

УДК 541.64:547.1'128

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИЛАНСИЛОКСАНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, ПОВЕДЕНИЕ В БЛОКЕ И В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЯХ¹

© 2007 г. Н. Н. Макарова*, Ю. К. Годовский, Д. Ю. Ларкин*, А. И. Бузин***

*Институт элементоорганических соединений имени 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

***Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 23.05.2006 г.
Принята в печать 21.08.2006 г.

Гетерофункциональной поликонденсацией *транс*-2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана с 1,3- или 1,4-дихлордекаметилциклогексасиланами синтезированы *транс*-тактические циклонейные кремнийорганические сopolимеры с регулярным чередованием декаметилциклогексасилоксновых и декаметилцикlosилановых звеньев. Строение сopolимеров доказано методами спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР, ^{29}Si , ИК, ММ и элементного анализа. Методами ДСК, рентгенографии, поляризационной оптической микроскопии изучено фазовое поведение этих сopolимеров в блоке и установлено, что они способны существовать в мезоморфном состоянии в широком интервале температур. Исследована способность циклонейных кремнийорганических сopolимеров к растеканию на межфазной поверхности вода–воздух и формированию монослоев; продемонстрировано влияние цикlosилановых звеньев, являющихся структурными изомерами, на характер изотерм поверхностного давления указанных сopolимеров.

В наших предыдущих исследованиях была обнаружена способность циклонейных полиоргансилоксанов (ЦЛ ПОС) формировать одно- и двумерные мезоморфные структуры в блочном состоянии и изучено влияние различных макромолекулярных характеристик на эту способность [1, 2]. В частности, установлено, что указанные структуры оказываются вполне устойчивыми не только при непосредственном соединении силоксановых циклов, но и в случае соединения их между собой линейными силоксановыми или бис-силилметиленовыми связями, причем длина линейной связки не должна превышать 6.0–7.0 Å [2]. Существенно, что в проведенных исследова-

ниях была также открыта способность мезоморфных ЦЛ ПОС растекаться на межфазной границе вода–воздух и формировать монослои (пленки Ленгмюра), которые при боковом сжатии трансформировались в полислои [3].

Цель настоящей работы – синтез мезоморфных силансилоxсновых сopolимеров с регулярным чередованием силановых (гидрофобных) и силоксановых (гидрофильных) циклов и выявление роли соотношения между этими звеньями в формировании монослоев, а также их способности трансформироваться в полислои непосредственно на поверхности воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si регистрировали на спектрометре “Bruker AMX-400” при 20°C в C_6D_6 , ИК-спектры – на спектрометре “Specord M-82” в таблетках с КBr. Температуру и энталпию фазовых переходов изученных соединений опре-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 03-03-32665).

E-mail: nmakar@ineos.ac.ru (Макарова Наталия Николаевна).

деляли методом ДСК на приборе "Perkin-Elmer DSC-7", скорость нагревания 20 град/мин ($T_{\text{н}}$ – температура изотропизации).

РСА измерения проводили на генераторе (12 кВт) с вращающимся медным анодом фирмы "Rigaku Denki" (Япония). Для получения двумерных картин дифракции в больших и малых углах использовали двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор "GADDS" фирмы "Bruker AXS" (Германия) с плоским графитовым монохроматором, установленном на первичном пучке. Для более точных измерений в экваториальном направлении применяли стандартный гониометр фирмы "Rigaku" со щелевой коллимацией и Ni-фильтром. Его же использовали для высокотемпературных съемок в комбинации со специально изготовленной термоприставкой. Фазовое состояние образцов определяли методом оптической поляризационной микроскопии с помощью микроскопа "Axiolab Pol" ("Zeiss"), нагревательный столик с системой управления ("Linkam").

Для получения мономолекулярных пленок применяли растворы полимеров в хлороформе, растворы мономеров в ацетоне (фирма "Merck", чистота 99%) концентрация 1 мг/мл. Изотермы поверхностного давления (π - A -изотермы) снимали на установке для исследования монослоев и пленок Ленгмюра–Блодже MDT-LB5 (HT-МДТ, Зеленоград). Поверхностное давление измеряли методом Вильгемьми на фильтровальной бумаге. Раствор на поверхность субфазы наносили при помощи микрошприца объемом 50 мкл. До начала опыта поверхность с монослоем вещества выдерживали в течение 10 мин для полного испарения растворителя и установления равновесия в системе. Размер рабочей поверхности между двумя подвижными барьерами 3×10^{-2} м². Возможная ошибка измерения поверхностного давления составляла 10^{-4} н/м.

