

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ ГЕКСИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ¹

© 2005 г. Е. В. Матухина*, Е. Е. Антипов*, Н. Н. Макарова**, Ю. К. Годовский

*Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, ул. М. Пироговская, 1

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 20.01.2005 г.
Принята в печать 18.04.2005 г.

Методами ДСК и РСА проведено исследование температурной эволюции фазового состояния и структуры упорядоченных фаз линейных полигексилфенилсилоксанов $\{[\text{Ph}_2\text{SiO}]_m[\text{HexPhSiO}]\}_p$, при $m = 2, 3$ и 5 , позволившее провести идентификацию фазовых переходов и определить температурные границы существования этих упорядоченных фаз. Показано, что полимеры с $m = 3$ и 5 способны к формированию одной кристаллической и двух мезоморфных фаз, различающихся температурной областью существования. Полимер с $m = 2$ во всей температурной области ниже точки изотропизации находится в мезоморфном состоянии, превращаясь при T_c в мезоморфное стекло. Совокупность полученных рентгеноструктурных характеристик позволила идентифицировать структуру кристаллической и мезоморфных модификаций. Оказалось, что кристаллические ячейки полимеров с $m = 3$ и 5 являются орторомбическими (симметрия $Pbn2_1$) с параметрами $a = 21.30, 21.05 \text{ \AA}$, $b = 10.39, 10.34 \text{ \AA}$, $c = 5.12, 5.10 \text{ \AA}$. Через орторомбические ячейки проходят две полимерные цепи, каждая ячейка содержит четыре мономерных звена. Низкотемпературная мезофаза кристаллизующихся полимеров и высокотемпературная мезофаза, реализующаяся во всех трех исследованных полимерах, относятся к мезофазам колончатого типа Col_{ho} и Col_{hd} соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Способность линейных полиорганосилоксанов (ПОС) с алифатическими и ароматическими заместителями у атома кремния формировать термотропные мезоморфные структуры обуславливает большое внимание к изучению структуры таких упорядоченных фаз [1, 2]. В ряду линейных мезоморфных ПОС полидифенилсилоксан (ПДФС) выделяется высокими значениями степени кристалличности, температур стеклования T_c ($\sim 45^\circ\text{C}$) и плавления T_{ml} кристаллической фазы, которая в зависимости от ММ полимера меняется в диапазоне $180\text{--}260^\circ\text{C}$ [3–5]. Высокомолекулярный ПДФС отличается также и очень высокой термостабильностью мезоморфного состояния, поскольку его температура изотропизации

T_i находится выше 400°C [4], а уменьшение молекулярной массы ПДФС, как и для других мезоморфных ПОС [1, 2], приводит к резкому снижению T_i [5].

Высокая кристалличность и достаточно высокая T_c ПДФС обусловливают его высокую хрупкость при обычных температурах. Достижение оптимального соотношения между жесткостью и эластичностью возможно путем модификации ПДФС гетерозвеньями. Неоспоримые достоинства этого подхода продемонстрированы, например, в работах [6, 7], где приведены результаты для сополимеров на основе ПДФС с различной концентраций *n*-толильных групп. Преимуществом такого метода является также и возможность широкой вариации исходных реагентов, позволяющая вводить в полимер боковые группы различной природы и в разной концентрации, проиллюстрированная в работах [8, 9]. В частности, в работе [8] в качестве гетерозвеньев были

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 00525).

E-mail: lmatukh@mail.ru (Матухина Елена Владимировна).

Таблица 1. Характеристики ПГФС формулы $([\text{Ph}_2\text{SiO}]_m[\text{n-HexPhSiO}])_p$

Сополимер	<i>m</i>	Hex : Ph	$M_w \times 10^{-5}$	[η], (толуол, 25°C), дл/г
ПГФС-1	5	1 : 11	6.28	1.95
ПГФС-2в	3	1 : 7	4.40	1.35
ПГФС-2н	3	1 : 7	3.70	1.10
ПГФС-3	2	1 : 5	4.00	1.30

использованы $\text{C}_6\text{H}_4\text{-n-Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-n-CH}_2\text{CH=CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-n-OC}_2\text{H}_5$ и $\text{n-C}_6\text{H}_{13}$ гетерозвенья. Однако все синтезированные сополимеры при комнатной температуре также разрушались хрупко. Исключение составлял лишь сополимер, содержащий $\text{n-гексильную группу}$, который при комнатной температуре оказался способен к 10-кратному растяжению. Этот результат стимулировал синтез алкилфенилсилоксановых сополимеров с алкильными гетерозвенями $\{[\text{Ph}_2\text{SiO}]_m[\text{n-AlkPhSiO}]\}_p$, где $\text{n-Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$ и $\text{n-C}_6\text{H}_{13}$ [9]. Оказалось, что, варьируя тип алкильного заместителя и его долю ($1/m + 1$) в цепи ПДФС, можно получить пленкообразующие сополимеры, характеризующиеся различными значениями разрывной прочности σ_p и относительного удлинения $\varepsilon_{\text{отн}}$.

Известно, что физико-механические и другие характеристики полимеров в значительной мере определяются их структурной организацией, которая в свою очередь существенно зависит от температуры. В связи с этим нам представлялось весьма важным установить структурные особенности указанных сополимеров в широком диапазоне температур. В данной статье представлены результаты исследования методами ДСК и рентгеноструктурного анализа в широком интервале температур полигексилфенилсилоксанов (ПГФС), полученных заменой части Ph-групп ПДФС на n-гексильные $\{[\text{Ph}_2\text{SiO}]_m[\text{n-HexPhSiO}]\}_p$, где $m = 2, 3, 5$. Цель работы – установление влияния доли гетерозвенев (1/ $m + 1$) в ПГФС на характеристики тепловых переходов, фазовый состав и его зависимость от температуры, способность к кристаллизации и структуру мезоморфных и кристаллических фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав исследованных ПГФС, их краткие обозначения, используемые в дальнейшем изложе-

нии, и некоторые характеристики представлены в табл. 1. Метод синтеза и более подробное описание характеристик ПГФС даны в работе [9].

ДСК-измерения проводили на калориметре "Perkin-Elmer" (DSC-7) по обычной методике. Скорость закалки образцов 320 град/мин.

