

УДК 541.64:539.2:547.1'128

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОТРОПНЫХ МЕЗОФАЗ В ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРАХ С ГЕКСААЛКИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ¹

© 1997 г. Н. Н. Макарова*, И. М. Петрова*, Е. В. Матухина**,
Ю. К. Годовский***, Б. Д. Лаврухин*

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

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

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

Поступила в редакцию 13.03.97 г.
Принята в печать 10.04.97 г.

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации 2,6-диокси-2,4,4,6,8,8-гексаалкилциклотетрасилоксанов с α , ω -дихлорполидиалкилсилоксанами синтезированы сополимеры с алкильными заместителями у атомов кремния (Me , Et) с различной длиной диалкилсилоксановой связки m . Большинство транс-тактических сополимеров с метильными заместителями ($m = 1, 3, 4$) – аморфные соединения; исключение составляет кристаллизующийся сополимер с $m = 2$. Мезоморфное состояние обнаружено у некристаллизующихся атактических сополимеров с этильными заместителями, содержащих не более двух диэтилсилоксановых звеньев ($m = 1, 2$); при увеличении m до 3 способность к упорядочению подавляется. Методом РСА проведено сравнительное исследование структурных характеристик мезофазы сополимеров и гексаалкилциклотетрасилоксановых гомополимеров в широком диапазоне температур. Для гомо- и сополимеров установлена идентичность типов упорядоченности в мезофазе, определены параметры псевдогексагональной упаковки.

Ранее установлены общие закономерности в возникновении мезоморфных свойств для ряда полиорганосилоксанов (ПОС), не содержащих мезогенных групп: линейных полидиалкилсилоксанов (ПДАС) [1–6] и циклонейных атактических гексаалкилциклотетрасилоксанов (АЦТС) [7, 8]. Вне зависимости от строения основной цепи возникновение мезоморфного состояния в этих полимерах наблюдается только при достаточной длине симметричных алкильных заместителей ($R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n \geq 2$). Следствием минимального увеличения жесткости цепи при переходе от линейных ПОС к атактическим полигексаорганоциклотетрасилоксанам является увеличение сегмента Куна [9] и существенное повышение термостабильности мезофазы для АЦТС с $n \geq 2$ [7, 8].

Атактический метилзамещенный АЦТС, как и его линейный аналог ПДМС не обладает мезоморфными свойствами [7, 8, 10]. Дальнейшее повышение жесткости цепи ПОС путем увеличения доли транс-звеньев в макромолекулах АЦТС приводит к качественным изменениям – возникновению мезоморфных свойств у метилзамещенного АЦТС [10–12].

С целью расширения представлений о проявлении мезоморфных свойств в полимерах с тетрасилоксановыми циклами в основной цепи нами синтезированы и исследованы сополимеры на основе АЦТС с алкильными заместителями в цикле и различной длиной диалкилсилоксановой связки (АЦТСС). Для установления типа упорядоченности в мезофазе АЦТС и АЦТСС – гомо- и сополимеров с алифатическим обрамлением – в настоящей работе проведено сравнительное исследование их структурных характеристик в широком температурном диапазоне.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32497) и фонда INTAS (грант 93-753). Исследования методом РСА выполнены в рамках программы “Университеты России”.

Таблица 1. Характеристики гомо- и сополимерных поли[окси(гексаалкилциклотрасилоксан-2,6-диил)]ов

Полимер	<i>R</i>	<i>m</i>	[η] (толуол, 25°C), дL/g	Выход, %	Соотношение транс : цис-звеньев в полимере	Химические сдвиги ^{29}Si $\delta_{\text{м.д}} (J_{\text{отн}})^*$		
						D _ц	D _л	T
МЦТС	CH ₃	0	0.17	80	88 : 12	-19.27	-	65.74 (0.11)
						-19.31	-	-65.53 (0.78)
						-	-	-65.77 (0.10)
МЦТСС-1	CH ₃	1	0.15	81	93 : 7	-19.51 (0.83)	-21.15 (0.03)	-65.12 (0.85)
						-19.58 (0.17)	-21.23 (0.26)	-65.30 (0.15)
						-	-21.33 (0.70)	-
МЦТСС-2	CH ₃	2	0.16	75	95 : 5	-19.64	-21.56	-65.30
МЦТСС-3	CH ₃	3	0.13	70	95 : 5	-19.67	-21.64	-65.39
ЭЦТС	C ₂ H ₅	0	0.26	-	70 : 30	-	-	-66.61
						-19.66	-	-66.65
						-19.65	-	-66.97
						-	-	-66.99
ЭЦТСС-1	C ₂ H ₅	1	0.08	75	70 : 30	-20.20 (0.65)	-21.92 (0.10)	-66.63 (0.70)
						-20.23 (0.35)	-21.95 (0.40)	-66.89 (0.30)
						-	-21.99 (0.50)	-
ЭЦТСС-2	C ₂ H ₅	2	0.09	80	70 : 30	-20.16	-22.07	-66.75 (0.70)
						-	-	-67.01 (0.30)
ЭЦТСС-3	C ₂ H ₅	3	0.09	47	70 : 30	-20.28	-22.23 (0.33)	-66.91 (0.70)
						-	-22.37 (0.67)	-67.17 (0.30)
ПЦТС	C ₃ H ₇	0	0.23	60	70 : 30	-21.86 (0.85)	-	-68.14 (0.15)
						-21.98 (0.15)	-	-68.33 (0.85)