Синтез сополимера I проводили следующим образом. В трехгорловую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, капельной воронкой (предварительно вакуумировали и заполняли сухим аргоном, затем нагревали при 100°C в вакууме 20 мин и снова заполняли аргоном) помещали 0.1990 г (5.1×10^{-4} моля) 1,4-дихлордекаметилциклогексасилана (смесь изомеров *транс* : *цис* = 55 : 45) в 0.5 мл абсолютного диэтилового эфира. При перемешивании в токе

аргона в течение 2 ч порциями добавляли 0.2291 г (5.1×10^{-4} моля) *транс*-2,8-дигидрокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксана, 0.1060 г (1.34×10^{-3} моля) пиридина в 0.5 мл абсолютного диэтилового эфира. После введения реагентов смесь перемешивали 4 ч при 20°C, добавляли 1.5 мл толуола и нагревали 15 ч при 70–72°C. К реакционной массе добавляли 2.0 мл толуола, осадок $C_5H_5N \cdot HCl$ отфильтровывали, толуольный раствор промывали много-кратно водой, растворитель отгоняли в вакууме при 80°C (1 мм рт. ст.). Продукты реакции при перемешивании растворяли в 1.0 мл бензола, после добавления 0.8 мл метанола образовался белый раствор, при стоянии выпал полимер. После вакуумирования при 80°C (1.0 мм рт. ст.) в течение 8 ч получили 0.35 г (89.0%) сополимера I с $\eta_{\text{уд}} = 0.12$, $M_w = 2.0 \times 10^4$, $M_n = 1.1 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.82$ (ГПХ), $T_c = -64^\circ\text{C}$, $T_{\text{мф}1-\text{мф}2} = 72^\circ\text{C}$, $T_{\text{н}} > 250^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 31.12; H 7.77; Si 43.71.

Для $C_{20}H_{60}Si_{12}O_8$
вычислено, %: C 31.37; H 7.89; Si 44.01.

В спектре ЯМР ^1H (δ, м. д.) сополимера I присутствуют сигналы 0.39 (с, 24H, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$); 0.45 (с, 24H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.60 (с, 6H, $\text{O}(\text{CH}_3)\text{SiSi}$), 0.73 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$), спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м. д.): 6.37 (с, 2Si, $\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{SiSi}$); –22.19 (с, 4Si $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$); –44.05 (с, 4Si, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); –65.21 (с, 2Si, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$); сигналы от структурного изомера 1,3-декаметилциклогексасиланового фрагмента 6.09 (с, 2Si, $\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{SiSi}$), –42.76 (с, 3Si $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); ИК-спектр (ν, cm^{-1}): 768(Si–Si), 808 (CH_3), 1034 и 1074(Si–O), 1266 (SiCH_3), 2794, 2958 (CH_3).

Синтез сополимера II проводили аналогично сополимеру I, используя 0.2440 г (6.26×10^{-4} моля) 1,3-дихлордекаметилциклогексасилана (смесь изомеров *транс* : *цис* = 70 : 30) в 0.3 мл абсолютного диэтилового эфира и 0.2810 г (6.26×10^{-4} моля) *транс*-2,8-дигидрокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксана. Получено 0.35 г (73.0%) сополимера II с $\eta_{\text{уд}} = 0.12$, $M_w = 2.4 \times 10^4$, $M_n = 10.1 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.43$, $T_c = -57.0^\circ\text{C}$, $T_{\text{н}} = 158^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 31.56; H 7.81; Si 43.87.

Для $C_{20}H_{60}Si_{12}O_8$
вычислено, %: C 31.37; H 7.89; Si 44.01.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д): 0.39 (с, 24Н, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$); 0.45 (с, 18Н, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0.47 (с, 6Н, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0.57 (с, 3Н, $\text{O}(\text{CH}_3)\text{SiSi}$), 0.64 (с, 3Н, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$), 0.70 (с, 3Н, $\text{O}(\text{CH}_3)\text{SiSi}$), 0.77 (с, 3Н, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$); спектр ЯМР ^{29}Si (δ , м. д.): 6.06 (с, 2Si, $\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{SiSi}$); -22.95 (с, 4Si, $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})$); -42.78 (с, 3Si, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); -48.26 (с, 1Si, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); -65.07 (с, 2Si, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$); ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 701, 766 (SiSi), 803 (CH_3), 1034 и 1076 (SiO), 1266 (SiCH_3), 2901, 2961 (CH_3).