Для рентгеноструктурных исследований использовали дифрактометр Дрон-3М (CuK_α -излучение, фокусирующий монохроматор – изогнутый монокристалл кварца), снабженный высокотемпературной камерой (точность поддержания температуры $\pm 1^\circ$) и установка Ирис-3.0 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы и фоторентгенограммы изотропных и ориентированных образцов получали при съемке на просвет.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные изменения фазового состояния

Как видно из кривых ДСК (рис. 1) и табл. 2, температура и теплота переходов для гексилсодержащих полимеров ПГФС-1 и ПГФС-2 значительно ниже, чем у ПДФС, а для ПГФС-3 фиксируются только процессы стеклования и изотропизации. Из рис. 2 следует, что с увеличением доли гексильных звеньев в звене сополимера значения T_c , $T_{\text{пл}}$ и T_i систематически снижаются в ряду ПДФС–ПГФС-1–ПГФС-2–ПГФС-3. Из рассмотрения кривых ДСК видно также, что температурная область плавления $\Delta T_{\text{пл}}$ для ПГФС-1 и ПГФС-2н существенно шире, чем у гомополимера ПДФС. Так, ПГФС-1 плавится в области 87–153°C ($\Delta T_{\text{пл}} = 66^\circ$), ПГФС-2н – 23–73°C ($\Delta T_{\text{пл}} = 50^\circ$), в то время как для ПДФС $\Delta T_{\text{пл}} \approx 30^\circ$. Для высокомолекулярного ПГФС-2в не кривой первого нагревания явно проявляются два термических максимума. Исследуемые полимеры характеризуются достаточно узким ММР (табл. 1), поэтому

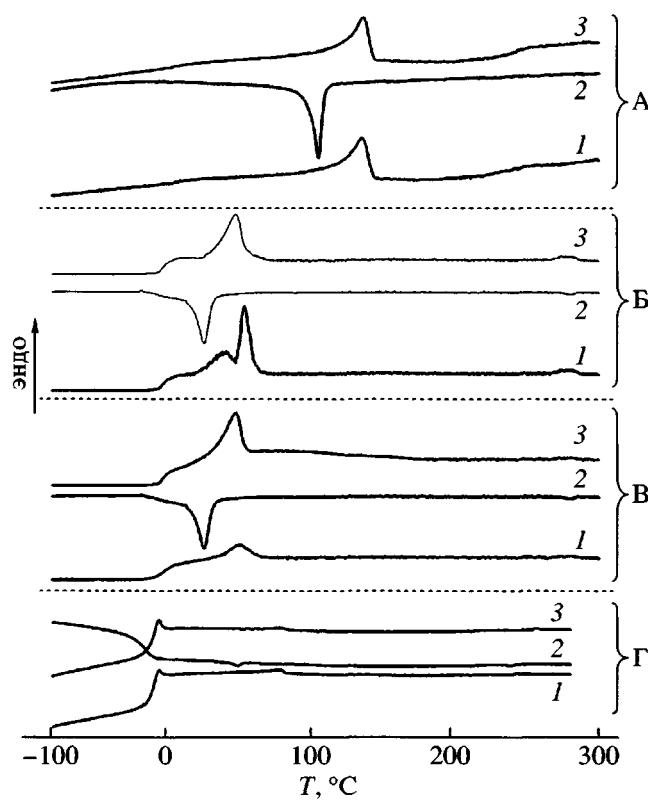


Рис. 1. Кривые ДСК для ПГФС-1 (серия А), ПГФС-2в (серия Б), ПГФС-2н (серия В), ПГФС-3 (серия Г), полученные при первом нагревании (1), при охлаждении (2) и при повторном нагревании (3). Скорость нагревания 10 град/мин.

му расширение области плавления и наличие двойных пиков плавления может быть обусловлено только двумя причинами: широким разделением кристаллитов по размерам и по степени дефектности и (или) присутствием двух упорядоченных фаз при $T < T_{\text{шт}}$. Далее будет показано, что в ПГФС-1 и ПГФС-2 ниже $T_{\text{пп}}$ существуют две упорядоченные фазы – кристаллическая и мезоморфная (далее обозначена как мезофаза II).

Уже было отмечено, что ПДФС выше $T_{\text{пп}}$ переходит в мезоморфное состояние (далее обозначено как мезофаза I). Значение $T_{\text{пп}}$ в зависимости от ММ полимера меняется в диапазоне 180–260°C [3–5]. Для кристаллических ПГФС-1 и ПГФС-2 переход в мезофазу I происходит при значительно более низких температурах 115 и 55°C соответственно (рис. 2 и 3). Сополимер ПГФС-3 (рис. 4) ниже температуры изотропизации $T_i = 280^\circ\text{C}$ находится в мезофазе I, переходя при $T_c = -7^\circ\text{C}$ в мезоморфное стекло.

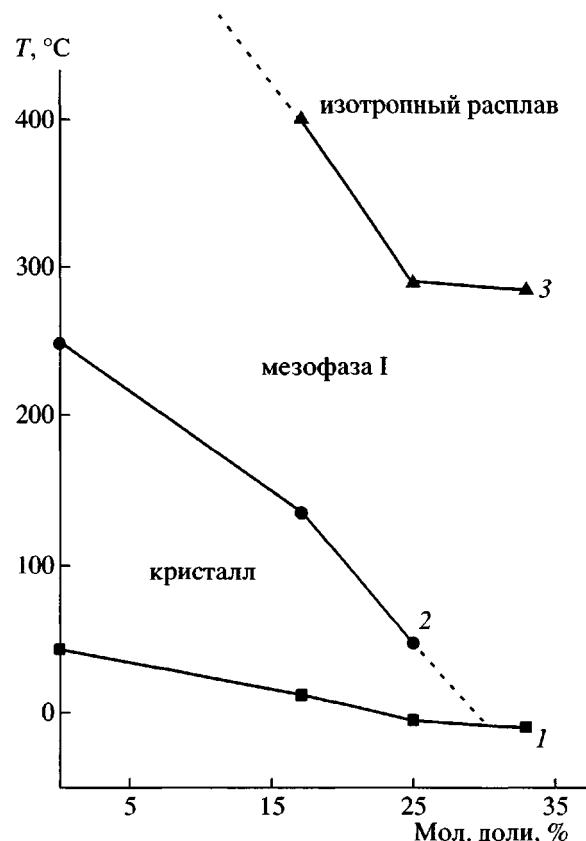


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования T_c (1), плавления кристаллической фазы $T_{\text{пп}}$ (2) и изотропизации T_i (3) от мольной доли гексильных звеньев в звене сополимера.

Структурные характеристики мезофазы I

Дифрактограммы мезофазы I (рис. 3) качественно идентичны для всех исследованных полимеров; они содержат один интенсивный рефлекс при $2\theta_m = 8\text{--}9^\circ$ ($\Delta_{1/2} = 0.25^\circ$) и широкое аморфное гало при $2\theta = 17\text{--}23^\circ$. Для ПДФС, ПГФС-1 и ПГФС-2 эта картина рассеяния сохраняется до верхнего предела экспериментально достижимых для РСА температур (280°C), а для ПГФС-3 – до 260°C. С повышением температуры интенсивность рефлекса при $2\theta_m$ для всех рассматриваемых полимеров, как и в случае ПДФС [10], систематически возрастает. Одновременно угловое положение рефлекса $2\theta_m$ монотонно смещается в область малых углов 2θ , отражая обычный процесс термического расширения. Однако дифрактограммы ПГФС-3 ниже 10°C (рис. 4) имеют важную особенность: наличие второго очень слабого рефлекса при $2\theta^*$, интенсивность которого с понижением температуры до T_c незначительна, но си-

Таблица 2. Калориметрические характеристики сополимеров и ПДФС

Полимер	Условия теплового воздействия*	ДСК-характеристики переходов				
		T_c , °C	криSTALL \rightleftharpoons мезофаза I		мезофаза I \rightleftharpoons изотропный расплав	
			$T_{\text{пп}}$, °C	ΔH , Дж/г	T_i , °C	ΔH , Дж/г
ПДФС	I	43	231	31.7	-	-
	II	42	223	31.9	-	-
	III	43	232	38.0	-	-
ПГФС-1	I	12	135	17.2	288	2.6
	II	10	105	20.0	285	2.2
	III	12	136	17.4	289	2.7
ПГФС-2в	I	-3	54; 45	11.8	283	2.6
	II	-1	35	9.7	278	2.2
	III	-3	49	9.4	285	2.7
ПГФС-2н	I	-3	49	5.0	273	1.4
	II	-1	32	5.7	270	1.2
	III	-3	48	8.2	271	1.6
ПГФС-3	I	-10	-	-	245	1.5
	II	-19	-	-	232	1.1
	III	-11	-	-	255	1.2

Примечание. Для ПДФС температура изотропизации выше температуры деструкции; н.к. – не кристаллизуется.

