

УДК 541.64:539.2:547.1'128

Н. В. Чижова, Н. Н. Макарова, А. А. Шапошников

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА  
ЦИАНОБИФЕНОКСИТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСИПРОПИЛЕНОВЫХ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ЗВЕНЕ ЖК ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ  
ПОЛИОРГАНОЦИКЛОГЕКСАСИЛОКСАНОВ НА ТЕМПЕРАТУРЫ  
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

**INVESTIGATION OF INFLUENCE OF NUMBER OF  
CYANOBIPHENOXYTETRAMETHYLDISILOXYPROPYLENE SUBSTITUTING  
GROUPS IN SEGMENT OF LIQUID CRYSTALLINE CYCLOLINEAR  
POLYORGANOCYCLOHEXASILOXANES ON TEMPERATURES  
OF THEIR PHASE TRANSITIONS**

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических  
соединений имени А. Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: [nmakar@ineos.ac.ru](mailto:nmakar@ineos.ac.ru)

На основе циклолинейных полиоргааноциклосилоксанов с реакционноспособными винильными группами в силесквиоксановых и силоксановых группировках синтезированы ЖК-полимеры с 2, 4 и 6-ю цианобифенокситетраметилдисилоксипропиленовыми заместителями в звене полимера. Молекулярная структура полимеров подтверждена методами  $^1\text{H}$  ЯМР и ИК-спектроскопии, ГПХ и вискозиметрии. Методами ДСК и ПОМ установлено, что увеличение количества мезогенных группировок в циклолинейных полиоргааноциклосилоксанов (ЦЛ ПОС) повышает как температуру стеклования полимеров, так и температурный интервал существования ЖК-состояния. По данным МУУР установлено, что при увеличении количества мезогенных групп в полимерном звене наблюдается смещение положения рефлексов в область больших углов. Межцепное расстояние уменьшается от 40,0 до 29,4 Å соответственно для полимеров с 2 и 6 мезогенными группами.

**Ключевые слова:** ЖК циклолинейные полиоргааноциклосилоксаны, ПОМ, ДСК, фазовые переходы.

LC polymers with 2, 4 and 6 cyanobiphenoxytetramethylidisiloxypropylene substituents in the polymer segment based on the cyclolinear polyorganocyclosiloxanes (CLPOS) with vinyl groups reactivity in silsesquioxane and siloxane fragment were synthesized. The molecular structure of polymers was determined by  $^1\text{H}$  NMR, IR spectroscopy, GPC and viscosimetry. It was established that the increasing of mesogen groups number in CLPOS rise both polymers  $T_g$  and transition temperature of LC-state by means of DSC and POM. According to the SAXS at the increase mesogen groups number in the polymer unit, the shift of the reflexes position in the area of large angles was determined. The interlayer distances for polymers with 2 and 6 mesogen groups were decreased from 40,0 to 29,4 Å respectively.

**Key words:** cyclolinear polyorganocyclohexasiloxanes, LC polymers, polarized optic microscopy, DSC, phase transition.

## Введение

Гребнеобразные ЖК-полимеры с разным дизайном основной цепи и боковых мезогенных группировок представляли интерес для исследователей благодаря широкому спектру свойств и практического использования [1]. В полиакрилатах, полиметилметакрилатах, поли- и сополиорганосилоксанах изучали влияние строения основной цепи и мезогенных заместителей на типы мезофаз и температуры фазовых переходов [2 – 4].

От строения и длины алифатических спейсеров зависят условия формирования ЖК-состояния в полиметилсилоксанах с цианобифенильными мезогенными группами [5 – 7]. Алифатический спейсер  $(\text{CH}_2)_n$ , где  $n = 3, 6$  и  $11$ , находящийся в боковом заместителе ЖК-полиметилсилоксанов оказывает влияние на стабильность и типы мезофазы, причём стабильность мезофазы повышается при увеличении длины спейсера до  $n = 11$  [8].

Известно, что олигодиметилсилоксан имеет температуру стеклования ( $T_{\text{ст}}$ ) –  $123^\circ\text{C}$  [9]. При введении объёмных боковых заместителей (мезогенных группировок) повышается  $T_{\text{ст}}$ , причём при получении гребнеобразных ЖК-полимеров можно изменять условия формирования ЖК-состояния в зависимости от дизайна мезогена и спейсера. Соотношение диметилсилоксановых (ДМС) и метилсилоксановых (МСМ) звеньев основной цепи сополимеров с мезогенными группами со спейсерами разной длины, как показано в работах [1, 10], влияет на температуру фазовых переходов и тип мезофаз. Авторы [10] показали, что введение пропиленового спейсера при мезогене – фениловом эфире алкиленоксибензойной кислоты – при соотношении ДМС и МСМ 3:1 ЖК-состояние отсутствует, а с ундециленовой развязкой имеется переход в смектическую фазу даже при соотношении 10:1. В сополиорганосилоксанах, содержащих как одинарные, так и двойные мезогенные группировки в одном звене сополимеров, было установлено, что даже при соотношении 30:1 ДМС – МСМ при наличии парной мезогенной группировки мезофаза сохраняется [11].