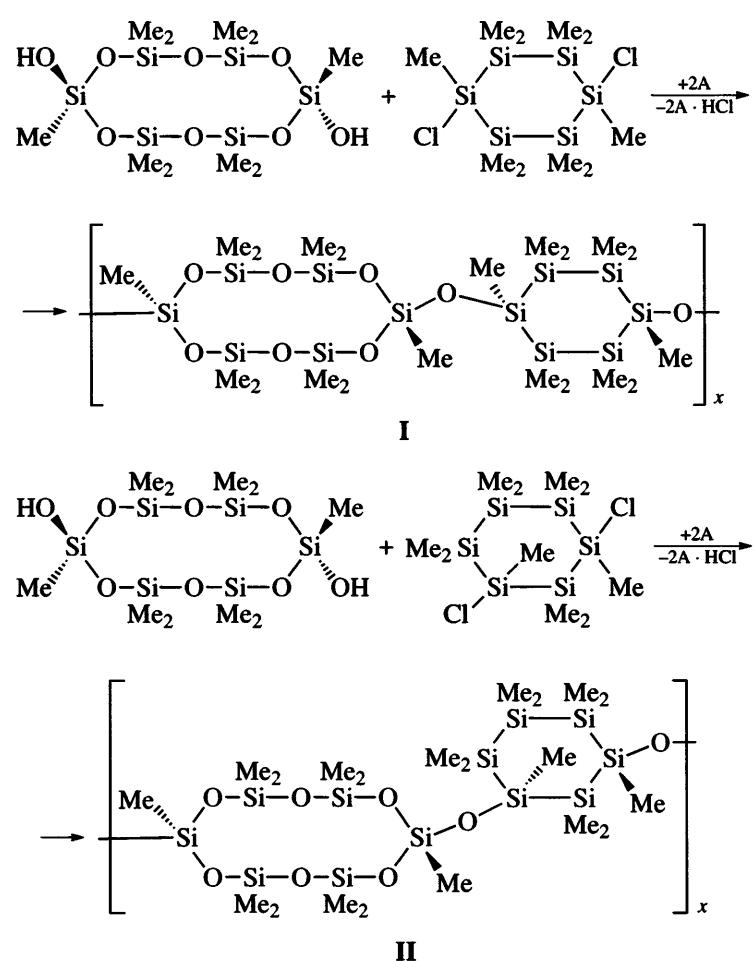
Гомополимер поли[декаметилциклогексасилан-1,3-диил] (III) получали по методике [4] ($[\eta] = 0.03$ дЛ/г, $M_w = 6 \times 10^3$, $T_{\text{тв}} = 51\text{--}53^\circ\text{C}$), гомополимер полигокси(декаметилциклогексасилоксан-2,8-диил) (IV) – по методике [5] ($[\eta] = 0.15$ дЛ/г,

$M_w = 4.6 \times 10^4$, $M_n = 21.8 \times 10^3$, $T_c = -91^\circ\text{C}$, $T_g > 280^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез циклических силансиликсовых сополимеров

Циклические силансиликсовые сополимеры получали взаимодействием *транс*-2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана с 1,3- и 1,4-дихлордекаметилциклогексасиланами (последние являлись смесью изомеров *транс* : *цис* = 70 : 30 и 55 : 45 соответственно) в присутствии акцепторов (A) HCl (пиридина, триэтиламина) в различных растворителях (толуол, бензол, диэтиловый эфир) по схеме



Сополимеры I, II были полностью растворимы в обычных органических растворителях. При комнатной температуре сополимеры представляли собой белые порошки.

Строение сополимеров I, II подтверждено спектрами ЯМР ^1H , ЯМР ^{29}Si , ИК, а также данными элементного анализа. В спектре ЯМР ^1H сополимера I присутствуют два синглета в области

0.45 и 0.40 м. д. одинаковой интенсивности, характерные для групп $(CH_3)_2Si$ и $(CH_3)_2SiO$ и два синглета в области 0.76 и 0.60 м. д., соответствующие фрагментам CH_3SiSi и $CH_3SiO_{1.5}$. В отличие от сополимера I для сополимера II в спектре ЯМР 1H наблюдаются дублеты в области 0.45 и 0.40 м. д. для групп $(CH_3)_2Si$ и $(CH_3)_2SiO$ и два дублета в области 0.77, 0.65 и 0.71, 0.57 м. д. для фрагментов $Si-(CH_3)Si-Si$ и $(CH_3)SiO_{1.5}$ соответственно. В спектре ЯМР ^{29}Si сополимера I имеются синглеты в области 6.40 м. д. для групп $(CH_3)_2Si$ в циклосилане, -44.05 м. д. для групп $Si-(CH_3)Si(O)-Si$, а также -22.19 м. д. и -65.21 для $(CH_3)_2SiO$ и $CH_3SiO_{1.5}$ соответственно. В спектре ЯМР ^{29}Si сополимера II наблюдаются синглеты в области 6.06, -42.78, -48.26 м. д., характерные для фрагментов $(CH_3)_2Si$, $[(CH_3)_2Si]_3$ и $Si(CH_3)Si(O)Si$ в циклосилане, и синглеты в области -21.95, -65.07 м. д., соответствующие атомам кремния во фрагментах $(CH_3)_2SiO$ и $CH_3SiO_{1.5}$. В спектре ЯМР ^{29}Si сополимера I присутствуют сигналы, отвечающие хим. сдвигам сополимера II и, наоборот, при этом относительная интенсивность сигналов примеси не превышает 7–10% (рис. 1).

Следует отметить, что спектрах ЯМР ^{29}Si сополимеров I, II в области -65.00...-65.20 м. д., характерной для хим. сдвигов групп $CH_3SiO_{1.5}$, наблюдается только узкий синглет (рис. 1). В спектрах ЯМР ^{29}Si , синтезированных ранее циклолинейных органосилоксановых гомополимеров [1], всегда наблюдался квартет или триплет с разным соотношением интенсивностей в зависимости от соотношения *цис* : *транс*-изомеров в исходных дифункциональных циклосилоксанах и инверсии реакционных центров в зависимости от условий реакции гетерофункциональной поликонденсации [1]. Этот факт дает основание для предположения, что в реакции гетерофункциональной поликонденсации инверсия реакционных центров в циклогексасилоксане не происходит, а в *цис*-изомере циклогексасилане один реакционный центр инвертирует. Поскольку исходные 1,3- и 1,4-дихлордекаметилциклосилан представляли смесь *транс*-, *цис*-изомеров с соотношением 70 : 30 и 55 : 45 соответственно, в случае отсутствия инверсии реакционных центров следовало ожидать наличия трех сигналов близкой интенсивности в области -44.0...-48.0 м.д.: один сигнал для *транс*-*транс*-последовательностей

