

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 4, с. 581–588

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИОРГАНОКАРБОСИЛОКСАНОВ, СПОСОБНЫХ К САМООРГАНИЗАЦИИ¹

© 1999 г. Т. В. Астапова*, Е. В. Матухина**, П. В. Петровский*, И. В. Благодатских*,
Н. Н. Макарова*, Ю. К. Годовский***

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

** Московский педагогический государственный университет
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 24.12.97 г.
Принята в печать 24.11.98 г.

Реакцией полиприсоединения дигидроорганоциклотетра(гекса,окта)силоксанов к дивинилорганоциклотетра(гекса,окта)силоксанам в присутствии платиновых катализаторов получены циклонейные полиорганокарбосилоксаны. Методами ГПХ и спектроскопии ЯМР ^{29}Si исследовано влияние разных форм коллоидов Pt, полученных восстановлением комплексных соединений Pt, на строение и свойства полимеров. Методами ДСК, РСА и оптической микроскопии определены температуры тепловых переходов. Установлено, что некристаллизующийся полимер с декаэтилциклогексасилоксановыми фрагментами является мезоморфным, образуя гексагональную 2D-структурту колончатого типа.

Ранее мы сообщали о синтезе циклонейных полиорганосилоксанов (ЦЛПС), молекулы которых образуют мезоморфные структуры в отсутствие классических мезогенов в своем составе [1–4]. Эта способность молекул ЦЛПС к самоорганизации проявляется как в блоке, так и в тонких пленках на различных поверхностях жидкой фазы [4]. Возможность реализации мезоморфного состояния в блоке и температурная область существования мезофазы зависят от ряда факторов: структуры элементарного звена (размера цикла, органических заместителей и т.д.), ММ и тактичности цепи [2]. Молекулярная структура ЦЛПС определяет как структурную организацию мезофазы в блоке [5, 6], так и строение пленок Ленгмюра–Блодже. Между последними существует опреде-

ленная связь. Так, ЦЛПС, характеризующиеся в блоке двумерным дальним позиционным порядком (2D-) в мезофазе как правило образуют монослоевые пленки на поверхности воды [7]. Что касается ЦЛПС с одномерным дальним позиционным порядком (1D-) в блоке, то они склонны к формированию мультислоевых пленок Ленгмюра–Блодже [7].

Цель настоящей работы – установление влияния размера циклосилоксанов, соединительных мостиков между ними и разграничение их роли в способности полимеров к самоорганизации в мезоморфные структуры. Для достижения этой цели были синтезированы циклонейные поликарбосилоксаны (ЦЛПКС) (цикlosилоксановые звенья соединены в полимерную цепь этиленовыми мостиками).

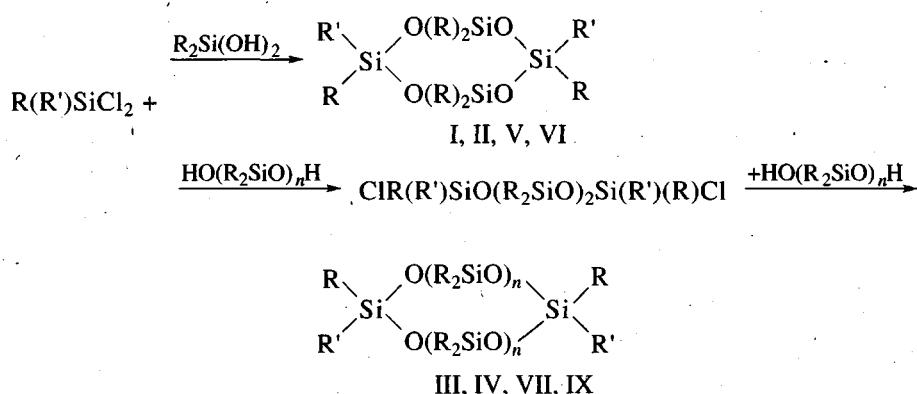
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез циклонейных карбосилоксановых полимеров

Для получения ЦЛПКС мы синтезировали разные дигидро- и дивинилорганоциклотетра(гекса,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32645а) и Фонда поддержки гражданских исследований для стран СНГ. Рентгеновские исследования проведены в рамках программы “Университеты России” (проект 6-294).

