

УДК 541.64:539.2.547.1'128

**РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В ФОРМИРОВАНИИ
ТЕРМОТРОПНЫХ МЕЗОМОРФНЫХ ФАЗ
транс-МИКРОТАКТИЧЕСКИХ
ПОЛИ[ОКСИ(ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАН-2,6-ДИИЛ)]ОВ¹**

© 1996 г. Е. В. Матухина*, Е. Е. Бода*, Т. В. Тимофеева**, Ю. К. Годовский***,
Н. Н. Макарова**, И. М. Петрова**, [Б. Д. Лаврухин**]

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

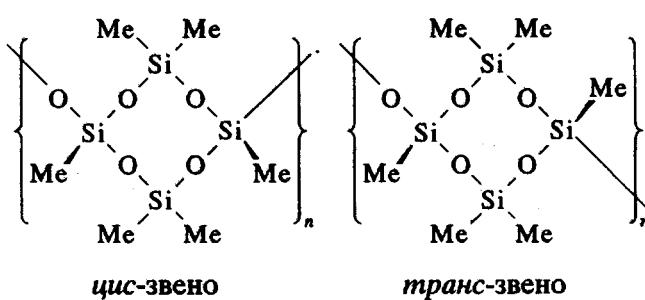
** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

*** Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 16.12.95 г.

Методами ДСК и РСА исследованы *транс*-микротактические поли[окси(гексаметилциклотетрасилюксан-2,6-диил)]ы с различной стереорегулярностью основной цепи ($\mu = \text{транс}/\text{цис} \geq 68/32$). Увеличение μ приводит к росту степени кристалличности, незначительному повышению температур фазовых переходов и не влияет на характер температурной эволюции фазового состояния полимеров. Установлено, что полимеры с $\mu \geq 68/32$ – мезофазные соединения; определены структурные характеристики двух мезоморфных модификаций. Методом молекулярной механики показано, что единственной возможной для молекул *транс*-стереорегулярного полимера является конформация 2_1 . Продемонстрирована возможность установления взаимосвязи между иерархией энергетических состояний *транс*-изомерной макромолекулы и термотропной иерархией фаз соответствующего полимера. На основании энергетических критериев метода молекулярной механики и данных РСА предложена схема двухуровневого конформационного разупорядочения. Показано, что сохранение определенной доли конформационного порядка в *транс*-последовательностях выше $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы, а именно ориентационного порядка в расположении продольных диагоналей циклических фрагментов, является причиной реализации мезоморфного состояния в полимерах с $\mu \geq 68/32$. Минимизацией потенциальной энергии систем выбраны наиболее вероятные модели строения мезоморфных модификаций. Показано, что повышение симметрии плоской ячейки в базисной плоскости при полимезоморфном переходе обусловлено не изменением конформации молекул полимера, а ростом величины площади в упорядоченной плоскости, приходящейся на одну макромолекулу с конформацией 2_1 .

Ранее было показано [1, 2], что макромолекулы атактического поли[окси(гексаметилциклотетрасилюксан-2,6-диил)]а (МЦТС) общей формулы



приобретают способность к образованию упорядоченных структур при незначительном обогащении их цепей *транс*-звеньями (до $\mu = \text{транс}/\text{цис} = 68/32$)². Методами ДСК и поляризационной микроскопии установлено [2], что потеря порядка в случае МЦТС с $\mu = 68$ имеет многоступенчатый характер.

Цель настоящей работы – выяснение особенностей температурной эволюции фазового состояния МЦТС с различной *транс*-тактичностью основной цепи, идентификация фаз и определение их структурных характеристик. В качестве методов исследования использовали ДСК и РСА.

Для установления факторов, приводящих к определяющей роли *транс*-регулярных последова-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант MTT 000). Исследования методом РСА и моделирование методом молекулярной механики выполнено по программе “Университеты России”.

² Далее цифровое значение μ указывает содержание *транс*-звеньев в виде последовательностей на уровне диад.

Таблица 1. Характеристики поли[окси(гексаметилциклотетрасилоксан-2,6-диил)ов

Полимер	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	[η] (толуол, 25°C), дл/г	Изомерный состав полимера <i>транс</i> : <i>цис</i>	Химические сдвиги $^{29}\text{Si}^*$ $\frac{\delta_{\text{м. д.}}}{I_{\text{отн}}}$			
				$\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$			
				<i>tt</i>	<i>tc</i>	<i>ct</i>	<i>cc</i>
МЦТС-68	55.0	0.17	68 : 32	-65.53 0.58	-65.47 0.18	-65.77 0.20	-65.68 0.04
МЦТС-88	5.0	0.06	88 : 12	-65.53 0.78	-65.47 0.11	-65.77 0.10	-65.68 0.01
	42.6	0.23	88 : 12	-65.53 0.78	-65.47 0.11	-65.77 0.10	-65.68 0.01

* $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ проявляется в виде дублета [5]: -19.27 и -19.31 м. д.; $\text{CH}_3(\text{OH})\text{SiO}$: -54.63 м. д.

тельностей в процессе упорядочения, в настоящей работе также определена структура и энергетические характеристики макромолекул *транс*-тактического стереорегулярного МЦТС методом молекулярной механики. На основании данных РСА и метода молекулярной механики выбраны наиболее вероятные модели упаковки молекул *транс*-тактического стереорегулярного МЦТС в упорядоченных фазах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетерофункциональной конденсацией (*ГФК*) *транс*-, *цис*-2,6-дихлоргексаоргансилоксана или их смесей с соответствующими диоксипроизводными в зависимости от условий реакции могут быть получены циклические органосилоксаны с различной стереорегулярностью основной цепи μ [3, 4]. В результате недавно проведенных исследований влияния условий реакции *ГФК* на возможность сохранения или обращения конформации исходных органосилоксана методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si установили, что инверсии подвергаются только 2,6-дихлоргексаметилциклотетрасилоксаны [5]. На основании данных [5] синтезировали МЦТС с различной, в том числе и с высокой, стереорегулярностью основной цепи.

Для исследований выбрали три МЦТС, характеристики которых приведены в табл. 1 (ЯМР-данные получены на аппарате "Bruker-200sγ").

ДСК-измерения проводили на калориметре "Perkin-Elmer" (модель DSC-7) по обычной методике. Закаливание образцов осуществляли со скоростью 320 град/мин.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, монохроматор — изогнутый монокристалл кварца), снабженном низкотемперату-

турными приставками с автоматическим регулированием температуры (точность $\pm 1^\circ$).