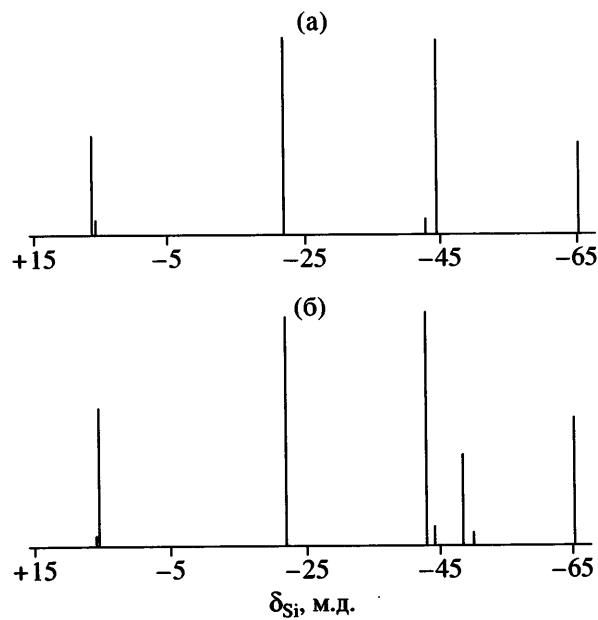


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{29}Si циклолинейных сополимеров I (а) и II (б).

звеньев и два для *транс*-*цис*-, *цис*-*транс*-последовательностей. На рис. 1 видно, что для сополимеров I, II в областях +5.9...+6.1 м. д. для $Si(CH_3)SiSi$ и -65.0...-65.2 м. д. для $CH_3SiO_{1.5}$ присутствует лишь один сигнал от атомов кремния циклов, соединенных через кислородный мостик. Значит, образующиеся сополимеры в данных условиях реакции гетерофункциональной поликонденсации имеют высокую стереорегулярность из *транс*-*транс*-последовательностей (выше 90%). Нельзя также исключить, что получены атактические сополимеры, в спектре ЯМР ^{29}Si которых разница в хим. сдвигах сигналов от $SiSi(CH_3)OSiSi$ и $CH_3SiO_{1.5}$ от разных последовательностей будет менее 0.005 м. д. Поскольку наблюдаемые сигналы от указанных фрагментов в спектре ЯМР ^{29}Si сополимеров узкие (рис. 1), это подтверждает сделанное выше предположение об инверсии реакционных центров в исходных *цис*-изомерах дихлордекаметилциклогексасиланах. Таким образом, в результате реакции гетерофункциональной поликонденсации в использованных условиях нам удалось получить сополимеры с регулярным чередованием циклосилоксановых и циклосилиановых звеньев, при этом стереоспецифичность реакции гетерофункциональной поликонденсации выше 90%.

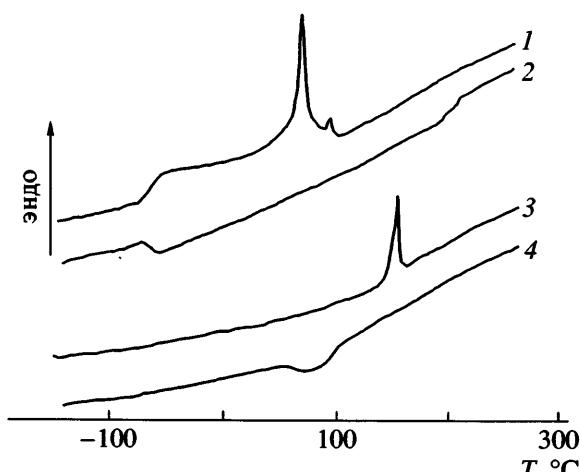
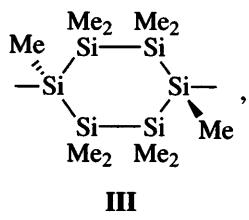


Рис. 2. Кривые ДСК сополимеров I (1, 2) и II (3, 4). 1, 3 – нагревание, 2, 4 – охлаждение. Скорость 20 град/мин.

В ИК-спектрах сополимеров I, II присутствуют полосы поглощения, характерные для связей Si–CH₃, SiOSi, при 1266, 1034 и 1076 см⁻¹ соответственно, 766, 701, 655 см⁻¹ для связи Si–Si, а также для групп Si(CH₃)₂ и CH₃ при 803, 854 и 2901, 2961 см⁻¹. В отличие от ИК-спектра гомополимера поли(декаметилциклогексасилан-1,3-диил)а



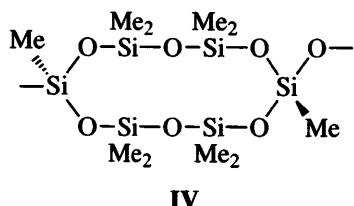
в котором для связей Si–Si в области 760–800 см⁻¹ имеются две интенсивные полосы при 762 и 791 см⁻¹. В УФ-спектре сополимеров I, II происходит батохромный сдвиг при $\lambda = 280$ нм, однако интенсивность его значительно меньше, чем гомополимера III, что указывает на уменьшение эффекта сопряжения в сополимерах I и II.

