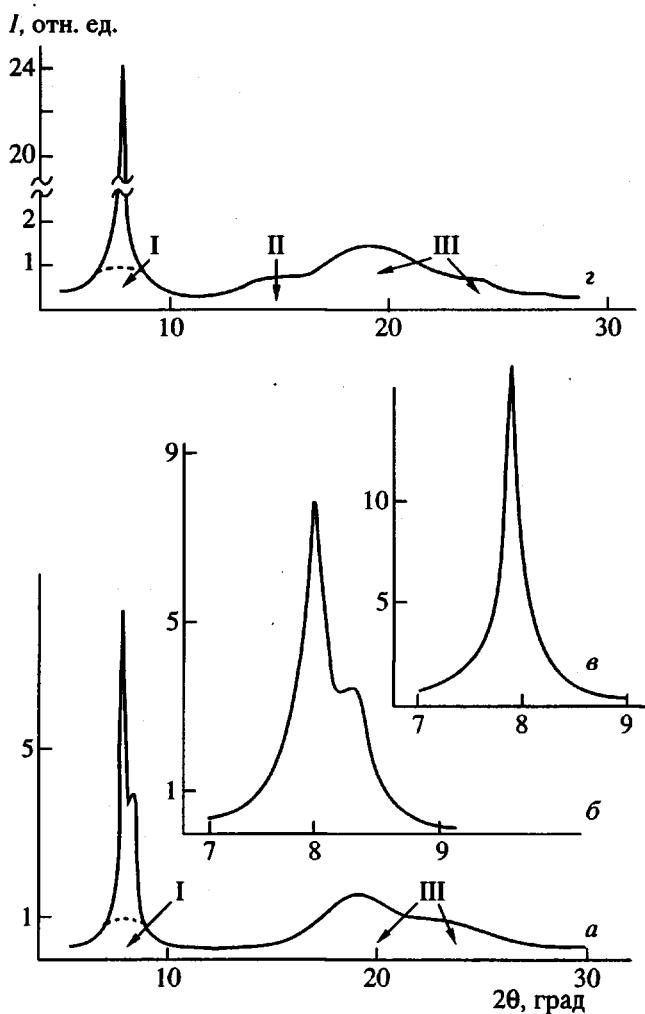


Рис. 4. Дифрактограммы ПГФЦС при 20 (a, б), 188 (б) и 220°C (в).

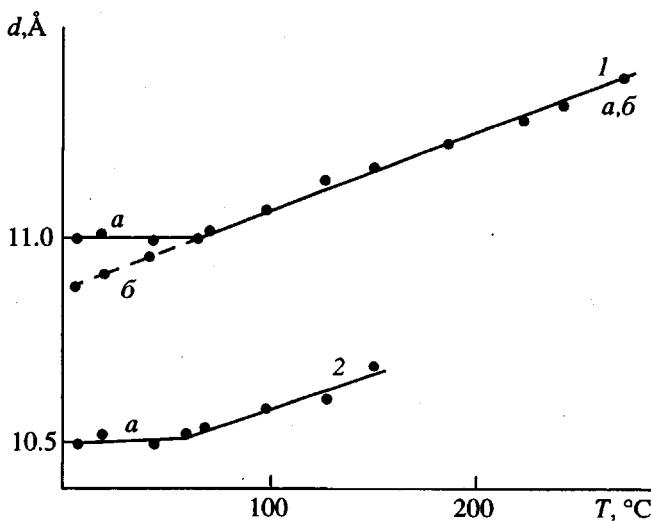


Рис. 5. Температурные зависимости межплоскостных расстояний d_m (1), d' (2) для медленно охлажденного (a) и закаленного (б) ПГФЦС (б).

жение симметрии плоской решетки в базисной плоскости при полимезоморфном переходе I \rightarrow II связано с незначительным искажением плоской гексагональной ячейки мезофазы I из-за различных значений коэффициентов термического расширения ее диагоналей. Ниже 180°C реализуется плоская прямоугольная ячейка ($a = 22.33 \text{ \AA}$, $b = 12.17 \text{ \AA}$, $Z = 2$), а наблюдаемые на дифрактограммах мезофазы II рефлексы при $2\theta_m$ и $2\theta'$ индицируются соответственно как отражения 200 и 110. Отношение a/b для плоской прямоугольной решетки только на 6% отличается от стандартного соотношения для диагоналей плоской гексагональной ячейки равного 1.73. Столь незначительные изменения в базисной плоскости при переходе II \rightarrow I могут служить объяснением малого значения теплоты этого перехода (рис. 3, кривая a).

В пользу выбора плоской прямоугольной и плоской гексагональной ячеек свидетельствует хорошая корреляция экспериментально полученных выше 220°C значений средних межциклических расстояний l^* , определяемых из углового положения $2\theta_{II}$ [1, 3] с рассчитанными величинами l^* вблизи T_c (последняя величина вычислена на основании значений параметров решеток вблизи T_c при $k = 0.68$).