* D_ц и D_л – хим. сдвиги для групп R₂SiO, входящих в циклы и в линейные фрагменты соответственно; T – хим. сдвиги для групп RSiO_{1.5}.

Таблица 2. Физико-химические константы α,ω -дихлорди-*n*-алкилсилоксанов формулы $\text{Cl}-[\text{Si}-\text{O}]_x-\text{Si}-\text{Cl}$

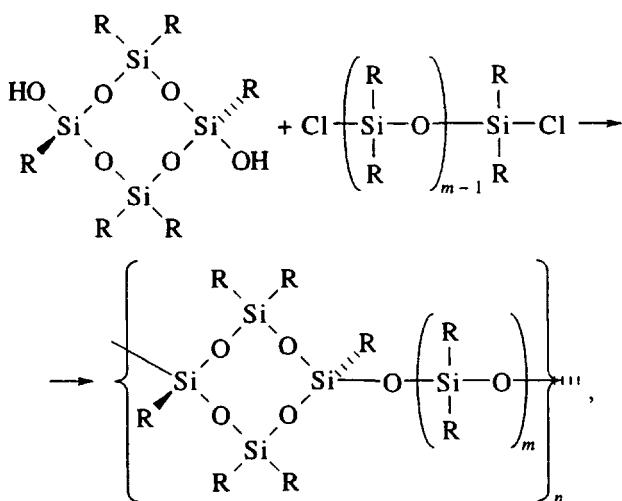
R	x	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/p, \text{Па}$	n_D^{20}	Хим. сдвиги ^{29}Si , м. д.
C_2H_5	1	$215-217/10^5$	1.4370	8.40
C_2H_5	2	$139-141/700-900$	1.4375	5.57 -17.20
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	1	$100-102/133$	1.4420	5.87
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	2	$164-166/133$	1.4412	2.92 19.32

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез циклических органосилоксановых сополимеров

Метод синтеза и физико-химические константы гомополимерных АЦТС – полигокси(гексаалкилциклотетрасилоксан-2,6-диил)ов – приведены в работе [7].

Сополимеры АЦТС синтезировали взаимодействием 2,6-диоксигексаалкилциклотетрасилоксанов с α,ω -дихлордиалкилсилоксантами в присутствии акцепторов HCl в различных растворителях по схеме



где $m = 1, 2, 3$. Введенные краткие обозначения и характеристики исследованных гомо- ($m = 0$) и сополимеров представлены в табл. 1.

α,ω -Дихлордиалкилсилоксаны получали реакцией частичного гидролиза диэтил- и ди-*n*-пропилдихлорсиланов. Физико-химические константы

α,ω -дихлордиалкилсилоксанов приведены в табл. 2.

Циклические метилсилоксовые сополимеры (МЦТС) с числом диметилсилоксанных звеньев $m = 1-3$ синтезировали из *транс*-2,6-диоксигексаэтилциклотетрасилоксана с чистотой 95–96%.

Этилсилоксовые сополимеры циклического строения (ЭЦТС) с числом диэтилсилоксанных звеньев $m = 1-3$ получали из 2,6-диоксигексаэтилциклотетрасилоксана с соотношением *транс*- и *цис*-изомеров, равным 70 : 30.

Циклические гексапропилциклотетрасилоксовые сополимеры с ди-*n*-пропилсилоксанными звеньями в данных условиях реакции не образуются; по результатам ГЖХ исходные соединения вступают в реакцию полностью, но условия реакции (температура и концентрация растворителя) не обеспечивают достаточного роста цепи.