Фазовые состояния и переходы в сополимерах I и II

На термограммах первого нагревания для сополимеров I и II (рис. 2) наблюдаются два температурных перехода. Прежде всего, для обоих сополимеров выявляется температура стеклования в области температур -70...-50°C. Для сополимера I при дальнейшем нагревании характерен дублетный эндотермический пик в интервале от 50–

100°C с общей теплотой $\Delta H = 4.5$ Дж/г. При этом максимумы пиков наблюдаются при 72 и 96°C. Для сополимера II проявляется пик в интервале 130–160°C с максимумом при 158°C и теплотой $\Delta H = 3.0$ Дж/г. Столь незначительные величины теплоты переходов для сополимеров I и II характерны для переходов мезофаза 2–мезофаза 1 ($T_{\text{мф2-мф1}}$) и мезоморфный полимер–изотропный расплав ($T_{\text{мф-и}}$). Предельные температуры нагревания для обоих сополимеров составляли 230°C. При последующем охлаждении сополимера I со скоростью 20 град/мин до -140°C на термограмме не появляются экзотермические пики и имеется только ступенька, соответствующая переходу в стеклообразное состояние в температурном интервале, близком к тому, который наблюдается при нагревании. Для сополимера II охлаждение с такой же скоростью сопровождается появлением небольшого экзотермического эффекта ($\Delta H = 2.2$ Дж/г) в интервале 100–60°C и ступенька при стекловании.

На дифрактограммах сополимера I, полученных при 85, 200 и 224°C, присутствует лишь два рефлекса, один из которых достаточно узкий с полушириной 30' при $2\theta = 10.60^\circ$, а второй представляет собой широкое аморфное гало с максимумом $2\theta = 23.50^\circ$ (рис. 3). Аналогичную дифрактограмму мы наблюдали ранее для гомополимера поли[окси(декаметилциклогексасилоксан-2,8-диил)]а [1]



В отличие от сополимера I для сополимера II на дифрактограмме имеется пик в области $2\theta = 9^\circ$ – 12° с двумя максимумами при 10.35° и 11.75° , а также аморфное гало при $2\theta = 24.0^\circ$. Следует отметить, что интенсивность пика в этой области для сополимера I значительно выше, чем для сополимера II. Наконец, на рис. 4 представлена дифрактограмма гомополимера III (со степенью полимеризации, равной пяти) (кривая 4). Сравнение кривых 3 и 4 показывает, что для обоих полимеров наблюдается дублетное расщепление пика с одинаковым положением максимумов. Однако интенсивность указанных максимумов имеет об-