Описание структуры макромолекулы на атомном уровне и построение трехмерных ячеек проводили с использованием модели, базирующейся на атом-атомном приближении [6]. Применили методы варьируемых виртуальных связей [6, 7] и симметрии потенциальных функций [8]. Для всех торсионных углов выбрали систему отсчета, принятую в работе [9]. Расчет проводили по программе MM2 для ПК с использованием параметров из работы [10]. Оценка молекулярно-динамических характеристик — по программе MM3 [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

МЦТС с различной стереорегулярностью и ММ

На рис. 1 представлены кривые ДСК, полученные для МЦТС различной тактичности и ММ. Как видно из рис. 1а и 1б, увеличение доли *транс*-звеньев приводит к небольшому повышению температур фазовых переходов и расширению температурных областей между эндомаксимумами, не влияя на значение температуры стеклования. Понижение степени полимеризации МЦТС-88 до $n = 18$ –20 практически не сказывается на его термограмме.

Если МЦТС-68 закаляется из расплава при $v = 150$ град/мин, то в случае МЦТС-88 даже при очень больших скоростях охлаждения ($v = 320$ град/мин) наблюдаются процессы упорядочения (рис. 1д).

Данные ДСК хорошо коррелируют с результатами РСА, согласно которым доля, совершенство и скорость образования упорядоченных фаз МЦТС возрастают при повышении стереорегулярности μ , но оказываются слабо чувствительными к снижению ММ. Рентгеновская степень

кристалличности χ_p для МЦТС-68 и МЦТС-88 составляет около 55 и 80% соответственно.

Изменения в калориметрических и рентгеновских характеристиках при повышении μ до 88 позволяют надежно установить методом РСА типы фазовых переходов и структурные характеристики фаз МЦТС-88. Поскольку данные ДСК и РСА свидетельствуют об идентичности структурных температурных изменений в рассматриваемых МЦТС, результаты, полученные для МЦТС-88, могут быть перенесены на МЦТС-68 и другие *транс*-обогащенные МЦТС с $n \geq 18$ с учетом ранее отмеченного влияния величины μ на температуры переходов и другие характеристики.

Температурная эволюция фазового состояния *транс*-микротактических МЦТС

Для МЦТС методом ДСК при нагревании зафиксировано три фазовых перехода, являющиеся границами существования трех упорядоченных фаз (рис. 1а): первый эндомаксимум расположен при $T_{III \rightarrow II} = 50-80^\circ\text{C}$, второй и третий образуют дублет, локализованный при $T_{II \rightarrow I} \dots T_{I \rightarrow III} = 88-108^\circ\text{C}$. Термическая предыстория влияет на теплоту переходов и интервал температур между максимумами эндопиков (рис. 1б-1д). При охлаждении наблюдается один экзопик, положение которого смещается в область низких температур при увеличении скорости охлаждения (рис. 1в, 1г).

По данным РСА фаза III МЦТС является кристаллической (рис. 2а). В процессе нагревания при температурах, соответствующих первому широкому эндомаксимуму на кривых ДСК $T_{III \rightarrow II}$, происходит постепенное исчезновение большей части рефлексов в больших углах рассеяния. Дифрактограмма при 82°C (рис. 2б), т.е. полученная вблизи низкотемпературной границы существования фазы II, содержит только четыре рефлекса, характерными особенностями которых являются аномально резкое падение интенсивности с увеличением угла рассеяния и соотношение 3 : 4 : 13 : 16 для величин $\sin^2\theta$. Повышение температуры до высокотемпературной границы существования фазы II, т.е. до $T_{II \rightarrow I}$, приводит к исчезновению рефлексов малой интенсивности в области $2\theta > 12^\circ$. Отмеченные особенности и характер температурной трансформации дифрактограмм фазы II, а также увеличение градиента зависимостей $2\theta - T$ для рефлексов выше температуры перехода фаза III \rightarrow фаза II позволяет отнести четыре рефлекса на дифрактограммах фазы II к отражениям типа $(hk0)$ от двумерных упорядоченных областей в базисной плоскости, а эндоэффект при $T_{III \rightarrow II}$ — к переходу типа кристалл \rightarrow мезофаза II.

При дальнейшем нагревании (в области $95-110^\circ\text{C}$) наблюдается перераспределение относительных

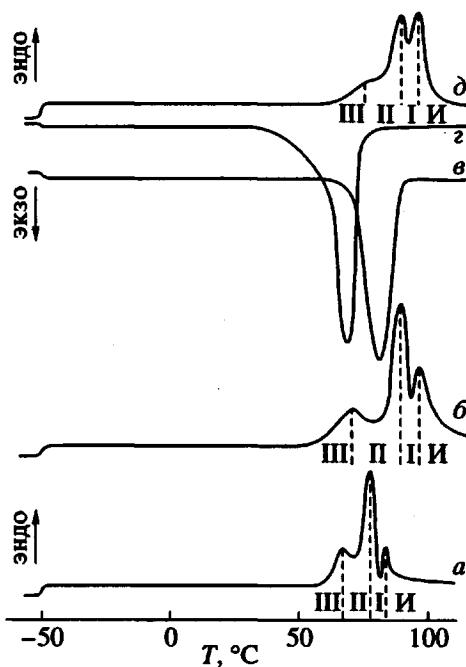


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при нагревании отожженных при 70°C МЦТС-68 (а), МЦТС-88 (б); при охлаждении из расплава МЦТС-88 со скоростью -10 (в) и -50 град/мин (г); при нагревании закаленного из расплава МЦТС-88 (д). I-III – упорядоченные фазы, И – изотропный расплав.

I, отн. ед.