* I – первое нагревание, II – охлаждение, III – повторное нагревание.

стематически повышается. Соотношение $d_m/d' = \sqrt{3}$ для межплоскостных расстояний, рассчитанных из угловых положений рефлексов при $2\theta_m$ и $2\theta'$, существенное влияние температуры на интенсивность рефлекса при $2\theta'$, а также резкий спад интенсивности рефлексов с увеличением угла рассеяния, характерны для 2D-колончатых мезофаз с гексагональной упаковкой макромолекул в базисной плоскости.

Сополимеры ПГФС-2 и ПГФС-3 хорошо ориентируется в мезоморфном состоянии. Текстуррентгенограмма мезофазы I ПГФС-3 при 20°C представлена на рис. 4. Отметим ее идентичность текстуррентгенограмме мезофазы I ПДФС полученной при 290°C в работе [4]: рефлекс мезофазы локализован на экваторе, аморфное гало изотропно.

Текстуррентгенограмму мезофазы I ПГФС-2 получить не удалось, так как при 20°C он находится в кристаллическом состоянии. Однако были получены экваториальные и меридиональные дифрактограммы ориентированного ПГФС-2 при разной температуре. Как видно из рис. 5а на эква-

ториальной дифрактограмме ориентированного ПГФС-2 в мезофазе (кривая 4) удалось зафиксировать дополнительных два рефлекса малой интенсивности при $2\theta' = 14.66^\circ$ и $2\theta'' = 16.95^\circ$ в дополнение к основному очень интенсивному рефлексу при $2\theta_m = 8.45^\circ$. Все три рефлекса хорошо индицируются как отражения 100, 110 и 200 в предположении двумерной гексагональной ячейки с параметром $a = 12.08 \text{ \AA}$.

Все отмеченное выше указывает на идентичности структурной организации мезофазы I, реализуемой в ПДФС и сополимерах на его основе. На рис. 6 представлены температурные зависимости межплоскостных расстояний d_m , рассчитанные из углового положения пика $2\theta_m$ колончатой мезофазы I ПДФС, ПГФС-1, ПГФС-2 и ПГФС-3. Видно, что с ростом доли гексильных гетерозвеньев параметр плоской гексагональной ячейки $a = (\sqrt{3}/2)d_m$ возрастает, свидетельствуя об увеличении поперечного сечения макромолекул в ряду ПДФС–ПГФС-1–ПГФС-2–ПГФС-3. Одновременно наблюдается смещение низкотемпературной границы существования мезофазы I в область низких температур.

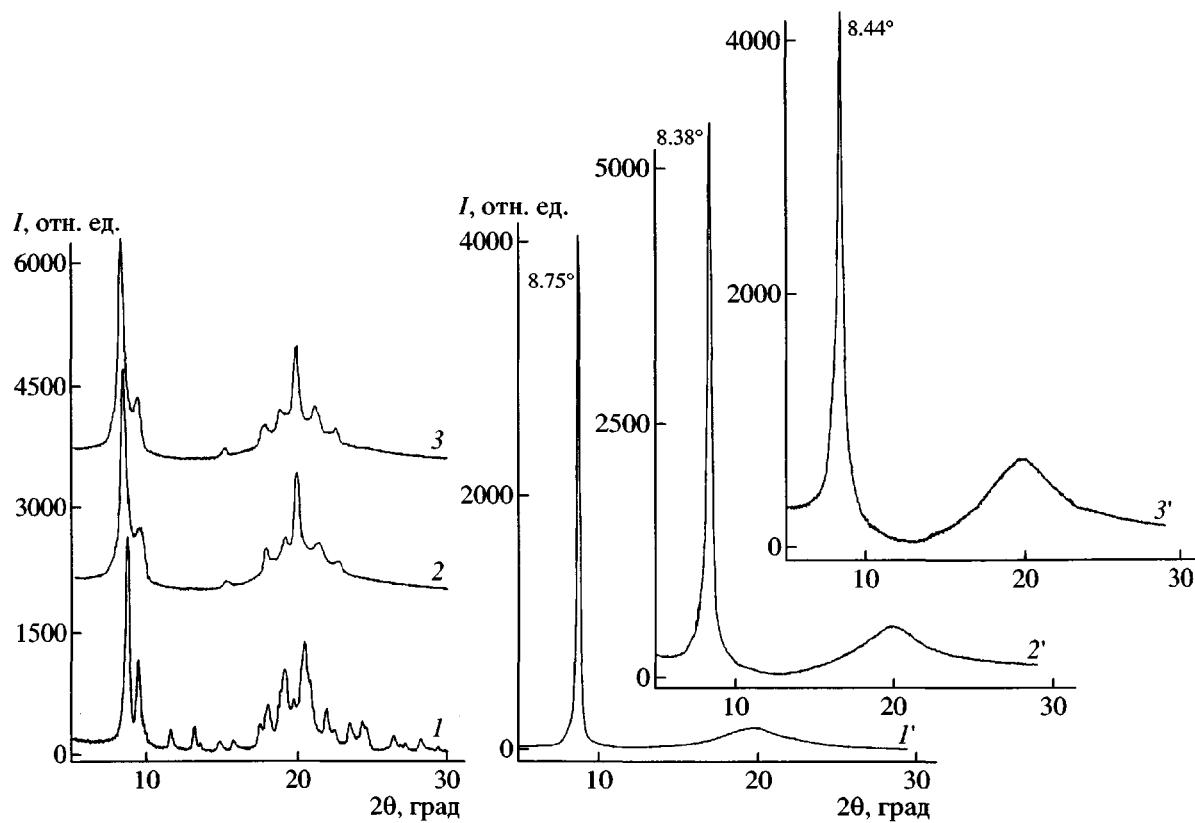


Рис. 3. Дифрактограммы ПДФС (1), ПГФС-1 (2), ПГФС-2в (3) при 18°C и ПДФС при 195°C (1'), ПГФС-1 при 120°C (2'), ПГФС-2 при 55°C (3').