окта)силоксаны с метильными и этильными заместителями у атомов кремния по схеме

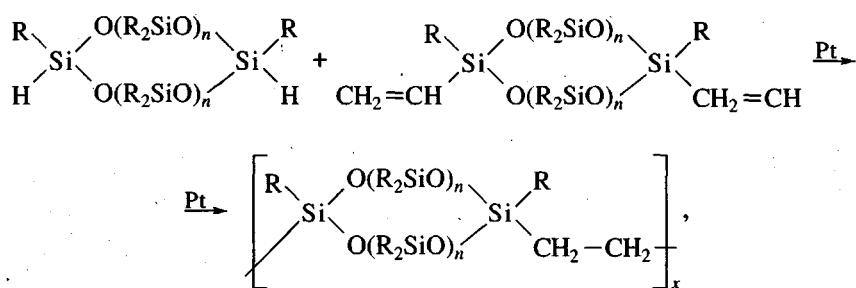


где I: R = CH₃, R' = H; II: R = C₂H₅, R' = H;
 III: R = CH₃, R' = H, n = 2; IV: R = C₂H₅, R' = H, n = 2;
 V: R = CH₃, R' = CH₂=CH-, n = 1; VI: R = C₂H₅,
 R' = CH₂=CH-, n = 1; VII: R = CH₃, R' = CH₂=CH-,
 n = 2; VIII: R = C₂H₅, R' = CH₂=CH-, n = 2; IX: R = CH₃,
 R' = CH₂=CH-, n = 3.

Физико-химические константы выделенных оргоациклотетра(гекса,окта)силоксанов с реакцион-

носпособными дигидро- и дивинильными группами опубликованы ранее [8].

ЦЛПКС синтезировали реакцией полиприсоединения дигидрооргanoциклотетра(гекса)силоксанов с дивинилоргanoциклотетра(гекса,окта)силоксанами в присутствии разных комплексных катализаторов платины (дицикlopентадиенил-платинадихлорид, катализатор Карстеда) и их восстановленных форм по схеме



где $n = 1-3$, $R = CH_3, C_2H_5$.

Реакции полиприсоединения проводили в колбе с мешалкой при стехиометрическом соотношении компонентов. Концентрация катализатора составляла 5×10^{-5} г Pt на 1 моль винилсодержащего компонента. Продукты реакции полиприсоединения растворяли в бензоле и высаживали трехкратным избытком метанола. Выпавший полимер отделяли, сушили в вакууме до постоянной массы. Выход полимера составлял 70–80%. Все синтезированные полимеры полностью растворимы в обычных растворителях.

Приготовление восстановленных форм платиновых катализаторов, желтого и черного колло-

ида, проводили следующим образом. В мерную пробирку помещали 0.01 г дициклогентадиенил-платинадихлорида, 1 мл хлористого метилена и 0.55 мл гексаэтилдигидроциклотетрасилоксана и продували воздух через бесцветный раствор катализатора. Через ~10 мин раствор начинал окрашиваться вначале в желтый, а затем в черный цвет. В зависимости от времени продувания воздухом получали две восстановленные формы катализатора – желтый и черный коллоид. После прекращения продувания воздуха объем доводили хлористым метиленом до метки, при которой концентрация составляла 2.0 г Pt/l.

Аппаратура и методика измерений

ГПХ исследования выполняли на жидкостном хроматографе "Waters" с использованием в качестве детектора дифференциального дифрактометра R401 на линейной колонке "Chrompack Microgel-5 mixed" с $l = 250$ мм, $d = 7.7$ мм; растворитель толуол, скорость подачи 1.0 мл/мин, $T = 20^\circ\text{C}$.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si записывали на спектрометре "Bruker WP-200SY" (растворитель $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$). Рабочая частота для ядер ^1H и $^{29}\text{Si} - 200.13$ и 39.76 МГц соответственно. Спектры ^{29}Si регистрировали с импульсным подавлением протонов, без эффекта Оверхаузера, частота повторений 25–30 с.