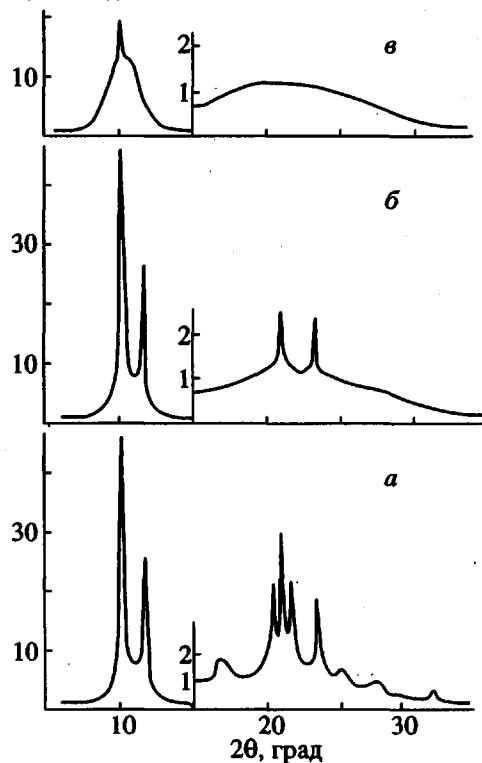


Рис. 2. Дифрактограммы МЦТС-88 при -12 (а), $+82$ (б), $+95^\circ\text{C}$ (в).

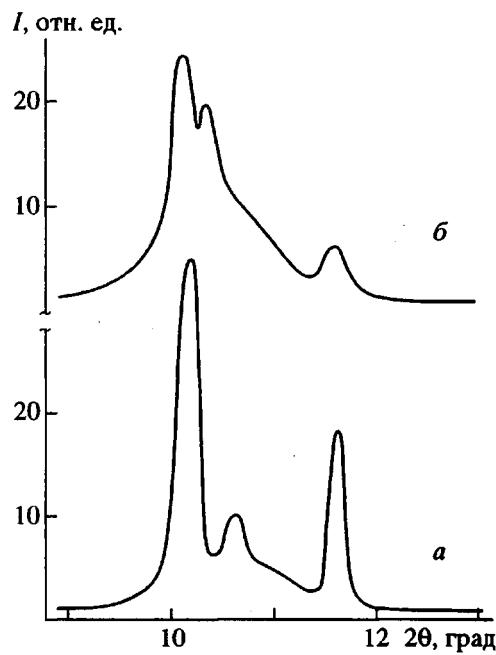


Рис. 3. Дифрактограммы закаленного из расплава МЦТС-88, полученные при -50 (а), $+92^\circ\text{C}$ (б).

интенсивностей оставшихся двух пиков в пользу первого при $2\theta = 10.33^\circ$. Эти изменения в картине рассеяния в значительной степени экранируются эффектами, вызванными изотропизацией (рис. 1в). Однако, принимая во внимание данные ДСК, согласно которым переход мезофаза II \rightarrow расплав имеет двухступенчатый характер (рис. 1), можно предположить, что процессу изотропизации предшествует переход мезофаза II \rightarrow мезофаза I, сопровождающийся изменением упаковки в базисной плоскости. Подтверждением данного предположения служат данные РСА для закаленного МЦТС.

На дифрактограмме закаленного из расплава МЦТС в области $2\theta = 10^\circ$ – 12° наблюдается третий, дополнительный рефлекс (рис. 3). Угловое положение этого рефлекса $2\theta_1$, высокое значение градиента зависимости $2\theta_1 - T$ указывают на то, что при закаливании частично фиксируется упаковка, характерная для высокотемпературной мезофазы I. В пользу этого свидетельствует и кривая ДСК, полученная для МЦТС после высоких скоростей охлаждения (рис. 1д); после закаливания наблюдается перераспределение теплот в пользу последнего эндопика. Таким образом, из данных ДСК и РСА следует, что при закаливании образуются двухфазные упорядоченные области

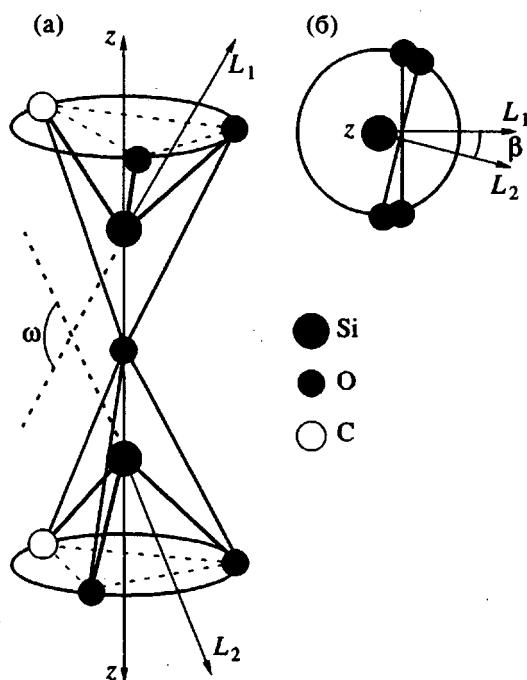


Рис. 4. Схематическое изображение замещенной диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{C}_2]$, фрагмента цепи МЦТС: а – общий вид; б – вид вдоль оси z , соединяющей атомы Si, а также некоторые ее геометрические характеристики: L_1 , L_2 – продольные диагонали циклических фрагментов, ω – виртуальный угол, β – псевдоторсионный угол.

типа кристалл + мезофаза I, которые при $T_{III \rightarrow II}$ преобразуются в систему мезофаза II + мезофаза I. Выше $T_{II \rightarrow I}$ мезофаза II переходит в мезофазу I, и упорядоченные области становятся однофазными.

Итак, выше $T_{II \rightarrow I}$ МЦТС переходит в мезоморфное состояние, характеризующееся дальним позиционным порядком упаковки центров цепей в базисной плоскости. В температурной области существования мезофазы имеет место полимезоморфный переход, сопровождающийся повышением симметрии двумерной ячейки.

Соотношение между значениями $\sin^2\theta$, установленное для рефлексов мезофазы II, характерно для псевдоорторомбической или плоской прямоугольной ячейки. Для высокотемпературной мезофазы I наиболее вероятна псевдогексагональная или плоская гексагональная ячейка.

Рассмотрим причины, приводящие к проявлению мезоморфных свойств макромолекулами транс-микротактических МЦТС.

Из приведенных выше результатов следует, что даже малопротяженные транс-тактические фрагменты цепи эффективно удерживают макромолекулы МЦТС в распрямленном состоянии, создавая условия для их упорядочения, в том числе и для реализации мезоморфного состояния. Гипотетически этот эффект может быть связан с

увеличением жесткости цепи полимера в целом из-за возможности сохранения определенной "доли" конформационного порядка в *транс*-фрагментах при некоторой минимальной их длине.