Продукты реакции гетерофункциональной конденсации растворяли в бензole, многократно промывали водой, высаживали метиловым спиртом, сушили в вакууме до постоянной массы. Все синтезированные сополимеры полностью растворимы в обычных органических растворителях. Структура сополимеров МЦТС и ЭЦТС подтверждена данными элементного анализа, спектрами ПМР и ЯМР ^{29}Si , хим. сдвиги которых приведены в табл. 1.

Спектры ЯМР ^{29}Si записывали для растворов $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$ на спектрометре "Bruker WP 200 sγ". Рабочая частота для ядер ^{29}Si 39.76 МГц. Спектры ЯМР ^{29}Si имеют две основные группы сигналов D_u и D_n (R_2SiO) при $\delta_1 = -19 \dots -22$ м. д. и $T(\text{RSiO}_{1.5})$ при $\delta_2 = -65 \dots -67$ м. д. (табл. 1).

В спектрах ЯМР ^{29}Si синтезированных альтернативных МЦТС сополимеров в области, являющейся характеристической для алкилсилесквиоксановых групп имеется преимущественно только один сигнал (до 90–95%), что может служить основанием для утверждения, что все МЦТС являются *транс*-тактическими сополимерами.

В случае ЭЦТС для этилсилесквиоксановых групп в области $\delta_2 = -66$ м. д. спектров ЯМР ^{29}Si наблюдается дублетное расщепление с соотношением интенсивностей приблизительно 4 : 1, что находится в хорошем согласии с изомерным составом исходного 2,6-диоксигексаэтилциклотетрасилоксана.

Аппаратура и методика измерений

ДСК-измерения проводили на калориметре "Perkin-Elmer DSC-7" по обычной методике.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, монохроматор – изогнутый монокристалл

кварца), снабженном низко- и высокотемпературными приставками с автоматическим регулированием температуры (точность $\pm 1^\circ$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

МЦТС и сополимеры на основе МЦТС

Атактический МЦТС является аморфным полимером [7, 8]. Возникновение у макромолекул МЦТС способности к упорядочению наблюдается только при обогащении их цепей *транс*-звеньями (до $\mu = \text{транс}/\text{цис} = 68/32^2$) [10, 12]. Совершенно очевидно, что введение гибкой немезогенной диметилсилоxановой связки в атактический МЦТС не должно приводить к образованию упорядоченных структур. Поэтому, были синтезированы только *транс*-обогащенные МЦТСС.

На рис. 1 представлены кривые ДСК синтезированных сополимеров. Согласно данным ДСК и РСА, МЦТСС-1 и МЦТСС-3 не проявляют способности к упорядочению. МЦТСС-2 кристаллизуется и выше $T_{\text{пл}} = +5^\circ\text{C}$ переходит в изотропный расплав.

Дифрактограммы МЦТСС-1 и МЦТСС-3 при $-130 \dots +40^\circ\text{C}$ и МЦТСС-2 выше $+25^\circ\text{C}$ качественно идентичны дифрактограмме гомополимерного атактического МЦТС, они содержат два аморфных гало: первое интенсивное в угловой области $2\theta = 9-12^\circ$ ($1/2\Delta = 1.2^\circ$) с максимумом при $2\theta_1$, и второе слабое размытое в области $2\theta = 16-25^\circ$. Как известно [13], значение $2\theta_1$ характеризует для ПОС среднее межмолекулярное расстояние в аморфной компоненте или изотропном расплаве.

При введении и увеличении длины гибкой диметилсилоxановой связки (рост значений m) отмечается смещение углового положения максимума первого аморфного гало ($2\theta_1$) в область больших углов и понижение значения температуры стеклования T_c МЦТСС, которая при $m = 3$ приближается к T_c линейного аналога – ПДМС (табл. 3), т.е. при увеличении m понижение жесткости полимерной цепи сопровождается уменьшением средних межмолекулярных расстояний.