ИК-спектры снимали на спектрометре "Specord M-82", при работе использовали приготовленные таблетки с КВг. Температуры тепловых переходов определяли на калориметре "Perkin-Elmer DSC-7" по обычной методике. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение, монохроматор – изогнутый монокристалл кварца), снабженном высокотемпературной приставкой с автоматическим регулированием температуры (точность $\pm 1^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние форм коллоидов платины на молекулярную структуру ЦЛПКС

Ранее сообщено о синтезе ЦЛПКС реакцией полиприсоединения в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако между значениями ММ и вязкости, приведенными в работе [9], наблюдалось явное несоответствие, что, вероятнее всего, связано с отсутствием регулярности строения полученных ЦЛПКС. Нарушения в строении цепей ЦЛПКС, синтезированных в соответствии с указанной методикой, могут являться следствием побочных реакций, возможность протекания которых доказана в работе [10]. Учитывая данные работ [9–11] при получении ЦЛПКС мы уделили особое внимание нахождению оптимальных условий реакции полиприсоединения, в частности подбору катализатора, обеспечивающего образование полимеров строго циклонейного строения.

В качестве катализаторов в реакции полиприсоединения были выбраны дициклопентадиенилплатинадихлорид (ЦПДП) и катализатор Карстеда (комплекс платины с дивинилтетраметилдисилоксаном).

При взаимодействии соединений I–IV с соответствующими дивинилциклотетра(гекса)силоксанами в присутствии ЦПДП или катализатора Карстеда образуются ЦЛПКС с повышенными

значениями M_w/M_n , т.е. полимеры с существенными нарушениями линейности цепей, а в некоторых случаях отмечается образование полимеров сшитой структуры. Как видно из табл. 1, в которой приведены характеристики полученных ЦЛПКС в зависимости от условий проведения реакции полиприсоединения, образование полимеров 1, 4, 7 с широким ММР происходит как при 25, так и при 130°C . При получении полимеров 1, 4, 7 мы наблюдали в начале реакции рост значений M_w и M_n , но затем величина M_w резко возрастает при практически неизменном M_n , что свидетельствует о процессе ветвления полимерной цепи.

Ранее Levis [12] установил, что процесс гидросилирования идет эффективно на комплексах платины, восстановленных до коллоидной формы. Предварительные результаты показали, что реакция полиприсоединения 1,5-дигидрогексаэтилциклотетрасилоксана с 1,5-дивинилгексаэтициклотетрасилоксаном на восстановленном ЦПДП в виде коллоидной платины приводит к уменьшению полидисперсности ЦЛПКС с 8.21 до 3.10. Принимая во внимание обнадеживающие результаты работы [11], нами синтезирован ряд ЦЛПКС в присутствии трех различных форм катализаторов платины, которые вводили в реакционную смесь после предварительного формирования.

Из табл. 1 видно, что формы соединений платины имеют различную катализическую активность. Как правило, желтая коллоидная форма более активна по сравнению с черной, но меньшие значения полидисперсности характерны для полимеров, синтезированных в присутствии черной формы. Следовательно, использование черного коллоида для получения полимеров регулярного строения является оптимальным, хотя из-за низкой катализической активности требуется либо высокая температура реакции, либо высокая реакционная способность исходных соединений, что, например, имеет место для полимера 9.

Для синтезированных ЦЛПКС методом ГПХ были получены кривые ММР. Значения M_w , M_w/M_n , M_z/M_w ЦЛПКС с разным размером циклического фрагмента от циклотетра- до циклооктасилоксана представлены в табл. 1. В качестве примера на рис. 1а приведены кривые молекулярно-массового распределения ЦЛПКС с декаметилциклогексасилоксановыми фрагментами, отличающимися формой катализатора, использованного при их синтезе. Видно, что полимеры 7, 8 характеризуются более широкими кривыми ММР, чем полимер 9. У последнего симметричная форма кривой ММР, хотя значение ММ ниже, чем у полимеров 7 и 8. Кривая / ММР полимера 7, полученного на невосстановленном катализаторе,

Таблица 1. Характеристики ЦЛПКС в зависимости от условий их получения

Поли- мер, №	R	n	Условия реакции			[η] (толуол, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	M_z/M_w
			катали- затор*	температура, °C	время, ч				
1	CH ₃	1	НВФ	70	1	0.31	46.0	—	—
2	CH ₃	1	КЖ	70	1	0.21	—	—	—
3	CH ₃	1	КЧ	70	20	0.12	—	—	—
4**	C ₂ H ₅	1	НВФ	70	10	0.08	—	—	—
5	C ₂ H ₅	1	КЖ	70	20	0.15	49.5	4.34	2.81
6	C ₂ H ₅	1	КЧ	70	47	0.08	26.0	3.10	2.4
7	CH ₃	2	НВФ	25	168	0.80	322.1	10.1	6.27
8	CH ₃	2	КЖ	25	144	1.30	462.2	7.10	5.20
9	CH ₃	2	КЧ	70	50	0.13	29.0	2.08	1.72
10	C ₂ H ₅	2	НВФ	130	9	0.14	50.9	13.7	6.51
11	C ₂ H ₅	2	КЖ	130	10	0.24	67.3	3.30	2.2
12	CH ₃	2-3	НВФ	70	10	0.12	46.9	—	—
13***	CH ₃	2-3	КЖ	70	10	0.14	34.0	—	—
14***	CH ₃	2-3	КЧ	70	10	0.06	21.0	—	—