Очевидно, что основную роль в возникновении условий для перехода I \rightarrow II в ПГФЦС играет фенильное обрамление, способное обеспечить сильные межмолекулярные взаимодействия. Действительно, для реализации плоской гексагональной решетки одним из необходимых условий является квазизотропный характер сил межмолекулярного взаимодействия, который в случае ПГФЦС возможен при высокой подвижности бокового обрамления. Ограничение мобilityности неравномерно распределенных у циклического фрагмента Ph-групп должно приводить к появлению существенной анизотропии межмолекулярных сил, а следовательно, к деформации решетки в базисной плоскости.

Таким образом, боковое обрамление является определяющим фактором в реализации полимезоморфных переходов мономера и полимера. Характерно, что температурное поведение Ph-групп, а именно температурная зависимость изменения их мобильности, оказывается практически нечувствительной к переходу от мономера к полимеру.

Согласно данным РСА, величины площадей S , приходящихся на один циклический фрагмент полимера в базисной плоскости и на одну молекулу в плоскости [110] ОЦК-решетки ОФЦС, близки по величине (даже вблизи T_g полимера расхождение составляет менее 10%). Расстояние между ближайшими соседями r в плоской гексагональной решетке полимера несколько больше аналогичной величины для ОЦК-решетки и ближе по

величине к среднему межмолекулярному расстоянию в изотропном расплаве ОФЦС вблизи T_g ($\bar{R} = 12.35 \text{ \AA}$). Такое соотношение в структурных параметрах может иметь место, если циклические фрагменты полимера расположены под небольшим углом к базисной плоскости, т.е. в образовании мезофазы участвуют в основном *транс*-тактические звенья полимерной цепи. В этом случае незначительное увеличение значений S и r для полимера связано с преимущественной по сравнению с мономером ориентацией боковых групп. Из приведенного выше сопоставления следует, что при реализации плоской гексагональной упаковки макромолекула полимера должна обладать сопоставимой с мономером вращательной и трансляционной свободой. Причем циклический фрагмент *транс*-тактической полимерной цепи сохраняет ось вращения, характерную для молекул ОФЦС, которая, как известно [12], ортогональна плоскости цикла и проходит через его центр.

Итак, мезоморфный полимер ПГФЦС наследует свойства пластическо-кристаллического мономера ОФЦС, не связанные с симметрией молекулы. Размерность порядка и симметрия решетки, реализуемые в мезофазе, вполне закономерно меняются при изменении формы, следовательно, и симметрии молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1989. V. 28. № 1. P. 91.
- 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. № 7. С. 708.
- Макарова Н.Н., Петрова И.М., Жданов А.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 619.
- Keyes P.H., Danieles W.B. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 5. P. 2000.
- Volino F., Dianoux A.J. // Ann. Phys. 1978. V. 3. P. 151.
- Albertini G.A., Dubini B., Melone S., Rustichelli F., Torquati G. // Liquid Crystals of One-and Two-dimensional Order. Springer Series in Chemical Physics. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1980. V. 117.
- Burkhard C. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 12. P. 2173.
- Smith G.W. // Phase Trans. 1979. V. 1. P. 107.
- Hossain M.A., Hursthouse M.B., Malik K.M.A. // Acta Cryst. 1979. B. 35. Pt. 2. P. 522.
- Матухина Е.В., Кузьмин Н.Н., Антипов Е.М. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 4. С. 904.
- Sherwood J.N. // Plastically Crystalline state (Orientationally disordered crystals) Chichester: Wiley, 1979.
- Bee M., Dianoux A.J., Volino F. // Molec. Phys. 1984. V. 51. № 2. P. 221.

**Polymesomorphism of Octaphenylcyclotetrasiloxane
and Its Polymeric Analog Poly[oxy(hexaphenylcyclotetrasiloxy-2,6-diyl)]**

E. V. Matukhina*, Yu. K. Godovskii**, N. N. Makarova***, and I. M. Petrova***

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

** Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

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

Abstract – Octaphenylcyclotetrasiloxane and its polymeric analog poly[oxy(hexaphenylcyclotetrasiloxy-2,6-diyl)] were studied by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction, and optical microscopy. The manifestations of polymesomorphism in these compounds were established and the type of ordering in mesomorphic modifications was determined. Some mesomorphic properties of the monomer, which are not related to the geometric shape of the molecule, are inherited by polymer. There is a common factor for monomer and polymer, viz., the high mobility of Ph groups, which takes place in the same temperature range in both compounds, that facilitates their transition to the dynamic high-temperature mesophase. Constrained mobility of side groups leads to the anisotropy of molecular interaction and, hence, to lower lattice symmetry which is observed in the low-temperature mesophase, the dimensionality of the long-range positional order being retained.