*Фазовый состав ПГФС-1 и ПГФС-2
ниже температуры перехода в мезофазу I*

Дифрактограммы сополимеров ПГФС-1 и ПГФС-2, полученные при комнатной температуре, практически подобны, но отличаются по ряду признаков от дифрактограммы кристаллической фазы ПДФС (рис. 3). Это отличие проявляется прежде всего в отсутствии на дифракционной кривой сополимеров ряда рефлексов, присущих ПДФС. Также можно отметить заметное перераспределение относительных интенсивностей рефлексов. Кроме того, заметна разница и в значениях угловых положений рефлексов: с повышением доли гексилсодержащих звеньев наблюдается систематическое смещение рефлексов в область малых углов рассеяния. Учитывая отмеченный факт увеличения поперечного сечения макромолекул с увеличением доли Нех-звеньев (рис. 6), последнее из обозначенных изменений выглядит вполне закономерным. В то же время остальные упомянутые выше особенности дифрактограмм ПГФС-1 и ПГФС-2 дают основание

полагать, что ниже температуры перехода в мезофазу I между структурной организацией сополимеров и ПДФС существуют различия. В пользу этого предположения свидетельствуют и данные ДСК для ПДФС и гексилсодержащих сополимеров (рис. 1).

Как уже отмечено, по данным ДСК (рис. 1) переход ПГФС-1 и ПГФС-2 в мезофазу I имеет двухступенчатый характер в отличие от ПДФС, для которого характерен один пик плавления. Двойные пики наблюдаются не только для медленно охлажденных, но и для закаленных образцов ПГФС-1 и ПГФС-2. Поэтому можно было допустить, что их возникновение обусловлено наличием двух типов кристаллических структур – кристаллитов различного размера и (или) разной степени дефектности. Однако отжиг при температуре, находящейся между этими эндо-пиками, не привел к формированию материала с единственным высокотемпературным пиком плавления. Такой результат дал основание предположить возможность существования в этих

сополимерах при 20°C двух упорядоченных фаз, лишь одна из которых кристаллическая. Далее кристаллическая фаза с более высокой $T_{пл}$ будет обозначена как фаза III, а с более низкой $T_{пл}$ – как мезофаза II.

Для установления фазового состава при 20°C и структурных характеристик упорядоченных фаз III и II ПГФС-2 были использованы образцы, ориентированные в частично кристаллическом состоянии при 20°C ($\lambda \sim 400\%$) и в мезоморфном состоянии при 120°C ($\lambda \sim 800\%$ и $\lambda > 1500\%$).

Текстуррентгенограмма исходного ориентированного при 20°C ПГФС-2в ($\lambda \sim 400\%$) содержит на экваторе семь хорошо выраженных брэгговских рефлексов, интенсивный и широкий близмеридиональный рефлекс наблюдается на первой слоевой линии (рисунок не приведен). Наличие на текстуррентгенограмме двух очень слабых диффузных максимумов, интенсивность которых распределена по дебаевским кольцам, свидетельствует о наличии в образце незначительной доли изотропной компоненты.

После отжига образца при 100°C картина рассеяния претерпевает некоторые изменения: число экваториальных рефлексов увеличивается до 14, уменьшается полуширина как экваториальных рефлексов, так и рефлексов на первой слоевой линии и меридиане. Одновременно на первой слоевой линии появляются два дополнительных рефлекса. Все эти изменения указывают на то, что изначально ориентированный образец содержит некоторую долю кристаллической компоненты, дефектность которой при отжиге уменьшается. Однако после отжига образец по-прежнему остается трехфазным (аморфная изотропная фаза, кристаллическая фаза III и упорядоченная фаза II). Дифрактограммы, полученные сканированием по различным азимутальным направлениям (рис. 7, 8), наглядно демонстрируют сложный фазовый состав образца и трансформацию картины рассеяния после отжига.

Экваториальная дифрактограмма, а также дифрактограмма, зафиксированная вдоль направления под углом 25° к экватору (рис. 7), четко указывают на наличие двух фаз в образце: хорошо ориентированной упорядоченной (кривые 1 и 2) и изотропной аморфной (кривая 3). Дифрактограм-

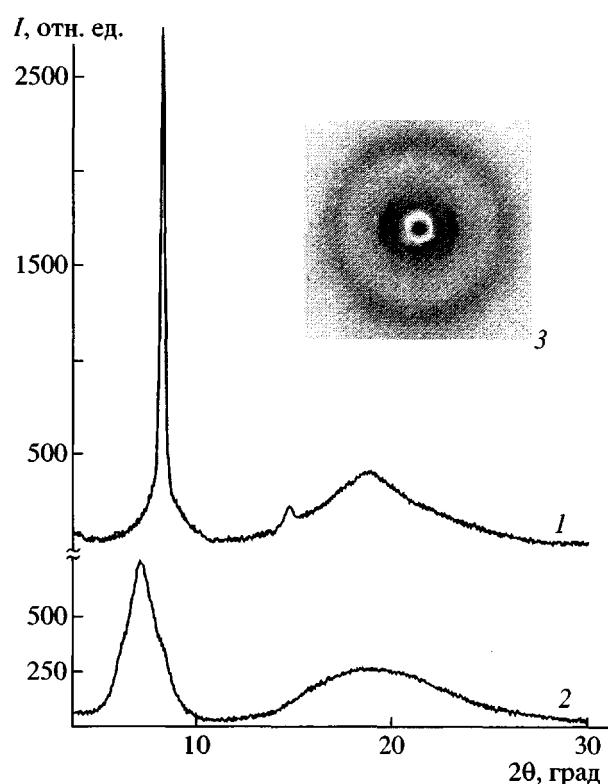


Рис. 4. Дифрактограммы ПГФС-3 при 5 (1) и 280°C (2), а также текстуррентгенограмма ПГФС-3 при 20°C (ось ориентации направлена вертикально, $\lambda = 500\%$) (3).

ма изотропной аморфной компоненты содержит два широких рефлекса при $2\theta = 8.31^\circ$ ($\Delta_{1/2} = 1.2^\circ$) и $2\theta = 20^\circ$ ($\Delta_{1/2} = 4.2^\circ$).

Наличие второй упорядоченной ориентированной фазы II в ориентированном ПГФС-2, обнаруживается при анализе дифрактограмм, полученных сканированием вдоль меридиана (рис. 8). Действительно, распределение интенсивности аморфного рассеяния вблизи меридиана имеет сложную форму и существенно отличается от кривой рассеяния для аморфной изотропной компоненты. Это означает, что большая доля аморфного рассеяния вблизи меридиана никак не связана с наличием изотропной аморфной фазы. Следовательно, в ориентированном образце ПГФС-2 кроме кристаллической фазы III присутствует вторая упорядоченная фаза II, которую по характеру упорядоченности следует отнести к мезоморфному типу. Отметим, что дифрактограммы блочного образца до и после отжига при 100°C практически не отличаются. Значит, обычный