* НВФ – невосстановленная форма дициклопентадиенилплатинадихлорида (ЦПДП), КЖ – желтый коллоид ЦПДП, КЧ – черный коллоид ЦПДП.

** После 10 ч переходит в пространственноненапитанный полимер.

*** Полимеры являются ЦЛПКС-сополимерами с регулярным чередованием декаметилциклогексасилоксанового и тетрадекаметилциклооктасилоксанового фрагментов.

и кривая 2 полимера 8, полученного на восстановленном катализаторе в виде желтого коллоида, смешены в область высоких ММ, и на кривых присутствуют незначительные по площади пики, указывающие на наличие в составе полимера некоторой доли молекул с очень высокой ММ. Поскольку значения ММ для полимеров 7 и 8 на порядок выше, чем в полимере 9, по-видимому, в составе полимеров 7 и 8 присутствуют разветвленные фракции циклоцепного строения. На рис. 1б представлены кривые молекулярно-массового распределения ЦЛПКС с этильными заместителями в циклогексасилоксанных фрагментах звеньев цепи. Все кривые ММР имеют мономодальное распределение независимо от того, невосстановленный или восстановленный катализатор платины использовали в реакции полиприсоединения. Но ЦЛПКС с этильными заместителями, полученные на восстановленном желтом коллоиде, имеет более узкую кривую ММР (рис. 1б, кривая 1), чем ЦЛПКС с метильными заместителями – полимер 8

(рис. 1а, кривая 2), синтезированный на желтом коллоиде и при температуре реакции 25°C.

Для полимера 11 по аналогичной методике была получена серия полимеров при использовании восстановленного катализатора в виде желтой формы коллоида. Найденные значения ММ находятся в том же диапазоне, а значения M_w/M_n – в интервале 2.2–4.7. Иными словами, некоторая тенденция к увеличению полидисперсности наблюдается в ЦЛПКС как метильными, так и этильными заместителями в присутствии восстановленной желтой формы коллоида.

Из данных по ММР (табл. 1), следует, что наиболее однородные по структуре и составу ЦЛПКС образуются при использовании восстановленной формы катализатора. Более того, в каждом конкретном случае существует свой оптимальный тип восстановленной формы, т.е. при синтезе ЦЛПКС выбор катализитической системы должен определяться активностью дигидроорганических силикоксанов в реакции полиприсоединения. Важно

отметить, что при использовании в качестве катализатора желтого коллоида температура реакции не влияет на характер кривых ММР: для этилзамещенных ЦЛПКС с тетра- и гексасилоксановыми циклическими фрагментами.

Циклическое строение синтезированных ЦЛПКС подтверждено методом ЯМР. Для всех полимеров, независимо от ММР, в спектрах ЯМР ^{29}Si присутствуют две группы сигналов в области $-22.0\ldots-23.0$ м.д., которые относятся к атомам кремния в группировках R_2SiO и $\text{RSiCH}_2\text{CH}_2$ (табл. 2); сигналы, характерные для атомов кремния в центрах ветвления, отсутствуют. Квартет сигналов группировок $\text{RSiCH}_2\text{CH}_2$ в спектрах ЯМР ^{29}Si полимеров 8, 9 (табл. 2), подтверждает атактическое строение синтезированных полимеров.

Из анализа ПМР спектров продуктов полиприсоединения следует, что реакции проходят по правилу Фармера с образованием CH_2-CH_2 между циклами более чем на 95%.