Исследование циклолинейных полиорганосилоксанов (ЦЛ ПОС) с разным размером циклов, заместителями и развязками между циклами показали их способность к самоорганизации в широком интервале температур [12]. Для получения ЖК ЦЛ ПОС, содержащих классические мезогенные группировки, были синтезированы полиорганосилоксаны с реакционноспособными винильными заместителями в силоксановом цикле, наличие которых позволило получить ЖК-полимеры с боковыми цианобифенильными мезогенными группировками [13, 14]. Установлено, что в гребнеобразных стереорегулярных ЦЛ ПОС сополимерах введение дисилоксанового фрагмента в алифатический спейсер  $(\text{CH}_2)_n$  со значениями  $n = 11$  существенно влияет на формирование ЖК-состояния [15]. Количество мезогенных групп в звене существенно влияет на интервал существования ЖК гребнеобразных ЦЛ полимеров.

Целью настоящей работы является синтез и исследование свойств ЖК ЦЛ полиорганосилоксанов с различным количеством 4'-цианобифен-4-окси-3-тетраметилдисилоксил-1-пропиленовых заместителей в звене полимеров на образование ЖК-состояния и интервал его существования.

## Экспериментальная часть

Все реакции, кроме реакций гидролиза, проводили в токе аргона, в абсолютированных по стандартным методикам растворителях. Использовали анилин, пиридин, ди-

метилхлорсилан (ДМС) (99 %), 4'-гидрокси-4-дифенилкарбонитрил (99 %), аллил бромистый (99 %), тетрагидрофуран (99 %), и катализатор Карстеда – Pt(0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс в ксилоле фирмы «Aldrich Chemical Company». Силикагель марки «Kieselgel 60» с размером зерна 0,063 – 0,100 мм, «Merck». Калий йодистый (99 %), РЕАХИМ.

ИК-спектры регистрировали в области 400 – 2500 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре «Specord M-82» в виде таблеток с KBr.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР снимали на спектрометре «Bruker AMX-400», рабочая частота 400,13 МГц.

Хроматографический анализ (ГПХ) выполняли на приборе «Bruker LC21», длительность анализа: 20,000, скорость приема данных 0,1 с, тип хроматографа – жидкостный. Колонка «GEL53», тип колонки – эксклюзионная, высота колонки 250 мм, внутренний диаметр колонки 4,5 мм, детектор – рефрактометр, скорость потока 1 мл/мин, количество пробы 100 мкл, концентрация пробы 0,002, разведение 0,01, температура 20 °С, давление 20 бар, элюент – ТГФ, режим – изократика.

Температуры фазовых переходов определяли методами ДСК на приборе фирмы «Perkin-Elmer» (модель ДСК-7) со скоростью нагревания 10 град/мин и поляризационной оптической микроскопией (ПОМ) на микроскопе «Axiolab Pol» («Zeiss») с нагревательным столиком («Linkam»).

Измерения рентгеновского рассеяния (МУРР) проводили на малоугловом рентгеновском дифрактометре NECUS-3 (Австрия). Источника излучения – SEIFERT-3003 с медным анодом (длина волны излучения CuK<sub>α</sub> = 1,542 Å). Угловой диапазон регистрации от 0,1 до 5 градусов. Измерения проводили при комнатной температуре. Время экспозиции 2000 сек.

Исходные матрицы: *транс*-тактический поли[окси-(2,8-дивинил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилоксан)-2,8-диил] (**I**) с [η]=0,16 дл/г, M<sub>w</sub>=52,8·10<sup>3</sup>, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=2,15; поли[окси-(4,6,10,12-тетравинил-2,4,6,8,10,12-гексаметилциклогексасилоксан)-2,8-диил] (**II**) с [η]= 0,10 дл/г, M<sub>w</sub>= 10,9·10<sup>3</sup>; и атактический поли[окси-(2,4,6,8,10,12-гексавинил-4,6,10,12-тетраметилциклогексасилоксан)-2,8-диил] (**III**) с [η]=0,11 дл/г, M<sub>w</sub>=10,1·10<sup>3</sup> получали по методике [13].