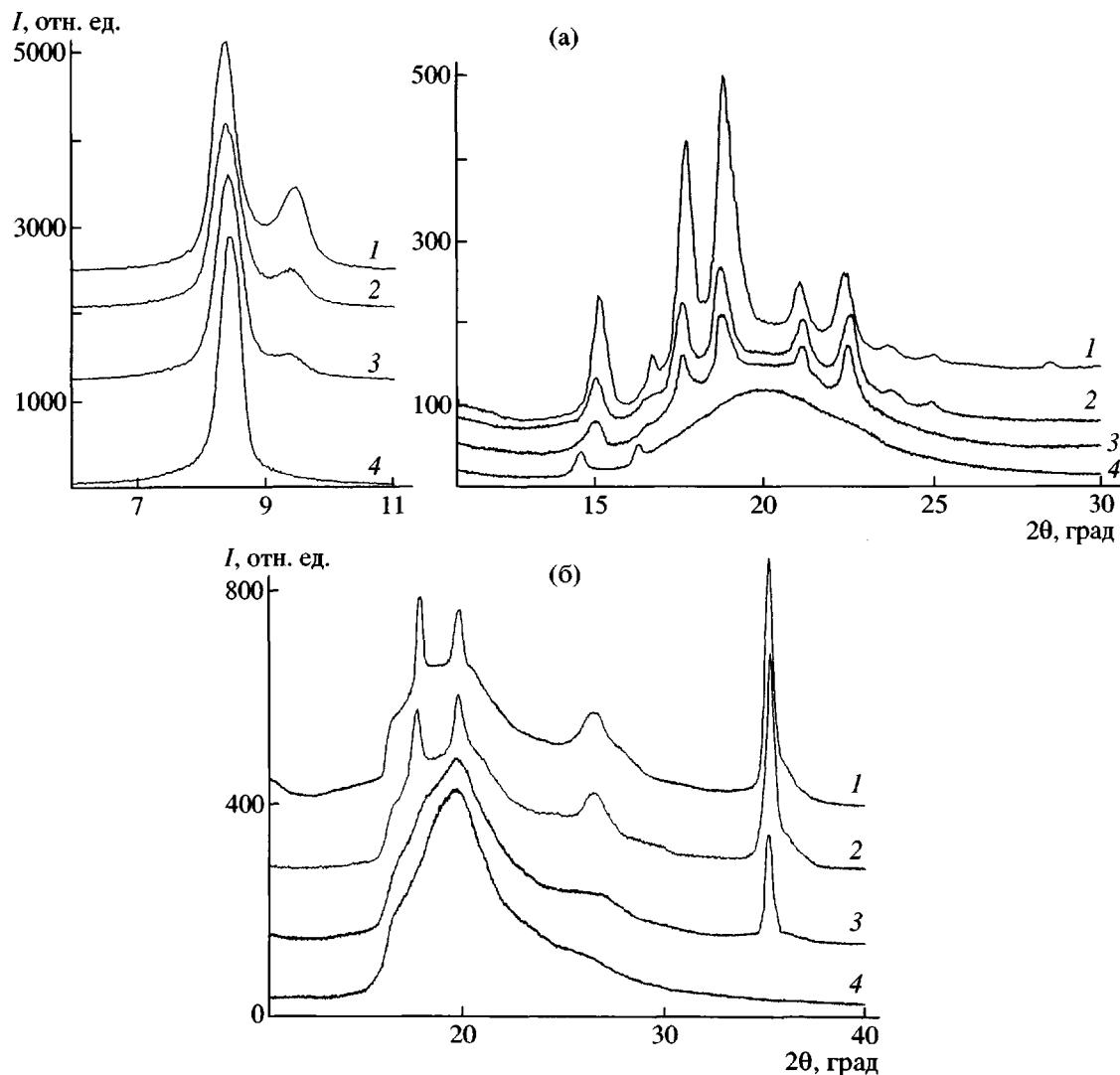


Рис. 5. Экваториальные (а) и меридиональные (б) дифрактограммы ориентированного при 20°C образца ПГФС-2, полученные при 20 (1), 40 (2), 48 (3) и 50°C (4).

отжиг не приводит к переходу мезофаза II – кристаллическая фаза III, что также указывает на мезоморфную природу фазы II.

К сожалению, мы не смогли получить хорошо ориентированный образец сополимера ПГФС-1 из-за его повышенной хрупкости при комнатной температуре. Поэтому установить фазовый состав ПГФС-1 при 20°C не удалось. Однако учитывая идентичный характер как кривых ДСК (рис. 1), так и дифрактограмм, полученных для блочных образцов ПГФС-1 и ПГФС-2 при 20°C (рис. 3), можно предположить и идентичность их структурной организации при 20°C. Таким образом, с большой долей вероятности можно считать, что изначально блочный образец ПГФС-1 имеет сложный фазовый состав: кристаллическая

фаза III + мезофаза II + изотропная компонента, причем структурные параметры фаз III и II для ПГФС-1 должны быть близки аналогичным характеристикам для ПГФС-2. Из изложенного следует, что ориентация образца ПГФС-2 оказывает влияние на процесс формирования и совершенствования кристаллической фазы III. Но ориентация этого образца при комнатной температуре оказалась недостаточной для получения рентгенограммы, из которой можно надежно установить кристаллическую структуру полимера.

Кристаллическая структура ПГФС-1 и ПГФС-2

Идеальный для установления кристаллической структуры образец ПГФС-2в, содержащий при 20°C преимущественно кристаллическую

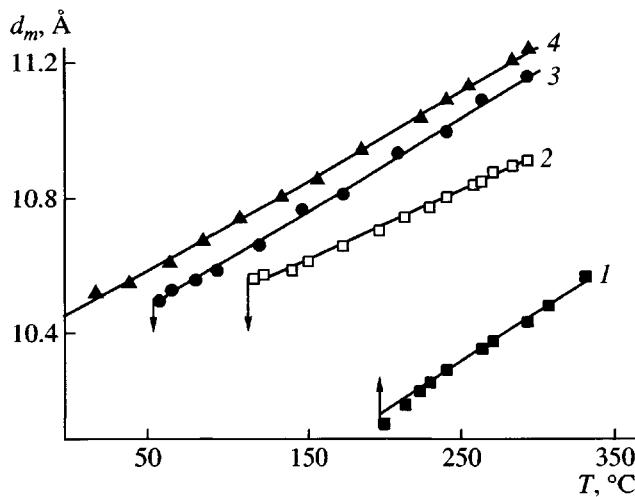


Рис. 6. Температурные зависимости межплоскостного расстояния d_m мезофазы I для ПДФС (1), ПГФС-1 (2), ПГФС-2 (3) и ПГФС-3 (4). Стрелками отмечены области переходов низкотемпературная высокоупорядоченная фаза → мезофаза I. Полимер ПГФС-3 не способен к формированию низкотемпературной высокоупорядоченной фазы.

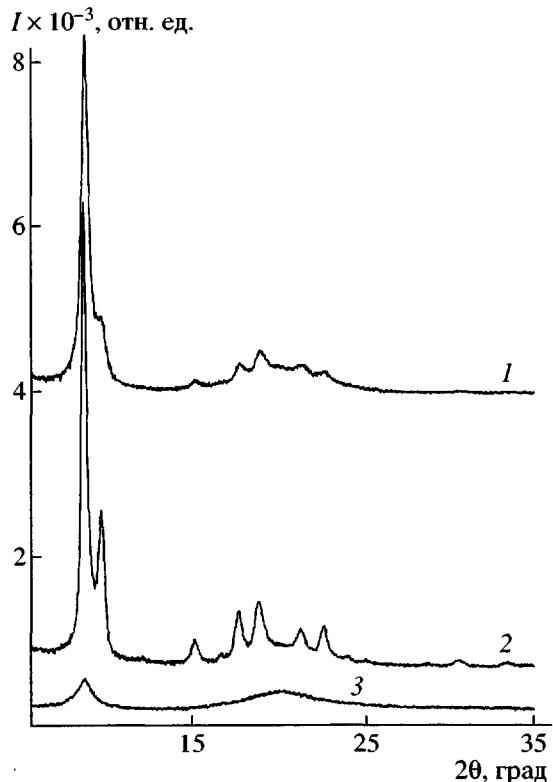


Рис. 7. Экваториальные дифрактограммы ориентированного при 20°C образца ПГФС-2в ($\lambda = 400\%$): а – исходный, б – после отжига при 100°C ; в – дифрактограмма, полученная сканированием вдоль направления, расположенного под углом 25° от экватора.