Фазовое состояние и строение мезофазы ЦЛПКС

Методами ДСК, РСА и оптической микроскопии установлены характеристики тепловых переходов синтезированных ЦЛПКС с различной структурой звена, ММ и полидисперсностью. Как видно из табл. 2, значения T_c всех синтезированных ЦЛПКС выше T_c ЦЛПКС, но это различие уменьшается с увеличением числа диорганосилоксановых групп в циклосилоксана. Наблюдаемые закономерности в смещении значения T_c при изменении размера циклосилоксана и длины боковых заместителей у ЦЛПКС подобны ранее найденным для ЦЛПС при аналогичных изменениях химического строения [13].

Все ЦЛПКС с циклотетрасилоксановыми фрагментами (табл. 1, полимеры 1–6) и ЦЛПКС с декаметилциклогексасилоксановыми фрагментами (табл. 1, полимеры 7–9), независимо от ММ и полидисперсности, не проявляют мезоморфных свойств. Из данных РСА (рис. 2) следует, что полимеры 2–9 – аморфные: их дифрактограммы близки по характеру дифрактограммам аморфных ПОС. Они содержат два аморфных гало – симметричное и интенсивное при $2\theta_1$ ($\Delta_{1/2} = 1.8^\circ$) и размытое, слабое при $2\theta_{II}$. Распределение интенсивности аморфного рассеяния, в частности угловое положение $2\theta_1$, зависит от размера циклического фрагмента и от размера бокового заместителя (рис. 2).

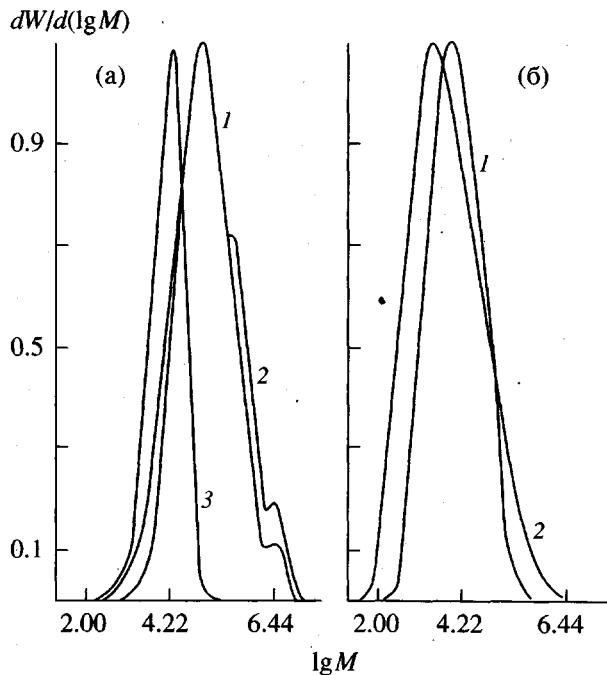


Рис. 1. Кривые ММР: а – полимеры 7 (1), 8 (2), 9 (3); б – полимеры 10 (1) и 11 (2).

Полимер 1 ниже 73°C является кристаллическим (рис. 2); согласно РСА, степень кристалличности этого полимера менее 30%. Выше $T_{m1} = 73^\circ\text{C}$ полимер 1 переходит в изотропный расплав.

В реакции полиприсоединения нами использованы соединения I–VIII, являющиеся смесью *цикло* и *транс*-изомеров, поэтому ЦЛПКС должны иметь атактическое строение. Такой вывод подтверждается и приведенными выше данными ЯМР. В связи с этим, отсутствие способности к кристаллизации у большинства ЦЛПКС вполне объяснимо. Однако неожиданным результатом можно считать отсутствие мезоморфных свойств у ЦЛПКС с декаметилциклогексасилоксановыми фрагментами. Дело в том, что атактические некристаллизующиеся ЦЛПС с декаметилциклогексасилоксановыми фрагментами при степени полимеризации $P \geq 5$ являются мезоморфными, причем температурная область существования мезофазы растет с ММ [14]. Отметим, что значение средних межмолекулярных расстояний $d_1 = 8.3 \text{ \AA}$ для полимеров 7–9, рассчитанное из значения $2\theta_{al}$, практически совпадает с аналогичной величиной $d_1 = 8.6 \text{ \AA}$ для аморфных ЦЛПС с декаметилциклогексасилоксановыми фрагментами [5]. Последние характеризуются степенью полимеризации P не более 5.