ЭЦТС, ПЦТС и сополимеры на основе ЭЦТС

Дифрактограммы ЭЦТС, ПЦТС, ЭЦТСС-1 и ЭЦТСС-2 при -70°C содержат один интенсивный рефлекс ($1/2\Delta = 0.2^\circ$), угловое положение которого ($2\theta_m$) зависит от типа соединения (рис. 2). В этой же области углов рассеяния расположено аморфное гало I ($1/2\Delta = 2.2^\circ$) с максимумом при $2\theta_1$, относительная интенсивность которого возрастает

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

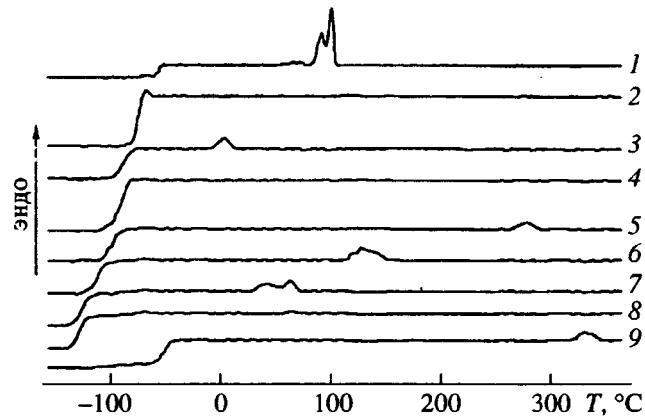


Рис. 1. ДСК-кривые МЦТС (1), МЦТСС-1 (2), МЦТСС-2 (3), МЦТСС-3 (4), ЭЦТС (5), ЭЦТСС-1 (6), ЭЦТСС-2 (7), ЭЦТСС-3 (8) и ПЦТС (9).

при увеличении длины гибкой связки m . Очень слабое аморфное гало III наблюдается при $2\theta_{\text{III}} = 15^\circ-25^\circ$; при увеличении длины алифатического заместителя (рост n) отмечается повышение его относительной интенсивности. Только присутствие аморфного гало II малой интенсивности, но с четко выраженным максимумом при $2\theta_{\text{II}} = 14.8^\circ-15.3^\circ$ ($1/2\Delta = 1.2^\circ$), существенно отличает дифрактограммы гомополимеров ЭЦТС и ПЦТС от дифрактограмм сополимеров ЭЦТСС-1 и ЭЦТСС-2 (рис. 2). При понижении температуры до -130°C качественный характер картин рассеяния не меняется. С ростом температуры на дифрактограммах гомополимеров отмечается постепенное размытие и исчезновение аморфного гало при $2\theta_{\text{II}}$; начало этого эффекта фиксируется при $+80^\circ\text{C}$ для ЭЦТС и при -60°C для ПЦТС. Изотропизация соединений происходит в широкой температурной области (табл. 3), при этом наблюдается постепенное уменьшение относительной интенсивности рефлекса при $2\theta_m$ с одновременным ростом доли аморфного рассеяния в области локализации аморфного гало I (рис. 2).

Дифрактограммы ЭЦТСС-3 при $T = -20 \dots +30^\circ\text{C}$ содержат только два аморфных гало: симметричное и интенсивное при $2\theta_1$ ($1/2\Delta = 1.8^\circ$), и размытое, слабое при $2\theta_{\text{III}}$. При охлаждении ниже -30°C на дифрактограммах проявляется аморфное гало II. Дальнейшее понижение температуры не изменяет картину рассеяния.

Из приведенных выше данных следует, что ЭЦТСС-1 и ЭЦТСС-2, как и гомополимеры ЭЦТС и ПЦТС, ниже температуры изотропизации T_i находятся в мезоморфном состоянии, переходя ниже T_c в мезоморфное стекло. Увеличение длины гибкой связки m приводит к понижению

Таблица 3. Температуры тепловых переходов и структурные характеристики полигексаалкилциклотрасилоксан-2,6-диилов, их линейных аналогов и сополимеров на их основе