Действительно, исходя из симметрии решетки, реализуемой выше $T_{III \rightarrow II}$, можно утверждать, что в мезофазе II, а, возможно, и в мезофазе I, сечение молекул базисной плоскостью не является круговым, что указывает на отсутствие свободного вращения элементов цепи вокруг оси макромолекулы³. Следовательно, циклические фрагменты цепи не могут быть расположены хаотически по азимуту. Иначе говоря, для макромолекул *транс*-стереорегулярного МЦТС не характерна равновероятность всех пространственных расположений продольных диагоналей L , а, следовательно, и групп CH_3 в замещенной диортогруппе $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{C}_2]$ (рис. 4). Для проверки этого предположения в настоящей работе проведено определение молекулярной структуры *транс*-стереорегулярного МЦТС.

Молекулярная структура *транс*-стереорегулярного МЦТС

Моделирование изолированной макромолекулы *транс*-МЦТС осуществляли в предположении различных конформаций цепи. Некоторые геометрические характеристики мономерного звена и полимерной цепи представлены на рис. 4–6.

С энергетической точки зрения наиболее предпочтительной оказалась конформация 2_1 (рис. 6). Конформация цепи может отклоняться от симметрии 2_1 , однако пределы таких отклонений невелики.

Значения конформационной энергии спирали E_{hel} , полученные для моделей с другой симметрией, значительно превышают допустимые величины E_{hel} для цепочки 2_1 . Поэтому изменение симметрии цепи, т.е. отклонение величины псевдоторсионного угла β (рис. 4) от значения β_{min} , соответствующего $E_{hel/min}$ для цепочки 2_1 а, следовательно, и возникновение свободного внутримолекулярного вращения (образование ротационных изомеров) требует существенного увеличения энергии системы.

В то же время, как следует из рис. 7, наряду с наиболее вероятными величинами виртуального угла δ_{min} , и полупериода цепи h_{min} , отвечающими минимальному значению конформационной энергии спирали $E_{hel/min}$, возможны менее вероятные значения $\delta = \delta^4$ и $h = h^5$, для

³ Переход плоская прямоугольная–плоская гексагональная ячейка может происходить без изменения формы сечения макромолекул базисной плоскостью, а за счет увеличения удельной площади в базисной плоскости.

⁴ $|\delta - \delta_{min}| \leq 25^\circ$ (1)

⁵ $|h - h_{min}| \leq 0.20 \text{ \AA}$ (2)

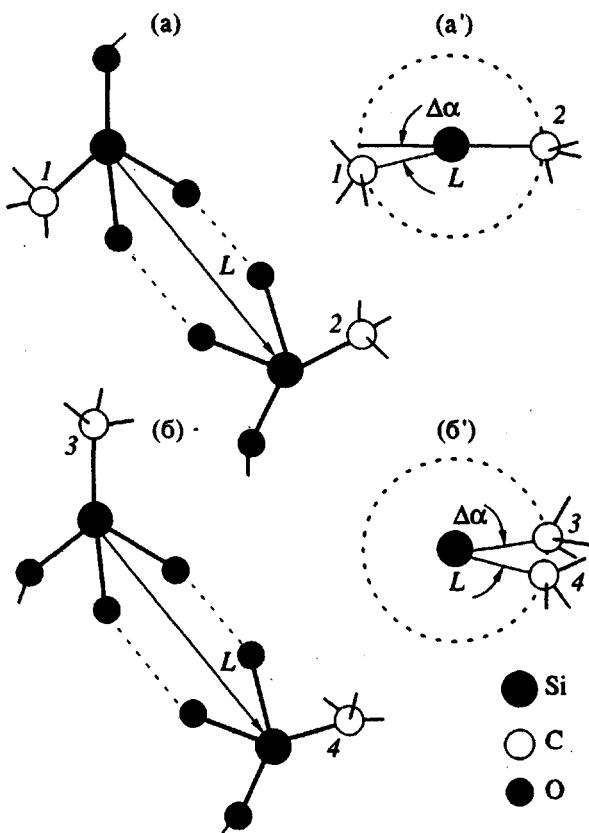


Рис. 5. Схематическое изображение циклических фрагментов цепи МЦТС с различным пространственным расположением групп CH_3 относительно плоскости цикла: *транс*- (а – общий вид, а' – вид вдоль L) и *цис*- (б – общий вид, б' – вид вдоль L); также показаны некоторые их геометрические характеристики: L – продольная диагональ, $\Delta\alpha$ – отклонение значения псевдоторсионного угла α от равновесного значения.

которых E_{hel} несущественно повышается до значения E_{hel} до \check{E}_{hel} , $|\check{E}_{hel} - E_{hel/min}| \leq 16.5 \text{ кДж/моль}$.

В соответствии с представленной иерархией энергетических состояний для макромолекулы *транс*-стереорегулярного МЦТС возможен двухуровневый характер конформационного разупорядочения, являющийся, по-видимому, основной причиной многостадийности процесса плавления МЦТС. Действительно, энергетические уровни конформационного разупорядочения, определенные из молекулярно-механического расчета, хорошо коррелируют с термотропной эволюцией фаз, установленной методом РСА.

В трехмерном кристалле *транс*-последовательности макромолекул МЦТС с конформацией 2_1 характеризуются дальним позиционным порядком в расположении циклических фрагментов, а, следовательно, и дальним порядком в ориентации продольных L и поперечных Q диагоналей цик-