фазу III, был приготовлен ориентацией образца, находящегося в мезофазе I ($\lambda > 1500\%$) с последующим охлаждением. Текстуррентгенограмма этого образца приведена на рис. 9. При наклоне образца по отношению к первичному пучку на соответствующий угол в отражающее положение выведен меридиональный рефлекс и два близмеридиональных рефлекса на второй слоевой линии. Дополнительное уточнение углового и азимутального положения рефлексов проведено по дифрактограммам ориентированного образца, зафиксированным при сканировании в различных азимутальных направлениях с шагом по азимуту $10\text{--}20^\circ$.

Достаточно большое число (35) зафиксированных рефлексов фазы III (рис. 9) позволило определить параметры кристаллической ячейки ПГФС-2. Экспериментальные и расчетные кристаллографические параметры кристаллической фазы ПГФС-2 (в настоящей статье они не приведены) хорошо индицируются в предположении орторомбической ячейки симметрии $Pbn2_1$, предложенной в работе [11] для ПДФС на основании результатов молекулярного моделирования. Естественно, что параметры ячейки установленные для ПГФС-2, оказались несколько больше, чем для ПДФС (табл. 3). Каждая ячейка содержит две

полимерные цепи ($n = 2$), т.е. четыре мономерных звена ($k = 4$). Отметим, что зарегистрированные рефлексы полностью подчиняются законам погасания для пространственной группы $Pbn2_1$, а относительные интенсивности рефлексов очень хорошо соответствуют значениям интенсивности, рассчитанным методом молекулярного моделирования [11] для орторомбической ячейки ПДФС.

Как уже отмечено выше, установить структурные характеристики ПГФС-1 при 20°C напрямую не удалось. Однако на основании ряда перечисленных ранее факторов можно предположить, что структурные параметры фаз III и II для ПГФС-1 близки аналогичным характеристикам, полученным для ПГФС-2. Дифрактограмма блочного образца ПГФС-1 после отжига при 160°C содержит восемь брэгговских рефлексов, по которым были рассчитаны предполагаемые параметры орторомбической ячейки симметрии $Pbn2_1$ для кристаллической фазы ПГФС-1 (табл. 3).

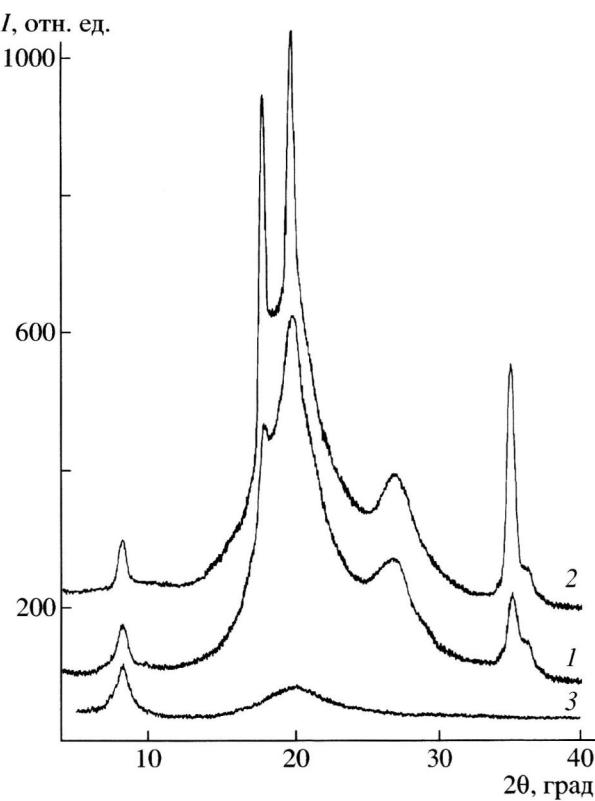


Рис. 8. Меридиональные дифрактограммы ПГФС-2в, ориентированного при 20°C ($\lambda = 400\%$): 1 – исходный; 2 – после отжига при 100°C; 3 – распределение интенсивности рассеяния от аморфной изотропной компоненты (получено при сканировании под углом 25° от экватора, см. рис. 7).

Значение периодов идентичности $c = 4.94 \text{ \AA}$, рассчитанное для макромолекул ПДФС [11], и значения $c = 5.10$ и 5.08 \AA , установленные нами для мак-

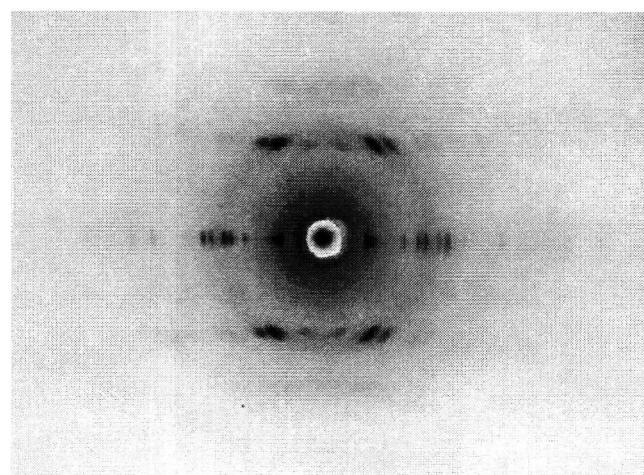


Рис. 9. Текстуррентгенограмма образца ПГФС-2в ($\lambda > 1500\%$), полученного ориентацией в мезофазе.

ромолекул ПГФС-1 и ПГФС-2 в кристаллической фазе, соответствует длине одного фрагмента Si–O–Si–O с плоской конформацией и *транс-цис*-расположением соседних связей Si–O. Этот означает, что силоксановая цепь сополимеров, как и гомополимера [11], в кристаллической фазе имеет не спиральную, а практически плоскую *транс-цис*-конформацию, что является достаточно распространенным для полисилоксанов. В частности, аналогичный вывод был сделан в работе [13] при изучении полидиэтилсилоксана. Кроме того, в ряде теоретических работ [14–16] показано, что для линейных полиорганосилоксанов наиболее стабильной является именно *транс-цис*-конформация основной цепи.