Соединение	$\Sigma \Delta V_i$, \AA^3	Область стеклования						Область изотропизации мезофазы					
		T_c , $^\circ\text{C}$		PCA при $T = T_c - 10^\circ$				T_a , $^\circ\text{C}$		PCA при $T = T_a - 10^\circ$			
				аморфное стекло	мезоморфное стекло					r , \AA	$d_{100} \rightarrow a$, \AA	r , $\text{\AA} \leftarrow k$	
		DSC	PCA	$2\theta_I$, град	$d_{100} \rightarrow a$, \AA	расчет при $k = 0.68$	эксперимент	DSC	PCA				
ПДМС	72.1	-123	-	12.0	-	-	-			ИР			
МЦТС	250.1	-55	-	10.73***	7.23 → 8.34****	6.09	-	87	91	8.39 → 9.68	6.08* → 0.51**		
МЦТСС-1	322.2	-71	-	11.00	-	-	-			ИР			
МЦТСС-2	394.3	-88	-	11.25	-	-	-			ИР			
МЦТСС-3	466.4	-90	-	11.30	-	-	-			ИР			
ПДЭС	106.5	-139	-		K			36	39	8.10 → 9.35	2.36–2.44 → 0.56–0.59		
ЭЦТС	353.3	-110	-100	-	8.38 → 9.67	6.41	5.97	275	280	9.54 → 11.09	5.60** ← 0.60*	5.97* → 0.55**	
ЭЦТСС-1	459.3	-112	-110	-	8.36 → 9.65	8.37	-	115	130	8.93 → 10.31	8.37* → 0.60**		
ЭЦТСС-2	566.3	-125	-125	-	8.18 → 9.44	10.78	-	30–70	80	8.69 → 10.03	10.78* → 0.60**		
ЭЦТСС-3	672.3	-129	-120	10.52	-	12.14	-			ИР			
ПДПС	140.5	-110	-		K			155	160	10.15 → 11.71	2.45 → 0.48		
ПЦТС	455.9	-55	-40	-	9.80 → 11.31	6.42	5.80	325	340	10.78 → 12.44	5.60** ← 0.60*	5.80* → 0.56**	

Примечание. Для ПДМС, МЦТСС-1, МЦТСС-2, МЦТСС-3 и ЭЦТСС-3 мезоморфного состояния нет; ИР – изотропный расплав. ПДЭС, ПДПС – мезоморфные кристаллизующиеся соединения; К – кристаллическая фаза. Значения параметров для области стеклования и области изотропизации мезофазы взяты из работ [4] и [5] для ПДЭС и ПДПС соответственно.

* Предполагаемая величина.

** Рассчитано исходя из предполагаемой величины.

*** Для атактического аморфного МЦТС.

**** Для закаленной мезофазы кристаллизующегося транс-тактического МЦТС.

термостабильности мезофазы (табл. 3), а в случае $m = 3$ (ЭЦТСС-3) – к подавлению способности сополимера к переходу в мезофазу.

На рис. 3 представлены температурные зависимости значений межплоскостных расстояний d_m , рассчитанные из угловых положений пика мезофазы $2\theta_m$ при различных температурах для исследованных мезоморфных гомо- и сополимеров. Существенные значения градиентов зависимостей $d_m - T$ для всех соединений свидетельствуют о межмолекулярном характере рефлекса мезофазы. Положение изломов на зависимостях $d_m - T$ в области $T < -90^\circ\text{C}$ соотносится с температурами стеклования соответствующих соединений, установленным и методом ДСК (табл. 3). Перегибы на тех же зависимостях для гомополимеров в области $T' > T_c$ не сопровождаются тепловыми эффектами на кривых ДСК.

Формирование мезофазы в АЦТС и сополимерных АЦТСС на их основе

В работах [10, 12] показано, что для макромолекул *транс*-микротактического МЦТС в кристаллическом и мезоморфном состоянии характерна конформация 2_1 , причем значение средних внутримолекулярных расстояний между ближайшими циклическими фрагментами ℓ' может только незначительно ($\pm 0.15 \text{ \AA}$) отклоняться от 6.15 \AA .

Установленные для АЦТС и АЦТСС тенденции к уменьшению значений d_m при введении и увеличении длины гибкой связки m и росту величины d_m при увеличении длины бокового обрамления n свидетельствуют в пользу выбора колумнарного типа упорядоченности с псевдогексагональной упаковкой макромолекул в мезофазе. Исходя из этого наиболее вероятного для АЦТС и АЦТСС типа упаковки проведем оценку значений ℓ' , для макромолекул рассматриваемых соединений, используя данные РСА (табл. 3). Известно [14], что ниже T_c коэффициент упаковки аморфных полимеров $k = 0.67 - 0.68$. Следует ожидать, что в мезоморфном стекле значение k должно быть по крайней мере не ниже этого значения. Тогда, если сумма инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов атомов, входящих в звено полимера – $\sum \Delta V_i$, а площадь элементарной ячейки ниже $T_c - S = \sqrt{4/3} \times (d_{100})^2$ (d_{100} – межплоскостное расстояние, соответствующее рефлексу мезофазы, ниже T_c), значение $\ell'_{\max} = \sum \Delta V_i / kS$. Рассчитанные величины³ ℓ'_{\max} (табл. 3) хорошо коррелируют

³ Наиболее вероятно, что для мезофазы величина $k \geq 0.68$, поэтому $\ell' \leq \ell'_{\max}$.