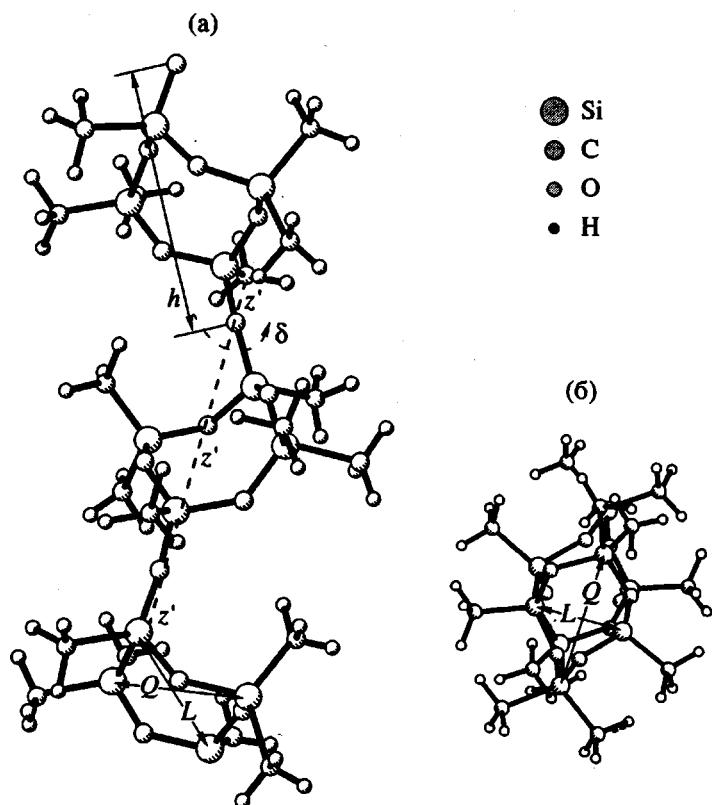


Рис. 6. Модель макромолекулы *транс*-стереорегулярного МЦС с конформацией 2_1 (а – общий вид, б – вид вдоль основной оси макромолекулы) и некоторые ее геометрические характеристики: L и Q – продольная и поперечная диагонали циклического фрагмента цепи, δ – виртуальный угол, описывающий поворот циклического фрагмента относительно оси z' соединяющей соседние внециклические атомы О.

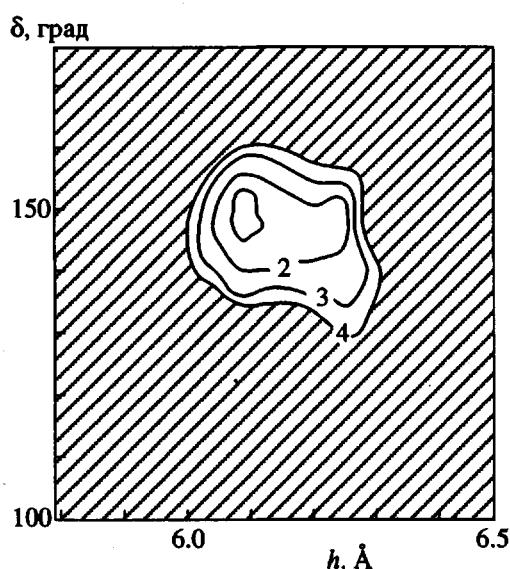


Рис. 7. Двухпараметровая зависимость относительной энергии E_{conj} от виртуального угла δ и полупериода цепи h . Заштрихованная область и диапазон значений для $h < 5.8 \text{ \AA}$ и $h > 6.5 \text{ \AA}$ соответствуют запрещенным значениям энергии. $E_{hel} = E_{conj} + E_{mon}$ ($E_{mon} = \text{const}$ – внутренняя энергия мономерного звена).

лов (рис. 4–6), причем $\delta = \delta_{\min}$ и $h = h_{\min}$. При повышении температуры вначале наиболее вероятно (соответствует минимальному росту E_{hel}) возникновение колебательных движений циклов путем изменения δ в пределах обозначенных для $\delta'(1)$ и валентного угла при эндоциклическом атome О с изменением h в пределах обозначенных для $h'(2)$, т.е. изменение величины ω (рис. 4). При этом ориентационный порядок в расположении Q и строгая периодичность вдоль оси цепи теряются. В то же время сохраняется преимущественная ориентация L , а, следовательно, и ось симметрии второго порядка, что создает условия для реализации в мезофазе плоской прямоугольной ячейки.

При полимезоморфном переходе плоская прямоугольная – плоская гексагональная ячейка симметрия *транс*-звеньев МЦС не должна меняться благодаря энергетической устойчивости конформации 2_1 (наличию глубокого минимума на зависимости конформационной энергии изолированной макромолекулы E_{hel} от торсионного угла β (рис. 4)). Поэтому единственное и наиболее вероятное условие для перехода плоская прямоугольная–плоская гексагональная ячейка – это достижение макромолекулами *транс*-стереореоп-

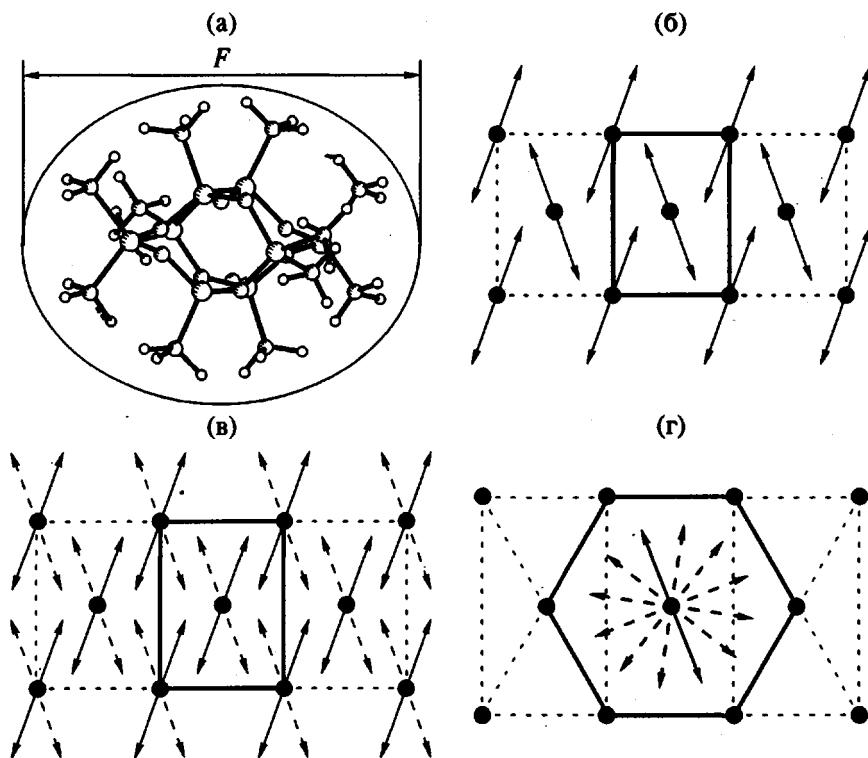


Рис. 8. Термотропные структурные превращения *транс*-стереорегулярного МЦТС с конформацией 2_1 : а – сечение макромолекулы базисной плоскостью (F – большая диагональ сечения); б, в, г – орторомбическая, плоская прямоугольная, плоская гексагональная ячейки. Стрелками обозначены большие диагонали сечения F . Оси макромолекул перпендикулярны плоскости рисунка.