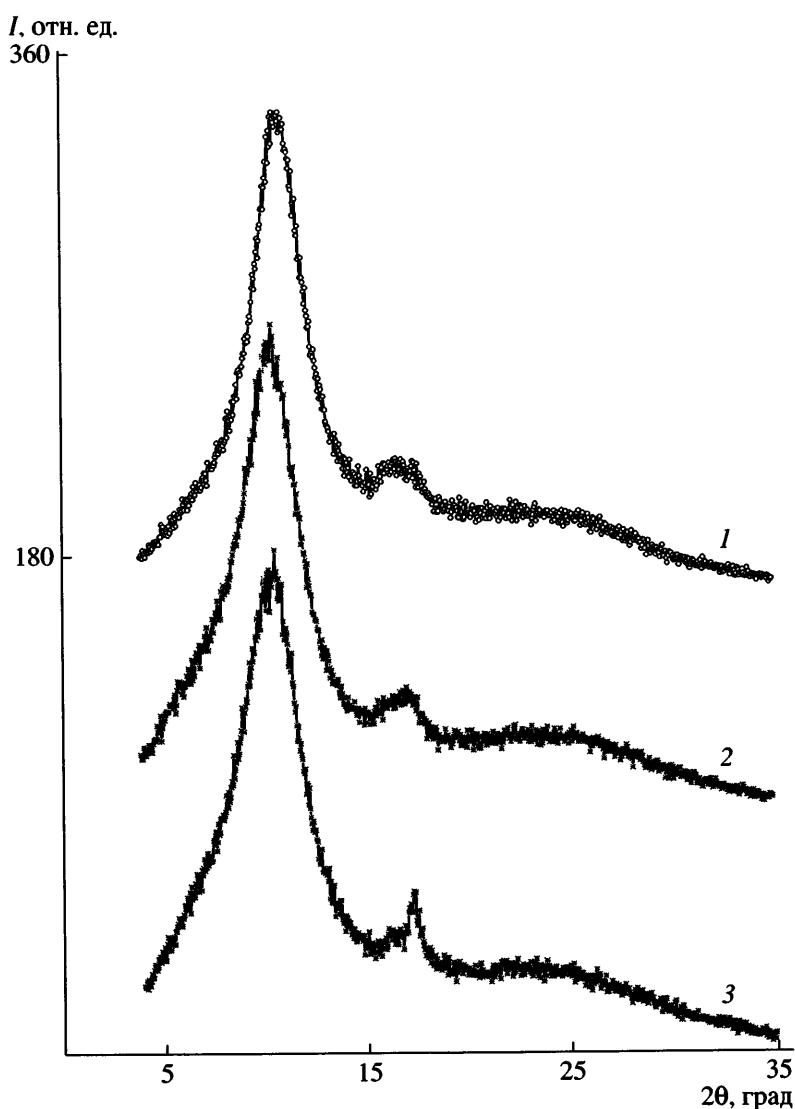


Рис. 3. Дифрактограммы сополимера I при 80 (1), 200 (2) и 224°C (3).

ратный характер: более интенсивным для гомополимера является максимум при $2\theta = 10.35^\circ$. По-видимому, максимум при $2\theta = 10.35^\circ$ как для сополимеров, так и гомополимеров отвечает за порядок между слоями, поскольку для них эта величина имеет одинаковое значение. Степень полимеризации не оказывает при этом влияния на межмолекулярные расстояния между слоями. Возникновение второго рефлекса при $2\theta = 11.75^\circ$ в сополимере II и гомополимере III, вероятно, связано с появлением дополнительного порядка внутри слоя – с расположением циклогексасилана относительно соседних циклов с расстоянием между слоями, равным 7.6 Å.

Поляризационно-оптические исследования, проведенные в тонком слое сополимеров между двумя покровными стеклами в интервале $-60\dots+250^\circ\text{C}$, выявили следующую картину. Во всей указанной температурной области для сополимера I присутствуют четко выраженные двулучепреломляющие структуры, образованные цилиндраподобными элементами. Существенно, что такая картина сохраняется вплоть до температуры 250°C , и это позволяет заключить, что до 250°C изотропизация образца не наблюдается. Для сополимера II картина отличается принципиально. Двулучепреломляющие структуры сохраняются в образце лишь при нагревании до 170°C , а выше указанной температуры образец находится в изотропном со-

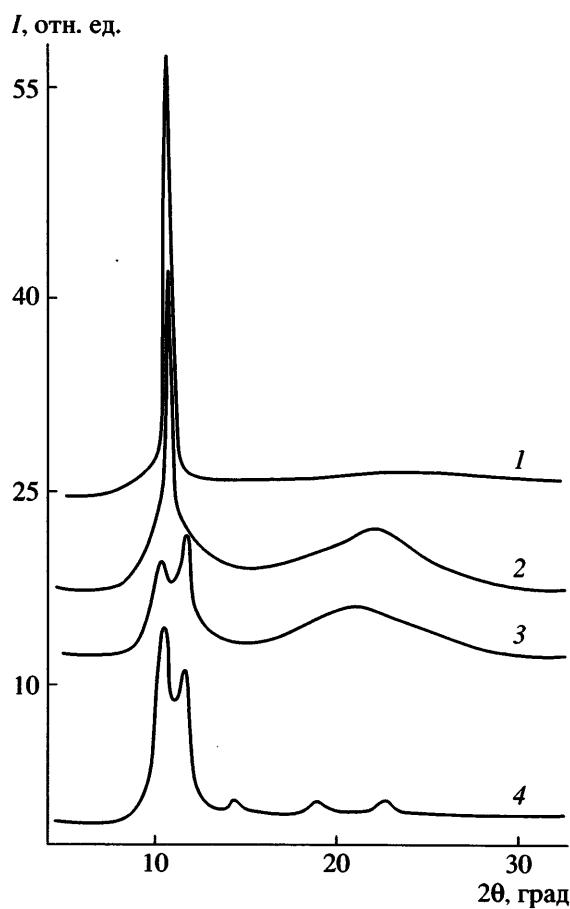


Рис. 4. Дифрактограммы гомополимера IV (1), сополимеров I (2) и II (3), а также гомополимера III (4).

стоянии. При охлаждении изотропного расплава сополимера II со скоростью 20 град/мин исходные двулучепреломляющие структуры возникают в интервале 130–150°C. Такое поведение вполне согласуется с данными ДСК и температурного рентгеновского исследования, показывающего, что в сополимере II наблюдается один обратимый фазовый переход мезофаза–изотропный расплав ($T_{\text{мф-и}}$).