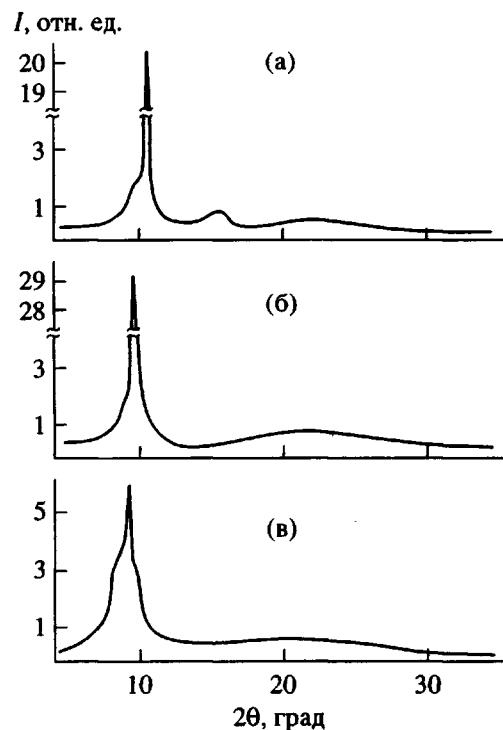


Рис. 2. Дифрактограммы ЭЦТС при 20 (а), 100 (б) и 275°C (в).

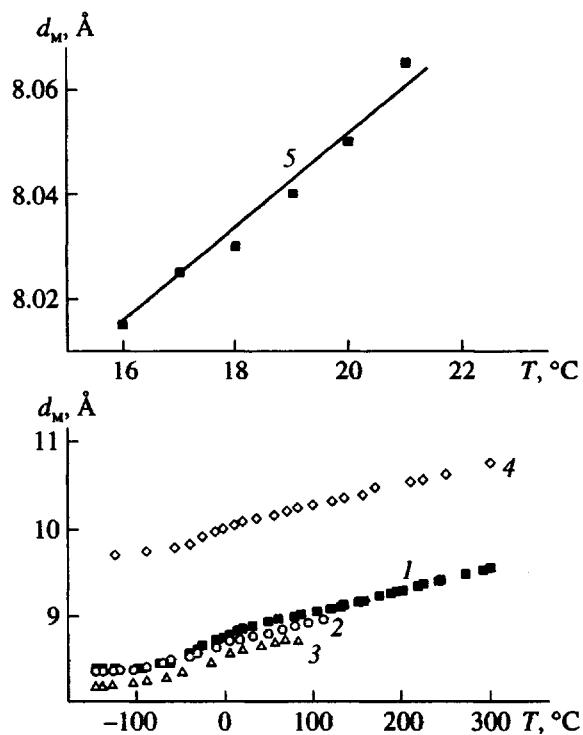


Рис. 3. Температурные зависимости межплоскостного расстояния d_m , соответствующего рефлексу мезофазы ЭЦТС (1), ЭЦТСС-1 (2), ЭЦТСС-2 (3), ПЦТС (4) и ПДЭС (5).

с указанным выше значением l' , полученным для макромолекул *транс*-стереорегулярного МЦТС [10]. Этот результат позволяет сделать следующие предположения. Во-первых, отмеченные выше для макромолекул МЦТС конформационные особенности должны быть характерны и для АЦТС с этильным и *n*-пропильным боковым обрамлением. Во-вторых, формирование мезофазы в ЭЦТС и ПЦТС, как и в случае МЦТС [10], должно в основном осуществляться большими последовательностями *транс*-звеньев⁴.

Последний вывод не может быть столь однозначно применен к сополимерам, так как полученные для них значения l' могут быть реализованы и *цис*-тактическими участками цепей, если $k = 0.70$ и 0.68 для ЭЦТСС-1 и ЭЦТСС-2 соответственно. Однако существование в мезофазе ЭЦТСС-1 и ЭЦТСС-2 больших блоков *транс*-или *цис*-изомеров без преобладающей доли одного из них вряд ли возможно из-за значительных различий в характере внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Наиболее вероятно, что в случае ЭЦТСС-1 и ЭЦТСС-2 преимущественное участие в образовании мезофазы принимают также большие последовательности *транс*-изомеров, которые могут обеспечить большее межмолекулярное перекрытие.