Из сопоставления приведенных выше данных для ЦЛПКС с ранее опубликованными по фазовому составу ЦЛПС гомо- и сополимеров [15]

Таблица 2. Калориметрические и структурные характеристики ЦЛПКС

Полимер*, №	T_c , °C	$T_{пл}$, °C	2θ, град	Хим. сдвиги δ ЯМР ^{29}Si , м. д.	
				R_2SiO	$\text{RSiCH}_2\text{CH}_2$
2**	-30	42	12.0	-18.99	-19.14
6	-74	-	13.0	-20.85	-20.22
9	-69	-	10.6	-21.76	-21.59
				-21.77	-21.61
					-21.66
					-21.69
11	-104	220***	9.80	-22.95	-23.62
			9.37		-23.69
13	-75	-	-	-	-

* По табл. 1.

** Теплота плавления $Q_{пл} = 167.6$ Дж/моль.

*** Температура изотропизации.

следует, что введение разных группировок между циклосилоксанами (гибких развязок) приводит к значительному понижению температур изотропизации. При некотором критическом расстоя-

нии между циклами в рассматриваемых ЦЛПКС-сополимерах, как и в ЦЛПС-сополимерах [16, 17], способность молекул к формированию мезоморфного состояния подавляется: кристаллизующиеся сополимеры выше $T_{пл}$ переходят в расплав, а некристаллизующиеся являются аморфными во всей температурной области. Так, сополимеры с развязкой $-\text{R}_2\text{SiO}-$ сохраняют мезоморфные свойства, в то время как сополимеры с развязками $-\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$, $-(\text{R}_2\text{SiO})_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ эти свойства теряют. Нельзя оставить без внимания и другой фактор, способный влиять на мезоморфизм сополимеров, – более низкую гибкость CH_2CH_2 по сравнению с кислородом.

Мы предприняли попытку изменить соотношение в длине между циклами и развязками путем увеличения размера элементарного звена до тетрадекаметилциклооктасилоксана. Реакцией полиприсоединения на разных невосстановленных и восстановленных коллоидных формах ЦЛДП получены сополимеры ЦЛПКС 12–14 с регулярным чередованием декаметилциклогексасилоксановых и тетрадекаметилциклооктасилоксановых фрагментов в цепи (синтезировать дигидротетрадекаметилциклооктасилоксан не удалось [8]).

На рис. 2а приведена дифрактограмма полимера 12 (кривая 4), из которой видно, что в этом случае полимеры являются аморфными.

Наличие мезоморфных свойств обнаружено у ЦЛПКС с декаэтилциклогексасилоксановыми фрагментами (табл. 1, полимеры 10, 11). Дифрактограммы полимера 11, полученные при температурах ниже T_c , являются типичными для мезоморфных систем (рис. 3). Они содержат один узкий интенсивный рефлекс при $2\theta_m$ ($2\theta_m = 9.43^\circ$; $d_m = 9.37 \text{ \AA}$ при 20°C). В этой же области углов рассеяния расположено аморфное гало I ($\Delta_{1/2} = 2.2^\circ$) с максимумом при $2\theta_I$. Очень слабое аморфное гало II наблюдается при $2\theta_{II} = 16^\circ - 25^\circ$. При температурах ниже 10°C в дополнение к интенсивному рефлексу при $2\theta_m$ в области второго аморфного гало удается зафиксировать два узких слабых рефлекса при $2\theta'$ с $2\theta''$ (рис. 3а), причем $\sin^2\theta_m : \sin^2\theta' : \sin^2\theta'' = 1 : 3 : 4$. Последний результат позволяет считать, что мезофаза характеризуется 2D-упаковкой с гексагональной симметрией. Изотропизация полимеров 10 и 11 происходит в широкой температурной области, при этом наблюдается постепенное уменьшение относительной интенсивности рефлекса при $2\theta_m$ с одновременным ростом доли аморфного рассеяния в области $2\theta_I$ (рис. 3в).

На рис. 4 представлены температурные зависимости межплоскостного расстояния d_{100} для полимера 11 (прямая 1) и для мезоморфных ЦЛПС с

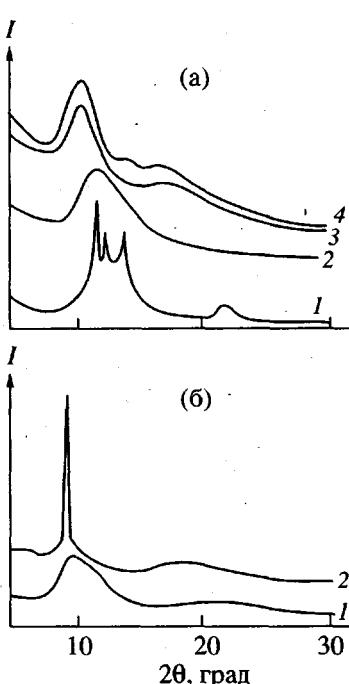


Рис. 2. Дифрактограммы: а – полимер 3 при 20 (1) и 73°C (2), полимер 9 при 20°C (3), сополимер 12 при 20°C (4); б – полимеры 6 (1) и 11 при 20°C (2).