Таблица 3. Характеристики кристаллической структуры ПДФС [11] и гексилсодержащих сополимеров на основе ПДФС

Полимер	Параметры орторомбической ячейки симметрии $Pbn2_1$ ($n = 2$),				$\Sigma \Delta V_i^*, \text{\AA}^3$	$\rho_p^{***}, \text{г}/\text{cm}^3$	k^{***}	$S^{****}, \text{\AA}^2$
	a	b	c	$V_{\text{яч}}, \text{\AA}^3$				
ПДФС	20.145	9.829	4.940	978.146	186.3	1.346	0.76	99.00
ПГФС-1	21.05	10.34	5.10	1110.05	191.03	1.194	0.69	109.36
ПГФС-2	21.30	10.39	5.12	1133.09	193.40	1.174	0.68	110.65

Примечание. Каждая ячейка содержит две полимерные цепи ($n = 2$), т.е. четыре мономерных звена ($k = 4$). Для сополимеров рассчитано среднее значение $\Sigma \Delta V_i$, которое увеличивается в ряду ПГФС-1–ПГФС-2–ПГФС-3 и составляет 191.03, 193.40 и 195.75 \AA^3 соответственно.

* Сумма ван-дер-ваальсовых объемов инкрементов атомов, входящих в элементарное звено [12].

** Рентгеновская плотность (рассчитана по формуле $\rho_p = 1.6602 \Sigma Z / V_{\text{яч}}$, где ΣZ – сумма атомных весов всех атомов, находящихся в ячейке с объемом $V_{\text{яч}}$. Для звена ПДФС – $\Sigma Z = 198.30$, а для звена [HexPhSiO] – $\Sigma Z = 206.36$. Тогда средние значения ΣZ для сополимеров ПГФС-1, ПГФС-2 и ПГФС-3, соответственно равны 199.64, 200.315 и 200.99).

*** Коэффициент упаковки [12].

**** Площадь, приходящаяся на одну полимерную цепь в плоскости ab .

*Структурные характеристики
низкотемпературной мезофазы II*

Как видно из рис. 9, ориентированный до $\lambda > 1500$ в мезофазе I образец ПГФС-2в содержит очень незначительную долю изотропной аморфной компоненты. В то же время в меридиональной области наблюдается сгущение интенсивности диффузного характера, угловое положение которого не совпадает с положением второго аморфного гало на рентгенограмме изотропной компоненты (рис. 7, кривая *в*). При этом на экваторе присутствует рефлекс, практически совпадающий по угловому положению с рефлексом [200] кристаллической фазы, но существенно отличающийся от него азимутальной полушириной. Все это указывает на присутствие в ПГФС-2 при 20°C некристаллической упорядоченной компоненты.

Более детальный анализ структурных особенностей некристаллической упорядоченной компоненты ПГФС-2, сосуществующей с кристаллической и аморфной компонентами ниже температуры перехода в мезофазу I, был проведен по данным для образца, ориентированного в мезофазе I до $\lambda \sim 800\%$ (у этого образца доля некристаллических фаз была значительной). Анализ проводили по дифрактограммам, полученным сканированием по различным азимутальным направлениям. Как видно из рис. 10 и 11, картина меридионального рассеяния содержит три диффузных максимума с угловыми положениями $2\theta_{a1} \approx 8.39^\circ$, $2\theta_{a2} \approx 19.80^\circ$ и $2\theta_{a3} \approx 26.60^\circ$. Значения $2\theta_{a1}$ и $2\theta_{a2}$ практически совпадают с угловым положением первого и второго аморфного гало на дифрактограмме изотропной аморфной фазы (рис. 8, кривая 3). При этом по мере увеличения угла ϕ , т.е. при приближении к экватору, интенсивность рассеяния при $2\theta_{a1}$ возрастает, а при $2\theta_{a2}$ уменьшается. Это означает, что аморфная компонента частично ориентирована. Максимум при $2\theta_{a1}$ отвечает в основном за межмолекулярное рассеяние, а максимум при $2\theta_{a2}$ – за внутримолекулярное и за рассеяние на неупорядоченном боковом обрамлении. Что касается максимума при $2\theta_{a3}$, то он не может быть отнесен к рассеянию на аморфной компоненте.

Как видно из рис. 10, угловое положение максимума M_m при $2\theta_{a3}$ существенно зависит от угла поворота по азимуту ϕ , в то время как полуширина $\Delta_{1/2}$ практически не меняется и составляет 1.8–

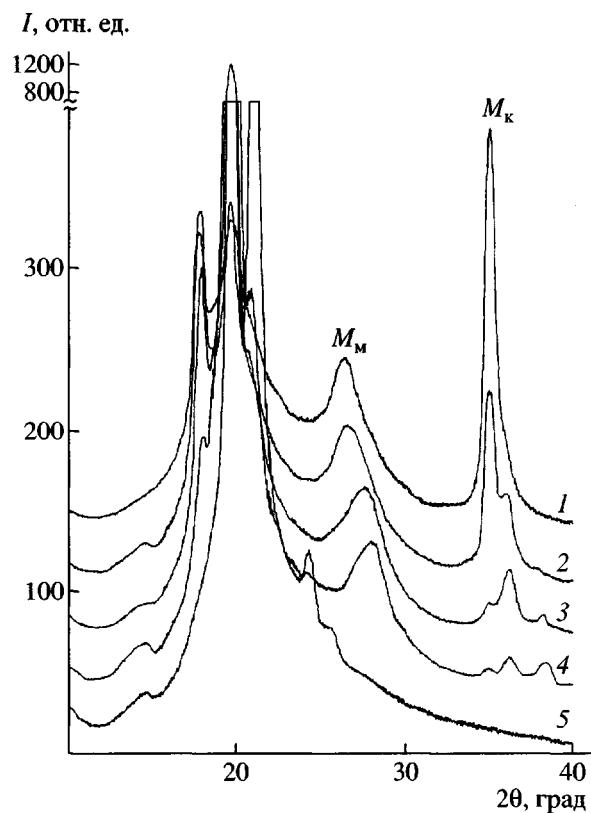


Рис. 10. Азимутальная съемка ПГФС-2в, ориентированного в мезофазе I до $\lambda \sim 800\%$. Фрагменты дифрактограмм, полученных сканированием вдоль меридиана ($\phi = 0$) (1) и под разными углами к меридиану $\phi = 7^\circ$ (2), 14° (3), 21° (4) и 28° (5). M_k – меридиональный рефлекс 002 кристаллической фазы. M_m – меридиональный рефлекс некристаллической компоненты (мезофазы II).

1.9°. Так, например, на меридиане при $\phi = 0$, $2\theta_{a3} = 26.60^\circ$, $\Delta_{1/2} = 1.8^\circ$, а при $\phi = 24^\circ - 2\theta_{a3} = 27.99^\circ$, а $\Delta_{1/2} = 1.9^\circ$. Отметим, что для кристаллической фазы полуширина меридионального рефлекса M_k при $2\theta = 35.07^\circ$ существенно меньше, $\Delta_{1/2} = 0.6^\circ$, т.е. она сопоставима с полушириной экваториальных и квадрантных рефлексов кристаллической фазы III, для которых $\Delta_{1/2} = 0.45\text{--}0.60^\circ$. Наконец, следует подчеркнуть, что максимум при $2\theta_{a3}$ нельзя рассматривать как результат суперпозиции многочисленных рефлексов на третьей слоевой линии для орторомбического кристалла. Действительно, если считать, что рефлекс M_k при $2\theta = 35.07^\circ$ является отражением 004, то рефлекс, соответствующий отражению 003, должен быть локализован при $2\theta = 30.25^\circ$, а все рефлексы типа $hk3$ – при $2\theta > 30.25^\circ$. Иначе говоря, близмеридиональное рассеяние в области $2\theta_{a3}$ никак не связано и с кристаллической компонентой.