В пользу преимущественно *транс*-тактического строения макромолекул АЦТС в мезофазе свидетельствует и экспериментальный факт присутствия на их дифрактограмме аморфного гало II, угловое положение которого соответствует периодичности⁵ $d_{II} = 5.80\text{--}6.04 \text{ \AA}$. Внутримолекулярный характер рассеяния в области $2\theta_{II}$ подтверждается малым значением углового коэффициента зависимости $d_{II}-T$. Учитывая химическое строение звеньев гомополимеров и отсутствие дальнего порядка вдоль оси цепей L , можно полагать, что появление аморфного гало II является следствием существенной флуктуации электронной плотности в направлении L , реализация которой в полной мере возможна при *транс*-конформации цепи.

Рост относительной интенсивности аморфного гало I, происходящий симбатно увеличению t и наблюдающийся во всей температурной области существования мезофазы и мезоморфного стекла, может быть объяснен как дополнитель-

⁴ Единичные звенья с *цис*-тактичностью могут присутствовать как в мезоморфной, так и аморфной компонентах в качестве нарушений, изгибов основной *транс*-тактической цепи.

⁵ Экспериментально полученные величины d_{II} сопоставимы с рассчитанными значениями l' (табл. 3), поскольку с позиции рассмотрения мезофазы как промежуточного состояния между кристаллом и аморфной фазой незначительное увеличение k вблизи T_c для мезоморфного стекла по сравнению с аморфным вполне возможно.

ным вкладом в интегральную интенсивность аморфного гало I интерференционных эффектов межмолекулярного характера от неупорядоченных гибких связей, так и смещением углового положения максимума аморфного гало II ($2\theta_{II}$) в область $2\theta_I$. Уменьшение значения $2\theta_{II}$ при увеличении t соответствует рассчитанным величинам l' для сополимеров (табл. 3).

Сравним обсуждаемые результаты РСА с полученными ранее [15] для дискотической мезофазы 1,3-диокситетраалкилдисилоксанов (ДОТАС) с этильными и *n*-пропильными боковыми заместителями. Для псевдогексагональной упаковки ассоциатов ДОТАС на дифрактограммах зафиксировано три рефлекса типа hko . Близость химической структуры и типа упорядоченности циклических фрагментов ДОТАС, АЦТС и АЦТСС показывает, что резкое понижение интенсивности рефлексов 110 и 200 для АЦТС и АЦТСС связано не только с температурным фактором. Согласно работе [16], наличие лишь одного (первого) экваториального рефлекса на дифрактограммах с гексагональной упаковкой возможно при определенной анизодиаметрии проекций макромолекул на базисную плоскость (0.3–0.4) и их статистическом вращении. Для АЦТС и АЦТСС такое значение анизодиаметрии сечения макромолекул возможно при *транс*-изомерии основной цепи.

Сопоставление значений температур изотропизации ЭЦТС и ПЦТС и их линейных аналогов, ПДЭС и ПДПС ($T_i = 57$ и 206°C соответственно [1–3]) также показывает, что межмолекулярные перекрытия на уровне только бокового обрамления не могут обеспечить столь высокую термостабильность мезофазы АЦТС. В то же время перекрытия силоксановых остатков невозможны из-за стерических особенностей основной цепи, определенных значений высоты замещенной диортогруппы и толщины тетрасилоксанового цикла. Поэтому, и этот сравнительный анализ свидетельствует о необходимости анизодиаметрии сечения макромолекул АЦТС, которая обеспечивает как заторможенность вращения, так и более плотную упаковку молекул [14].

Введение одной гибкой связки (ЭЦТСС-1) еще не может обеспечить дополнительного межмолекулярного перекрывания на уровне силоксановых остатков, что экспериментально подтверждается близостью значений d_m для мезофазы ЭЦТСС-1 и ЭЦТС вблизи T_c (рис. 3), однако может существенно дестабилизировать конформационные изомеры, обеспечивающие внутримолекулярную корреляцию между циклическими фрагментами [10], что и является причиной существенного понижения T_i .

При наличии двух гибких связок (ЭЦТСС-2) межциклическое расстояние настолько велико, что

обеспечивает условия для значительного перекрытия силоксановых цепей соседних молекул, о чем свидетельствует уменьшение параметра d_m для ЭЦТСС-2 по сравнению с ЭЦТС и ЭЦТСС-1 (рис. 3). Причем именно наличие межмолекулярного перекрытия может стабилизировать как внутримолекулярную корреляцию циклических фрагментов, так и межмолекулярный порядок (псевдогексагональную упаковку) в мезофазе.