Ранее нами было установлено, что ЦЛ ПОС способны находиться в мезоморфном состоянии в блоке [1]. Кроме того, эти полимеры легко растекаются на межфазной границе вода–воздух с образованием мономолекулярных пленок Ленгмюра [6, 7]. Существенно, что при боковом сжатии этих монослоев на поверхности воды они коллапсируют с образованием устойчивых мультислоев [6]. Отметим также, что способность к образова-

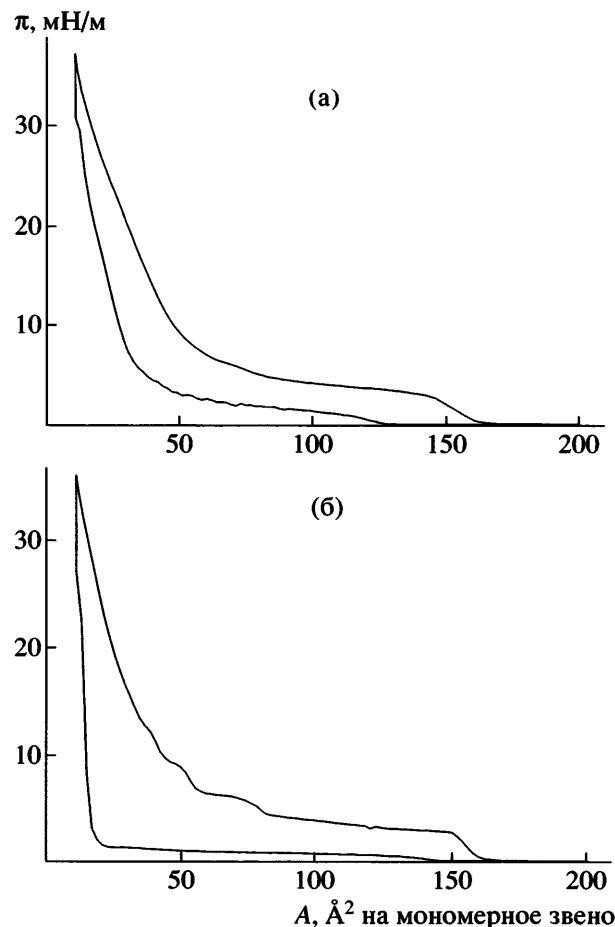


Рис. 5. Зависимость поверхностного давления π сополимеров I (а) и II (б) от площади, приходящейся на мономерное звено, на воде при 24°C. а – при сжатии, б – при расширении.

нию таких полислоев сохраняется для ЦЛ ПОС с диметилсилоксановым мостиком между циклогексасилоксановыми звеньями, хотя значение поверхностного давления при этом существенно уменьшается. При некоторой критической длине диметилсилоксановой связки способность к формированию мультислоев исчезает, хотя способность к растеканию в виде монослоя по-прежнему сохраняется. В развитие представлений о роли амфи菲尔ных элементов в структуре повторяющегося звена силоксановых сополимеров была проведена оценка способности сополимеров I, II к формированию ленгмюровского монослоя и полислоев на межфазной границе вода–воздух.

На рис. 5 приведены π - A -изотермы сополимеров I и II при комнатной температуре, полученные по стандартной методике на аппаратуре, опи-

санной ранее [8]. Как видно, сополимеры I и II, как и все отмеченные выше циклонейные полисилоксаны [6–8], способны растекаться на поверхности воды с образованием мономолекулярных пленок. Несмотря на то, что сополимеры I, II представляют собой регулярно чередующие гидрофильные метилциклогексасилоксановые и гидрофобные метилциклогексасилановые фрагменты, изотермы для обоих сополимеров демонстрируют многоступенчатый характер, свойственный многим ЦЛ ПОС. Действительно, на изотерме поверхностного давления для сополимера II наблюдается пять скачков, отвечающих за формирование пяти дискретных полислоев. Это заключение следует из сравнения площадей, соответствующих ступеням на изотерме поверхностного давления, относящихся как 1 : 0.5 : 0.33 : : 0.25 : 0.20. Значение площади на мономерное звено в области коллапса монослоя демонстрирует аддитивность. Для исследованного ранее гомополимера IV она составляет $90\text{--}100 \text{ \AA}^2$ на мономерное циклогексасилоксановое звено [3], в то время как для обоих сополимеров I и II – 150 \AA^2 на мономерное звено. Сравнение этих значений позволяет предположить, что на один циклогексасилановый цикл приходится $\sim 50 \text{ \AA}^2$. Поскольку количество атомов кислорода в звене сополимера меньше по сравнению с гомополимером IV, давление, при котором происходит отрыв сополимера II от поверхности воды, уменьшается от 10 mN/m для гомополимера IV до 5 mN/m для сополимера II (рис. 5). Для сополимера I на π - A -изо-

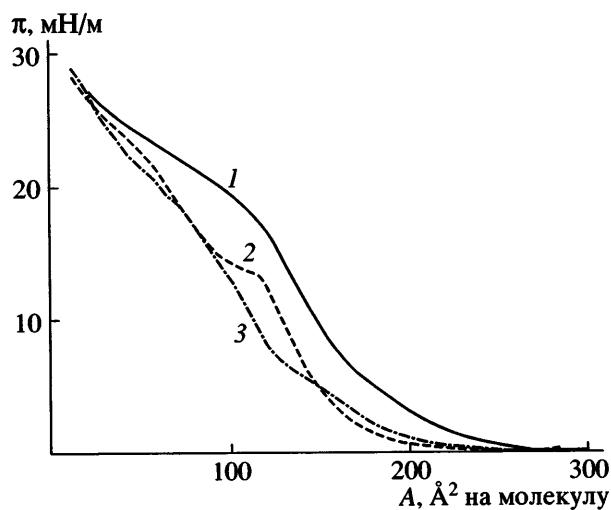
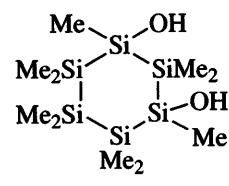
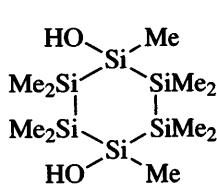
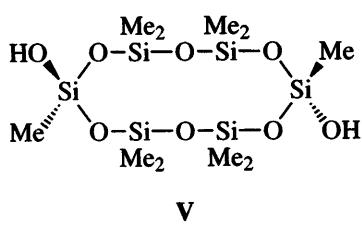