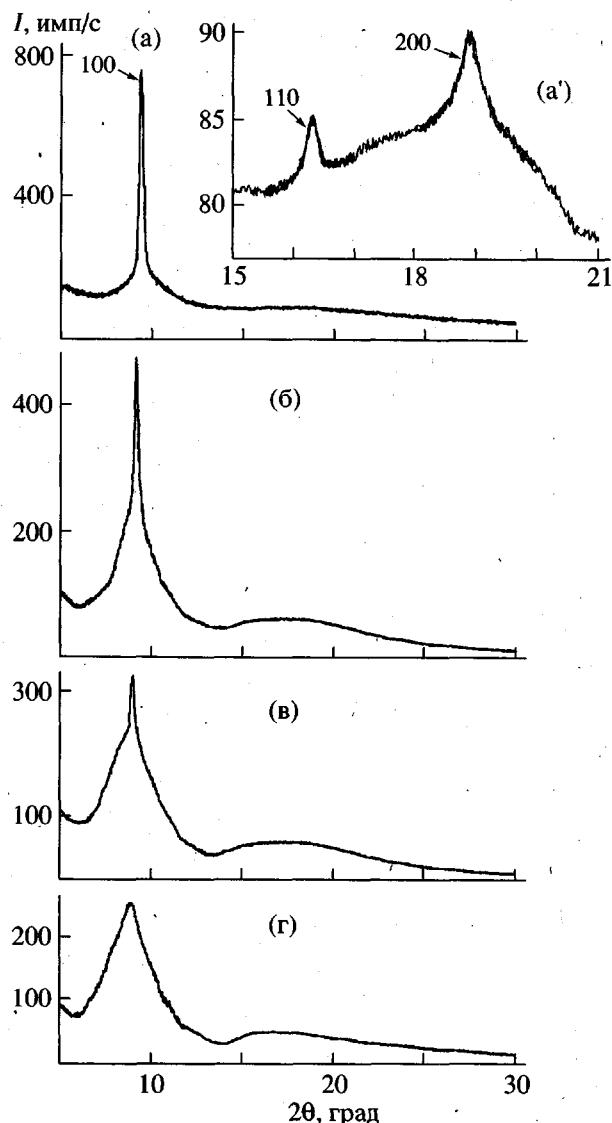


Рис. 3. Дифрактограммы полимера 11 при 10 (а), 180 (б), 240 (в) и 260°C (г).

гексагональной 2D-структурой колончатого типа в мезофазе. Указанный полимер имеет атактическое строение основной цепи. Этот факт, а также высокое значение градиента зависимости $d_m(T)$ (рис. 4), свидетельствуют о межмолекулярном характере взаимодействий цепей полимера в мезофазе.

Из рис. 4 видно, что данные, полученные для мезофазы полимеров 10 и 11, хорошо коррелируют с результатами, ранее установленными для ЦЛПС с колончатым типом структурной организации мезофазы [15]. У последних явно выражена тенденция к росту значений d_m при введении и увеличении размера циклической части, т.е. по ряду признаков мезофаза 10–11 может быть отнесена к 2D-структуре колончатого типа, где структурообразующей единицей является изоли-