Введение трех гибких развязок (ЭЦТСС-3) полностью подавляет способность сополимера к дальней межмолекулярной упорядоченности из-за потери способности к внутримолекулярному упорядочению. Однако достаточная длина гибкой развязки и существенные межмолекулярные перекрытия создают возможность для возникновения ближней упорядоченности между циклическими фрагментами как на внутри-, так и на межмолекулярном уровне. Этот вывод основан на появлении на дифрактограммах ЭЦТСС-3 при низких температурах аморфного рассеяния в угловой области, близкой к значению $2\theta_{II}$ для ЭЦТС. Другими словами для ЭЦТСС-3 прослеживается тенденция к ближнему упорядочению по типу нематической дискофазы N_D [17].

Итак, стремление к порядку у АЦТС и сополимеров АЦТСС проявляется на двух взаимосвязанных уровнях – внутримолекулярном и межмолекулярном. С одной стороны, циклические фрагменты стремятся к реализации конформации с наименьшими внутримолекулярными расстояниями. С другой стороны, эта конформация обеспечивает такое расположение боковых радикалов, при котором взаимодействие между ними может оказаться достаточно сильным для оказания влияния на внутримолекулярную упорядоченность и стабилизировать определенную поворотную конфигурацию. Причем если у органических полимеров стабилизация изомеров осуществляется только ван-дер-ваальсовым отталкиванием валентно несвязанных атомов или радикалов, то в случае рассматриваемых соединений к этому механизму добавляется фактор, обусловленный особенностю макромолекул АЦТС и АЦТСС: различной природой основной цепи и бокового обрамления. Как и в случае линейных аналогов, боковые радикалы в АЦТС и АЦТСС будут стремиться к созданию органической оболочки для свернутой силоксановой цепи.

Таким образом, недостаток анизодиаметрии циклического фрагмента компенсируется двумя взаимосвязанными факторами – конфигурационными особенностями основной цепи и дефицитностью основной цепи и бокового обрамления. Эти факторы способствуют образованию и стабилизации конфигурационных *транс*-тактических изомеров, большие последовательности которых

можно рассматривать как своеобразные конформационные мезогены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beatty C.L., Karasz F.E. // Bull. Am. Phys. Soc. 1973. V. 18. № 3. P. 461.
2. Papkov V.S., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Litvinov V.M., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
3. Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
4. Tsvankin D.Ya., Papkov V.S., Zhukov V.P., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
5. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. P. 443.
6. Ott G., Turetski A., Moeller M., Oelfin D. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 12. P. 3310.
7. 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.
8. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 1.
9. Мамаева И.И., Макарова Н.Н., Петрова И.М., Твердохлебова И.И., Павлова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1507.
10. Матухина Е.В., Бода Э.Е., Тимофеева Т.В., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Петрова И.М., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1545.
11. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Petrova I.M., Zhdanov A.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. № 3. P. 427.
12. Timofeeva T.V., Boda E.E., Polischuk A.P., Antipin M.Yu., Matukhina E.V., Petrova I.M., Makarova N.N., Struchkov Yu.T. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 248. P. 125.
13. Кузьмин Н.Н., Матухина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 547.
14. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
15. Макарова Н.Н., Кузьмин Н.Н., Годовский Ю.К., Матухина Е.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 2. С. 372.
16. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
17. Destrade C., Tinh N.H., Gasparoux H., Malthete J., Levraud A.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 71. P. 111.

**Formation of Thermotropic Mesophases
in Cyclolinear Organosiloxane Homo-
and Copolymers Bearing Hexaalkylcyclotetrasiloxane Fragments**

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

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

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

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

The copolymers bearing alkyl substituents at silicon atoms (Me, Et) and varying by the length of dialkylsiloxane spacer m were synthesized by heterofunctional polycondensation of 2,6-dioxy-2,4,4,6,8,8-hexaalkylcyclotetrasiloxanes with α, ω -dichloropolysiloxanes. The majority of *trans* tactic copolymers with methyl substituents ($m = 1, 3, 4$) are amorphous compounds, except for a crystallizable copolymer with $m = 2$. The mesomorphic state was discovered for noncrystallizable atactic copolymers with ethyl substituents containing not more than two diethylsiloxane units ($m = 1, 2$); as m increases to 3, the ability to form ordered structures is suppressed. Comparative study of the structural characteristics of the mesophase of the copolymers and hexaalkylcyclotetrasiloxane homopolymers in a wide temperature range was performed by X-ray diffraction analysis. It was established that homo- and copolymers have identical types of ordering in the mesophase, and the parameters of pseudohexagonal packing were determined.