гулярного МЦТС с “конформацией” 2_1 вращательной свободы благодаря увеличению площади, приходящейся на одну макромолекулу в базисной плоскости (рис. 8). Эти выводы подтверждаются молекулярно-динамическими расчетами [11], которые позволяют определить тенденцию изменения конформации полимерной цепи МЦТС при повышении температуры (табл. 2).

Для мономерных *транс*- и *цис*-звеньев было прослежено изменение псевдоторсионного угла $\alpha(\Delta\alpha)$ (рис. 5), описывающего положение гидроксильных групп при повышении температуры на 100°C. В табл. 2 представлены интервалы торсионных углов, в которые попадают 50% всех конформаций. Доля конформаций с меньшими углами (шаг гистограммы 20°) менее 1% для каждого из них. Значения $\Delta\alpha$ колеблются около равновесного значения псевдоторсионного угла: $\alpha = 180^\circ$ для *транс*-звена и $\alpha = 0^\circ$ для *цис*-звена.

Как видно из табл. 2, с повышением температуры возрастает интервал возможного изменения α , а, следовательно, и виртуального угла δ , что свидетельствует о потере строгой периодичности вдоль оси цепи и об увеличении площади, приходящейся на одну молекулу в базисной плоскости.

Структурные характеристики кристаллической и мезоморфных модификаций

Малое число зафиксированных методом РСА рефлексов не позволяет однозначно проиндцировать $hk0$ -рефлексы мезофазы II; вероятны две плоские прямоугольные ячейки, отличающиеся площадью, приходящейся на одну макромолекулу в базисной плоскости. В табл. 3 приведены результаты индицирования в предположении двух плоских прямоугольных ячеек, далее обозначаемых как ПП-1 и ПП-2.

Для высокотемпературной мезофазы I удается зафиксировать только один рефлекс⁶, поэтому более вероятна плоская гексагональная ячейка с $a = 8.34 \text{ \AA}$ при $T = -50^\circ\text{C}$ и $a = 9.88 \text{ \AA}$ при $T = 100^\circ\text{C}$.

Как отмечено ранее, мезофаза II в отличие от мезофазы I не закаляется при резком охлаждении из расплава, что свидетельствует о высокой скорости ее кристаллизации. Кроме того, переход фаза III \rightarrow мезофаза II характеризуется небольшой величиной теплового эффекта. Эти факты с учетом установленной методом молекулярной механики конформационной стабильности макромолекул *транс*-стереорегулярного МЦТС сви-

⁶ Этот экспериментальный факт также свидетельствует в пользу сохранения конформации 2_1 выше $T_{II \rightarrow I}$ [12].

Таблица 2. Интервалы значений торсионных углов α , $\Delta\alpha$, описывающих положение гидроксильных групп мономерного звена (рис. 5)

Конформация мономера	Значения $\Delta\alpha$ при	
	-73°C	+27°C
транс-	-140...+140°	-140...+160°
цис-	-20...+25°	-40...+60°

Таблица 3. Межплоскостные расстояния соответствующие рефлексам на дифрактограмме мезофазы II МЦТС (d_p), возможные кристаллографические индексы ($hk0$) для ПП-ячеек (ПП-1: $a = 17.56 \text{ \AA}$, $b = 8.48 \text{ \AA}$; ПП-2: $a = 15.29 \text{ \AA}$, $b = 8.79 \text{ \AA}$) и расчетные значения межплоскостных расстояний (d_p)

d_p^* , Å	$hk0$		d_p , Å	
	ПП-1	ПП-2	ПП-1	ПП-2
8.78	200	010	8.78	8.79
7.64	110	200, 110	7.64	7.64, 7.62
4.23	020	120	4.24	4.22
3.82	220	400, 220	3.82	3.82, 3.81

* Межплоскостные расстояния определены из дифрактограмм с ошибкой $\pm 0.05 \text{ \AA}$.

действуют о близости структурных характеристик фазы III и мезофазы II.

Сопоставим кривые рассеяния фазы III и мезофазы II. Рефлексы фазы III можно разбить на две группы, существенно отличающиеся полушириной $1/2\Delta$. Рефлексы первой группы с $1/2\Delta = 0.20^\circ - 0.35^\circ$ можно проиндцировать в ПП-1 и ПП-2-ячейках

(далее ОР-1- и ОР-2-ячейки) (табл. 4), но с несколько уменьшенными параметрами. Рефлексы второй группы отличаются значительно большей полушириной, $1/2\Delta = 0.60^\circ - 1.10^\circ$, и не поддаются индицированию как отражения ($hk0$) ОР-ячеек.

Существенное уширение рефлексов фазы III относящихся к отражениям с $l \neq 0$, по-видимому, связано с "дефектами" цепи, — цис-звеньями, создающими искажения в плоскостях $\{00l\}$ и значительно понижающими продольные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). В случае рассматриваемых МЦТС величины продольных корреляционных длин должны определяться средней протяженностью транс-блока, которая зависит от величины μ и составляет 80–100 Å (для сравнения поперечные размеры ОКР, рассчитанные по полуширине рефлексов соответствующих отражениям ($hk0$) превышают 600 Å). Принимая во внимание полученные значения размеров продольных ОКР, фазу III следует квалифицировать как слабоупорядоченную или "паракристаллическую" [12]. В пользу такой трактовки свидетельствуют и данные ДСК. Действительно, суммарная энтропия всех переходов при нагревании соответствует энтропии экзоэффекта при охлаждении и составляет в зависимости от термической предыстории 2.8–3.4 кДж/моль, что много ниже, чем можно ожидать для хорошо упорядоченного кристалла даже при $\chi_p < 70\%$.