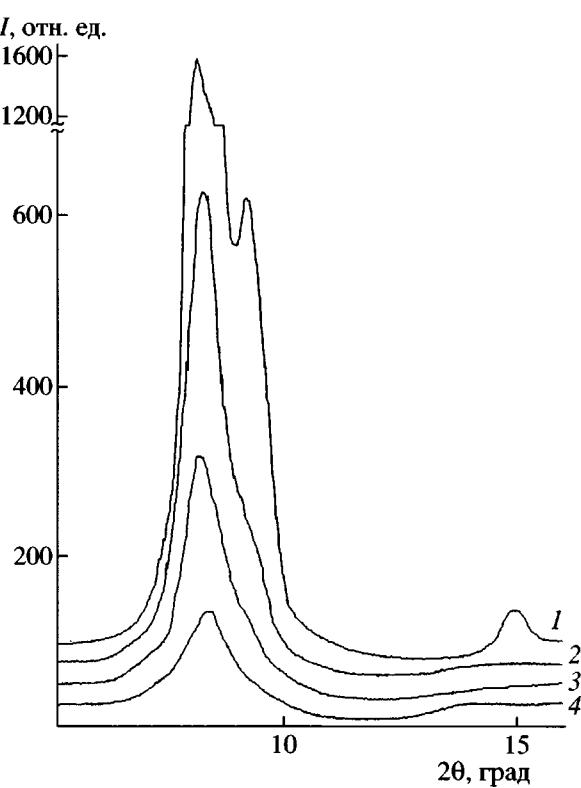


Рис. 11. Азимутальная съемка ГФС-2, ориентированного при T_k ($\lambda = 400\%$). Фрагменты дифрактограмм, полученных сканированием под углом $\phi = 0$ (экватор) (1), 10° (2), 15° (3) и 20° (4).

Из изложенного выше становится очевидным, что сгущение диффузного характера M_m , наблюдаемое на текстуррентгенограмме образца ПГФС-2в, ориентированного в мезофазе I (рис. 9), является суперпозицией меридионального и близмеридиональных широких рефлексов, относящихся к рассеянию на некристаллической упорядоченной компоненте. Рассчитанная из значения $2\theta_{a3}$ внутримолекулярная периодичность c^* = 3.35 Å характерна для макромолекул линейных полиорганосилоксанов со спиральной конформацией основной цепи [2].

Итак, конформационные характеристики макромолекул, образующих две упорядоченные фазы при 20°C, различны: для истинно кристаллической фазы III свойственна практически плоская *транс-цик*-конформация, в то время как для мезоморфной фазы II наиболее вероятна спиральная конформация цепей.

К сожалению, анализ кривых экваториального и близэкваториального рассеяния (рис. 11) не дает однозначной информации о характере уп-

аковки в базисной плоскости макромолекул, образующих мезофазу II. Однако при рассмотрении распределения интенсивности рассеяния в области локализации двух первых рефлексов типа $hk0$ кристаллической фазы $2\theta = 7-11^\circ$ выявляется резкое изменение в соотношении интегральных интенсивностей рефлексов 200 и 110 при незначительном отклонении от экватора: в области экватора $I_{200} : I_{110} = 100 : 28$, а при отклонении от экватора на 10° $I_{200} : I_{110} = 100 : 12$. На основании этих данных, анализа текстуррентгенограмм (рис. 9), а также учитывая ранее отмеченные различия в конформации макромолекул, формирующих кристаллическую фазу и сосуществующую с ней мезофазу II, можно предположить следующее. В мезофазе II макромолекулы ПГФС-2 со спиральной конформацией формируют гексагональную упаковку, отличающуюся от аналогичной упаковки в мезофазе I наличием порядка вдоль оси макромолекул. Параметр a гексагональной ячейки мезофазы II при 20°C составляет 12.30 Å. Поэтому мы считаем, что низкотемпературную мезофазу II по типу упорядоченности можно отнести к колончатым мезофазам типа *Col_{ho}*.

Авторы признательны С.Н. Чвалуну за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
- Molenberg A., Moeller M., Sautter E. // Progr. Polym. Sci. 1997. V. 22. № 5. P. 1133.
- Бузин М.И., Квачев Ю.П., Свистунов В.С., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 66.
- Папков В.С., Герасимов М.В., Бузин М.И., Ильина М.Н., Казарян Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1687.
- Harkness B.R., Tachikawa M., Mita I. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1323.
- Babchinitser T.V., Kazaryan L.G., Tartakovskaya L.M., Vasilenko N.G., Zhdanov A.A., Korshak V.V. // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1527.
- Дубчак И.Л., Бабчинцер Т.М., Казарян Л.Г., Тартаковская Л.М., Василенко Н.Г., Жданов А.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 65.

8. Тартачковская Л.М., Исаев Ю.В., Божко С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 4. С. 191.
9. Божко С.В., Тартачковская Л.М., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Матухина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1828.
10. Цванкин Д.Я., Левин В.Ю., Папков В.С., Жуков В.П., Жданов А.А., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2126.
11. Grigoras S., Qian C., Crowder C., Harkness B., Mita I. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7370.
12. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М. : Химия, 1983.
13. 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. № 7. P. 1043.
14. Grigoras S. Computational Modeling of Polymers / Ed. by Bicerano J. New York: Marcel Dekker, 1992.
15. Bahar I., Zuniga I., Dodge R., Mattice W.I. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 11. P. 2986.
16. Grigoras S., Lane T.H. // Comput. Chem. 1988. V. 9. № 1. P. 25.

Structure of Ordered Phases in Hexylphenylsiloxane Copolymers

E. V. Matukhina*, E. E. Antipov*, N. N. Makarova**, and Yu. K. Godovsky

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

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

***Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

Abstract—The temperature evolution of the phase state and structure of ordered phases in linear poly(hexylphenylsiloxanes) $\{[\text{Ph}_2\text{SiO}]_m[\text{HexPhSiO}]\}_p$ with $m = 2, 3$, and 5 was studied by the methods of DSC and X-ray analysis. This complex study made it possible to identify phase transitions and to assess temperature intervals of the existence of such ordered phases. It was shown that polymers with $m = 3$ and 5 are able to produce one crystalline and two mesomorphic phases in different temperature intervals. Throughout the temperature region below the isotropization point, a polymer with $m = 2$ exists in the mesomorphic phase; at T_g , this polymer is transformed into the mesomorphic glass. An analysis of X-ray characteristics allows structural identification of crystalline and mesomorphic modifications. Crystal cells of polymers with $m = 3$ and 5 are shown to be orthorhombic (symmetry $Pbn2_1$) with parameters $a = 21.30, 21.05 \text{ \AA}$, $b = 10.39, 10.34 \text{ \AA}$, and $c = 5.12, 5.10 \text{ \AA}$. Orthorhombic cells involve two polymer chains, and each cell contains four monomer units. The low-temperature mesophase of crystallizable polymers and the high-temperature mesophase formed in all the three polymers under study belong to columnar mesophases Col_{ho} and Col_{hd} , respectively.