Рис. 6. Изотермы поверхностного давления мономеров: 1 – 2,8-дигидрокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксан V, 2 – 1,4-дигидроксидекаметилциклогексасилан VI и 3 – 1,3-дигидроксидекаметилциклогексасилан VII.

терме образуется устойчивый монослой. В то же время гомополимер III на водной поверхности не способен растекаться с образованием монослоя.

Для независимой оценки вкладов циклогексасилоксанового и циклогексасиланового фрагментов звена сополимера и сравнения взаимодействия гидрофильного циклосилоксана с гидрофобным циклосиланом с поверхностью воды было исследовано взаимодействие соответствующих мономеров с поверхностью воды:



Соответствующие π - A -изотермы приведены на рис. 6. Как следует из приведенных результатов мономерные соединения V, VI, VII растекаются на межфазной границе вода–воздух с образованием ленгмюровского монослоя. Сравнение π - A -изотерм соединений III, VI и VII с результатами для гомополимеров III и IV дают основание предположить, что циклогексасилановое звено, в отличие от циклогексасилоксанового, не участвует во взаимодействии с поверхностью воды. А об-

разование ленгмюровского монослоя для мономеров VI и VII присутствием двух гидроксильных групп в мономерах, обеспечивающих образование межмолекулярных водородных связей с субфазой. Таким образом, из приведенных выше данных можно заключить, что введение в основную цепь ЦЛ ПОС циклогексасиланового фрагмента не привело к исчезновению способности к формированию полислоев на поверхности воды. Следует отметить, что введение линейных диме-

тилсиликсановых и бис-(диметилсилилполиметиленовых) мостиков разной длины сопровождалось исчезновением способности к формированию полислоевых пленок [6, 9]. Поскольку длина линейного мостика для $O(Me_2SiO)_2$ сравнима с длиной 1,2,2,3,4,4,5,5,6,6-декаметилциклогексасиленового звена, можно сделать вывод, что наличие гибкого мостика $-(Me_2SiO)_n-$ в сополимерах нарушает слоевую упорядоченность в мезофазе. Из представленных результатов следует, что введение циклических гидрофобных фрагментов циклогексасиленов в сополимеры не сопровождается радикальными структурными изменениями в мезоморфном состоянии. Количественные различия в поведении сополимеров I и II обусловлены, по нашему мнению, конформационными изменениями и положением циклогексасиленового кольца относительно плоскости соседнего циклогексасилюксанового фрагмента.

Мы считаем необходимым отметить, что циклогексасилюксановые звенья могут быть использованы для получения как кремнийорганических, так и кремнийсодержащих органических сополимеров, обладающих новыми функциональными свойствами.

Авторы выражают глубокую благодарность А.В. Реброву за проведение температурного рентгеноструктурного анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
2. Makarova N.N., Godovsky Yu.K. // Progr. Polym. Sci. 1999. V. 22. P. 1001.
3. Белоусов С.И., Бузин С.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1687.
4. Ларкин Д.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2004.
5. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Годовский Ю.К., Жданов А.А. Пат. 1126579 РФ. 1993.
6. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1538.
7. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1722.
8. Зауттер Э., Белоусов С.И., Пеххольд В., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.
9. Макарова Н.Н., Астапова Т.В., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 190.

Self-Organizing Silane–Siloxane Copolymers: Synthesis and Behavior in the Block and Monomolecular Layers

N. N. Makarova^a, Yu. K. Godovsky^a, D. Yu. Larkin^a, and A. I. Buzin^c

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

^b State Scientific Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

^c Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

e-mail: nmakar@ineos.ac.ru

Abstract—*Trans* tactic cyclolinear organosilicon copolymers with a regular alternation of decamethylcyclohexasiloxane and decamethylcyclosilane units have been synthesized by the heterofunctional polycondensation of *trans*-2,8-dihydroxydecamethylcyclohexasiloxane with 1,3- or 1,4-dichlorodecamethylcyclohexasilanes. The structure of the copolymers has been studied by ¹H and ²⁹Si NMR and IR spectroscopy, molecular mass measurements, and elemental analysis. The phase behavior of these copolymers in the block has been examined by DSC, X-ray diffraction, and polarization optical microscopy. It has been demonstrated that the copolymers of interest may exist in the mesomorphic state within a wide temperature interval. The ability of cyclolinear organosilicon copolymers to spread at the water-air interface and to form monolayers has been investigated. It has been shown that cyclosilane units that are structural isomers affect the pattern of surface pressure isotherms of the said copolymers.