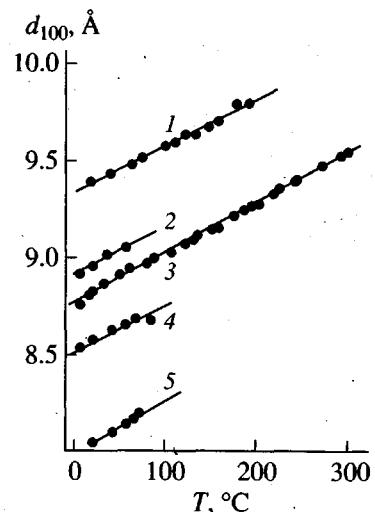
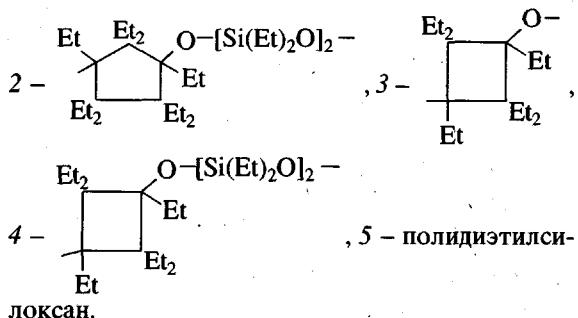


Рис. 4. Температурные зависимости межплоскостного расстояния d_{100} : 1 – полимер 11,



рованная макромолекула цилиндрической формы. В пользу этого свидетельствует и факт понижения температурной области изотропизации ΔT_i с понижением ММ полимера. Так, согласно РСА, для полимера 10 ΔT_i составляет 122–206°C, а для полимера 11 $\Delta T_i = 200$ –265°C.

При численной оценке значений средних внутримолекулярных расстояний l^* между ближайшими циклическими фрагментами в мезофазе, проведенной в соответствии с работой [5], получено, что $l^* = 6.15$ Å вблизи T_c . Эти значения l^* указывают на наличие внутримолекулярной корреляции циклических фрагментов. По-видимому, боковые радикалы ЦЛПС стремятся к созданию органической оболочки для свернутой полимерной цепи. Аналогичные тенденции характерны для мезоморфных ПОС линейного и циклического строения с колончатой 2D-упаковкой, где процессы мезоморфного упорядочения также связаны с самосогласованным упорядочением на внутри- и межмолекулярном уровне.

Итак, замена кислорода между циклическими фрагментами на CH_2CH_2 ведет к потере способности циклов к внутри- и межмолекулярным

корреляциям, а, следовательно, и к потере молекулами способности к самоорганизации в мезоморфные структуры. Введение этильных заместителей у гексасилоксановых циклов создает дополнительные внутри- и межмолекулярные взаимодействия, благодаря которым возникает способность макромолекул к самоорганизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Petrova I.M., Zhdanov A.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. № 3. P. 427.
2. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
3. Makarova N.N., Gosovsky Yu.K. // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 1001.
4. Sauter E., Белоусов С.И., Pechhold W., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.
5. 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.
6. Матухина Е.В. // Дис. канд. физ.-мат. наук. М.: МГПИ, 1997.
7. Белоусов С.И., Sauter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1538.
8. Макарова Н.Н., Астапова Т.В., Лаврухин Б.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 958.
9. Астапова Т.В. // Дис. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1982.
10. He Y., Lapp A., Herz J. // Makromol. Chem. 1986. B. 189. № 5. S. 1061.
11. Астапова Т.В., Макарова Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 8. С. 1442.
12. Lewis L.N., Lewis N. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 23. P. 7228.
13. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
14. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Mamaeva I.I. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1996. V. 7. № 7. P. 325.
15. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Лаврухин Б.Д., Матухина Е.В., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1616.
16. Макарова Н.Н., Матухина Е.В., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 56.
17. Макарова Н.Н., Астапова Т.В., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Лаврухин Б.Д., Якубович О.Я. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 190.

Synthesis of Cyclolinear Polyorganocarbosiloxanes Capable of Self-Organization

T. V. Astapova*, E. V. Matukhina**, P. V. Petrovskii*, I. V. Blagodatskikh*,
N. N. Makarova*, and Yu. K. Godovsky***

* 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

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

Abstract—Cyclolinear polyorganocarbosiloxanes were synthesized by the polyaddition reaction of dihydroorganocyclotetra(hexa,octa)siloxanes with divinylorganocyclotetra(hexa,octa)siloxanes in the presence of platinum catalysts. The effects of various forms of Pt colloids, which were obtained by reducing Pt complex compounds, on the structure and properties of the resulting polymers were studied by gel-permeation chromatography and ²⁹Si NMR spectroscopy. The phase transition temperatures were determined by DSC, X-ray diffraction analysis, and optical microscopy. It was shown that a noncrystallizable polymer bearing decaethylcyclohexasiloxane fragments is mesomorphic and forms a hexagonal 2D structure of the columnar type.