Таким образом, при переходе фаза III → мезофаза II позиционный порядок вдоль оси макромолекулы нарушается вплоть до потери рентгеновской когерентности, в то же время общая направленность цепей, упорядоченность в базисной плоскости и поперечные размеры ОКР практически не меняются. Можно даже отметить некото-

Таблица 4. Межплоскостные расстояния соответствующие рефлексам на дифрактограмме фазы III МЦТС (d_p), возможные кристаллографические индексы ($hk0$) для ОР-ячеек (ОР-1: $a = 17.27 \text{ \AA}$, $b = 8.46 \text{ \AA}$; ОР-2: $a = 15.16 \text{ \AA}$, $b = 8.56 \text{ \AA}$) и расчетные значения межплоскостных расстояний (d_p)

d_p^* , Å	$hk0$		d_p , Å	
	ОР-1	ОР-2	ОР-1	ОР-2
8.62	200	010	8.64	8.56
7.60	110	200, 110	7.60	7.58, 7.50
5.22**	—	—	—	—
4.31	400	310, 020	4.32	4.36, 4.32
4.23	020	—	4.23	—
4.11	120	120	4.11	4.15
3.80	220	400	3.80	3.79
3.58**	—	—	—	—
3.26**	—	—	—	—
2.82	030	030, 130	2.82	2.85, 2.80

* Межплоскостные расстояния определены из дифрактограмм с ошибкой $\pm 0.05 \text{ \AA}$.

** Рефлексы с полушириной ($1/2\Delta$) более 0.70° .

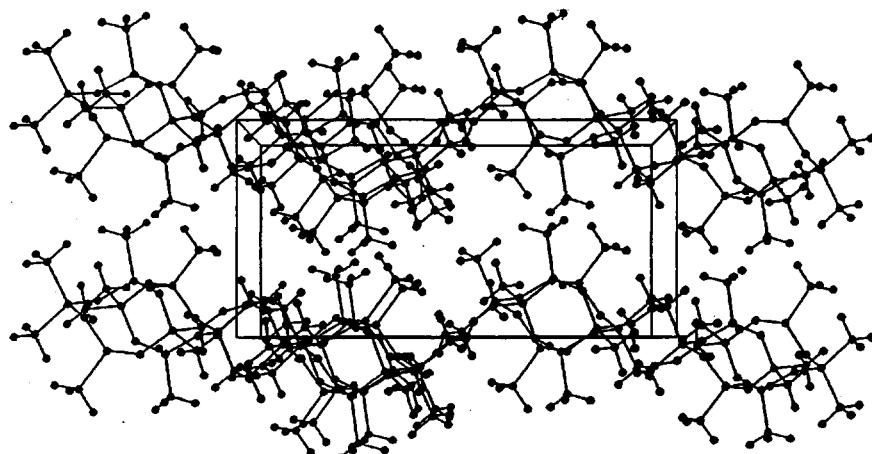


Рис. 9. Модель упаковки симметрически независимых молекул *транс*-стереорегулярного МЦТС в ячейке $P2_1$.

рое улучшение упаковки в базисной плоскости выше $T_{III \rightarrow II}$, проявляющееся в уменьшении полуширины рефлексов ($h\bar{k}0$) в области $2\theta > 12^\circ$.

Для уточнения структурных характеристик упорядоченных фаз, а также для оценки вращательной и трансляционной мобильности макромолекул *транс*-стереорегулярного МЦТС в различных фазовых состояниях проведено моделирование кристаллической и мезоморфных ячеек *транс*-стереорегулярного МЦТС с использованием метода атом-атомных потенциалов и экспериментальных результатов РСА.

Как отмечено ранее (табл. 3, 4), параметры элементарной ячейки, реализуемой в низкотемпературной мезофазе II не могут быть однозначно определены из данных РСА. Также из-за малого числа наблюдаемых рефлексов невозможно выявить систематические погасания, т.е. точно установить пространственные группы элементарных ячеек. Поэтому моделирование проводили в предположении пространственных групп, не противоречащих данным РСА по симметрии и числу полимерных звеньев на элементарную ячейку Z. Согласно методу симметрии потенциальных функций [8], в ромбической сингонии присутствует лишь одна такая пространственная группа $P2_12_12_1$. Кроме того, были рассмотрены две псевдоортогональные упаковки в моноклинных пространственных группах с углом моноклинности, равным 90° , и симметрией цепи 2_1 . Варианты для параметров элементарных ячеек ПП-2 (табл. 3) и ОР-2 (табл. 4) были исключены из-за очень высоких значений, полученных для потенциальной энергии кристалла E_{cryst} .

Для указанных трех пространственных групп было предпринято сканирование энергии упаковки U по углу вращения молекулы вокруг своей оси ϕ при фиксированном положении цепи в начале координат предполагаемых элементарных

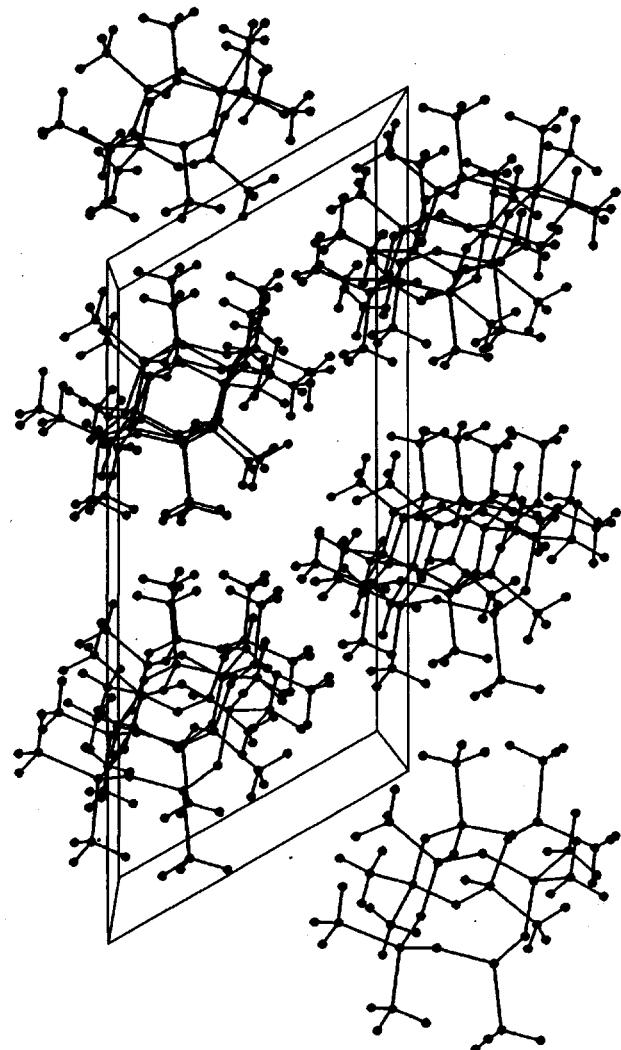


Рис. 10. Модель упаковки симметрически независимых молекул *транс*-стереорегулярного МЦТС с антипараллельной ориентацией в ячейке P_1 .

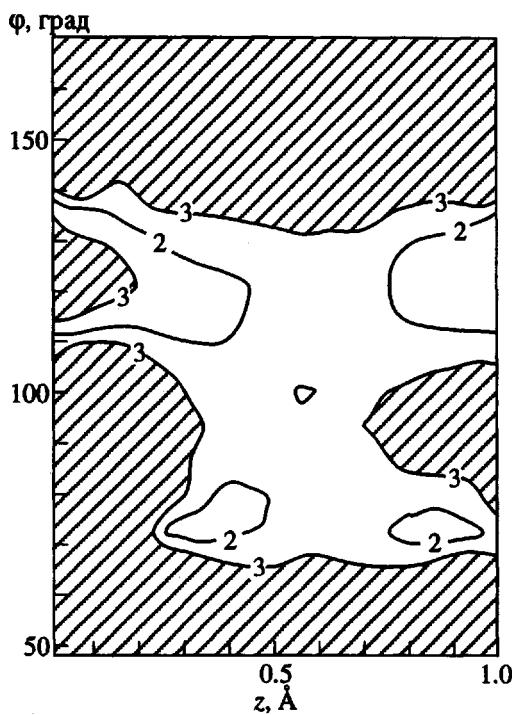


Рис. 11. Двухпараметровая зависимость E_{cryst} от угла вращения молекулы вокруг своей оси ϕ и смещению вдоль оси z для упаковки симметрически независимых цепей *транс*-стереорегулярного МЦТС в ячейке $P2_1$. Заштрихованная область и диапазон значений для $\phi < 50^\circ$ соответствуют запрещенным значениям энергии.

ячеек ПП-1 (табл. 3) и ОР-1 (табл. 4), а затем оптимизация U по конформационным параметрам спирали, координатам ячейки x и y и углу ϕ . Расчеты были проведены для симметрически зависимых и симметрически независимых молекул.

С энергетической точки зрения наиболее вероятной моделью кристаллической фазы и мезофазы II является упаковка параллельных симметрически независимых цепей в ячейке $P2_1$ (рис. 9) с параметрами, приведенными для ОР-1 (табл. 4) и ПП-1 (табл. 3).

Расчет модели плоской гексагональной упаковки, установленной для мезофазы I, проводили как для симметрически зависимых молекул в рамках пространственной группы P_1 с параметром гексагональной ячейки $a = 9.88 \text{ \AA}$, так и для симметрически независимых молекул с параметрами $a = 9.88 \text{ \AA}$, $b = 19.76 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 2$. В данном случае наиболее энергетически выгодной

оказалась ячейка P_1 с симметрически независимыми молекулами антипараллельной ориентации (рис. 10).

Для моделей упаковки макромолекул в кристалле (фазе III) и мезофазах II и I было проведено сканирование потенциальной энергии кристалла E_{cryst} по повороту молекулы вокруг своей оси $\Delta\phi$ и смещению вдоль оси z , Δz . Результаты этого расчета показали, что выше температуры перехода фаза III \rightarrow мезофаза II молекулы обретают возможность смещаться относительно друг друга и поворачиваться как целое вокруг своей оси (рис. 11). При переходе мезофаза II \rightarrow мезофаза I вероятные значения $\Delta\phi$ и Δz существенно увеличиваются. Таким образом, вся совокупность результатов, полученных методами молекулярной механики для *транс*-стереорегулярного МЦТС свидетельствует о том, что реализация термотропных структурных переходов в МЦТС происходит по схеме, представленной на рис. 8.

Авторы выражают благодарность А.И. Перчину за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Макарова Н.Н., Петрова И.М., Жданов А.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 619.
- Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Petrova I.M., Zhdanov A.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. № 3. P. 427.
- Макарова Н.Н., Петрова И.М., Годовский Ю.К., Жданов А.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 269. № 8. С. 1368.
- Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
- Лаврухин Б.Д., Макарова Н.Н., Петрова И.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 1458.
- Pertsin A.I., Kitaigorodsky A.I. The Atom-atom Potential Method. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1987.
- Перчин А.И., Нуғманов О.К. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2147.
- Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. М.: МГУ, 1986.
- Kolpak F.J., Blackwell J.P. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 273.
- Тимофеева Т.В., Дубчак И.А., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 5. С. 674.
- Allinger N.L., Yah Y.H., Lii J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 11. P. 3551.
- Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.

Interplay between the Molecular Structure and the Formation of Thermotropic Mesomorphic Phases in *trans* Microtactic Poly[oxy(hexamethylcyclotetrasiloxane-2,6-diyl)]s

E. V. Matukhina*, E. E. Boda*, T. V. Timofeeva**, Yu. K. Godovskii***,
N. N. Makarova**, I. M. Petrova**, and B. D. Lavrukhin^{†**}

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

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

***State Research Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—*trans*-Microtactic poly[oxy(hexamethylcyclotetrasiloxane-2,6-diyl)]s of different stereoregularity of the main chain ($\mu = \text{trans}/\text{cis} \geq 58/32$) were studied using DSC and X-ray diffraction. Increasing μ led to an increase in crystallinity, a slight increase in phase transition temperatures, and had almost no effect on the temperature-mediated evolution of the phase states of the polymer. The polymers with $\mu \geq 68/32$ were shown to be mesomorphic compounds; structural characteristics of the two mesomorphic modifications were determined. By using molecular mechanics it was demonstrated that the 2_1 conformation is the only one feasible for the molecules of *trans* stereoregular polymer. Interplay between the hierarchy of energy states of the *trans* isomeric macromolecule and the thermotropic hierarchy of the phases of the corresponding polymer was discussed. Resting on the energy criteria of the molecular mechanics and the data of X-ray diffraction, a scheme of two-level conformational disordering was suggested. It was demonstrated that the existence of mesomorphic state in polymers with $\mu \geq 68/32$ is associated with a certain conformational order retained in the *trans* sequences at temperatures above the melting temperature of the crystalline phase. The most probable models for the structure of mesomorphic modifications were selected by minimization of the potential energy of the systems. It was found that an increase in the symmetry of planar unit cell in the basis plane during the polymesomorphic transition is due to the growth of the area per macromolecule in the 2_1 conformation in the ordered plane rather than to the conformational changes in the macromolecules.

[†] Deceased.