Синтез 3-(4'-цианобифен-4-окси)-1-пропена (**IV**) осуществляли по методике [16] с T<sub>пл</sub> = 75 – 78 °С.

#### Получение 3-(4'-цианобифен-4-окси)-1-диметилхлорсилилпропилена (**V**)

В трехгорлую реакционную колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, термометром и кранами для подачи и отвода аргона, поместили 0,7757 г (3,297 ммоль) соединения **IV** в 0,85 мл толуола и 0,8946 г (9,455 ммоль) HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl. При 40 – 46 °С добавили 2,5 мкл катализатора Карстеда (концентрация 0,1 моль/л). Реакцию гидросилилирования проводили при T=47 – 50 °С в течение 5 ч. Контроль над протеканием реакции осуществляли методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии до исчезновения сигналов, характерных для винильных групп. По окончании реакции, смесь охлаждали до комнатной температуры. Раствор вакуумировали при 1–2 мм рт. ст. для удаления растворителя и диметилхлорсилана. Выход соединения **V** – 1,0734 г (98,7 %).

ИК-спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 2850–2970 (CH<sub>3</sub>), 2930 (CH<sub>2</sub>), 2224 (C≡N), 1603 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 808, 842 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 650 (SiCl).

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ( $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 6,92; 7,01 и 7,34; 7,41 (д. д., 4H, о- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,50; 7,60 (кв. 4H, м- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4,14 (м. 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 2,11 (м. 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 1,19 (м. 2H,  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0,68 (с. 6H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2$ ).

*Получение 3-(4'-цианобифен-4-окси)-1-(тетраметилдисилоксил)-пропилена (VI) [17]*

В реакционную колбу, снабженную капельной воронкой, магнитной мешалкой и кранами для подачи и отвода аргона поместили 1,0734 г (3,241 ммоль) соединения V и 0,4686 г (4,952 ммоль)  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  в 5,0 мл ТГФ. Из капельной воронки прикапывали смесь 0,12 мл (6,905 ммоль) дистиллированной воды, 1,9711 г (24,95 ммоль) пиридина в 4,0 мл ТГФ. После окончания прикапывания реакционную смесь имеющую pH = 5 ещё перемешивали при комнатной температуре в течение двух часов. После этого добавили 100,0 мл хлороформа и 20,0 мл дистиллированной воды. Органический слой промыли водой и сушили над  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель отгоняли сначала при 10 – 15, затем при 3 – 5 мм рт. ст. при комнатной температуре до постоянной массы. Разделение продуктов реакции проводили на колонке с силикагелем. Элюент – толуол. Контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol. Выход соединения VI – 0,4222 г (35,1 %).

ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2970 ÷ 2850 ( $\text{CH}_3$ ), 2930 ( $\text{CH}_2$ ), 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1603 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 900 и 2135 ( $\text{SiH}$ ), 1080 ( $\text{SiOSi}$ ), 808 и 842 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ( $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 6,92; 7,01 и 7,34; 7,41 (д. д., 4H, о- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,50; 7,60 (кв. 4H, м- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4,70 (септ., 1H,  $\text{SiH}$ ); 3,95 (т. 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,86 (м. 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 0,67 (м. 2H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,19; 0,18 (д. 6H,  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,12 (с. 6H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ).

*Получение поли{окси-[2,8-ди-(4'-цианобифен-4-окси-4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксаоктен)-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилокси]-2,8-диил}а (VII)*

В двугорлую реакционную колбу, снабженную термометром, магнитной мешалкой и насадками для подачи и отвода аргона, поместили 0,0160 г ( $3,5174 \cdot 10^{-2}$  ммоль) полимера I и 0,0423 г (0,1144 ммоль) соединения VI в 0,38 мл толуола. Добавили 0,9 мкл катализатора Карстеда. Реакцию проводили при температуре 50 – 55 °С в течение пяти часов. По окончании реакции по данным ЯМР $^1\text{H}$  спектроскопии сигналы протонов Si–H и  $\text{CH}_2=\text{CHSi}$  групп отсутствовали. Реакционную смесь разбавили трехкратным объемом толуола и пропустили через колонку с силикагелем для очистки от платины. Элюент – ТГФ. Растворители отгоняли. Трехкратное переосаждение полимера проводили из бензольно-метанольной смеси. Полимер сушили до постоянной массы при 1 мм рт. ст. при комнатной температуре. Выход полимера VII – 0,0167 г (40,0 %).

ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2970 ÷ 2850 ( $\text{CH}_3$ ), 2930 ( $\text{CH}_2$ ), 2224 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1603 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1260 ( $\text{SiCH}_3$ ), 1080 ( $\text{SiO}$ ), 808 и 842 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ( $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 6,92; 7,01 и 7,34; 7,41 (д. д., 4H, о- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,50; 7,60 (кв. 4H, м- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4,03 (м.  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,90 (м.  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 1,20 (т.  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,06 ÷ 0,16 (ушир. м.,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ).

*Получение поли{окси-[4,6,10,12-тетра-(4'-цианобифен-4-окси-4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксаоктен)-2,4,6,8,10,12-гексаметилциклогексасилоксан]-2,8-диил}а (VIII)*

Реакцию проводили как для получения полимера VII. Взяли 0,0400 г ( $8,9085 \cdot 10^{-2}$  ммоль) полимера II, 0,2588 г ( $6,682 \cdot 10^{-1}$  ммоль) соединения VI, 0,8 мл толуола и 1,50 мкл катализатора Карстеда. Реакцию проводили при температуре 60 – 65 °С в течение 13 часов. Контроль над ходом процесса и выделение продуктов реакции также проводили как для полимера VII. Выход полимера VIII – 0,0912 г (53,4 %).

ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2970  $\div$  2850 ( $\text{CH}_3$ ), 2930 ( $\text{CH}_2$ ), 2222 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1605 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1265 ( $\text{SiCH}_3$ ), 1085 ( $\text{SiO}$ ), 810 и 840 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ( $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 6,92; 7,01 и 7,34; 7,41 (д. д., 4H, о- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,50; 7,60 (кв. 4H, м- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4,03 (м.  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,92 (м.  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ ); 1,21 (т.  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,07  $\div$  0,17 (ушир. м.,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ).

*Получение поли{окси-[2,4,6,8,10,12-гекса-(4'-цианобифен-4-окси-4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксаоктен)-4,6,10,12-тетраметилциклогексасилоксан]-2,8-диил}а (IX)*

Реакцию проводили как для получения полимера VII. Взяли 0,0265 г ( $5,2694 \cdot 10^{-2}$  ммоль) полимера III и 0,1753 г ( $4,7430 \cdot 10^{-4}$  моль) соединения VI в 0,54 мл толуола, добавили 14,0 мкл катализатора Карстеда. Реакцию проводили при температуре 50 – 60 °С в течение 14 часов. Очистку реакционной смеси от платинового катализатора и переосаждение проводили как в предыдущих опытах. Выход полимера 0,0738 г (63,4 %).

ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2970  $\div$  2850 ( $\text{CH}_3$ ), 2930 ( $\text{CH}_2$ ), 2224 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1603 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1260 ( $\text{SiCH}_3$ ), 1083 ( $\text{SiO}$ ), 808, 842 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ( $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 6,91; 7,00 и 7,33; 7,40 (д. д., 4H, о- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,52; 7,60 (кв. 4H, м- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4,02 (м.  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,90 (м.  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ ); 1,20 (т.  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,06  $\div$  0,16 (ушир. м.,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ).

### Результаты и их обсуждение

В гребнеобразных ЖК-полимерах строение остова и боковых заместителей определяет их ЖК-свойства, такие как температуры фазовых переходов, типы мезофаз и упаковок. При одном и том же строении основной цепи и мезогенной группе длина спейсера оказывает влияние на формирование ЖК-состояния [2, 3, 8]. Уменьшение длины спейсера может привести к повышению температуры фазовых переходов и сужению интервала их существования, а в некоторых случаях вообще к исчезновению термотропных переходов [15]. Такое поведение объясняется более жестким связыванием мезогенной группы с полимерным остовом, уменьшающим межмолекулярное взаимодействие. При сильных межмолекулярных взаимодействиях в соединениях, имеющих даже небольшую долю мезогенных группировок в сополимерах, появляется склонность к полимезоморфизму [14]. На основании этих данных можно предположить, что увеличение количества цианобифенильных группировок в боковых заместителях в циклосилоксановом звене полимера может увеличивать как межмолекулярные так и внутримолекулярные взаимодействия и способствовать к формированию ЖК-состояния за счет сильного ван-дер-ваальсового взаимодействия близко расположенных цианобифенильных группировок.

Для получения ЦЛ ПОС с различным содержанием цианобифенильных мезогенных ядер и окситетраметилдисилоксилпропиленовыми спейсерами в звене полимера в качестве основной матрицы были взяты: *транс*-тактический поли[окси-(2,8-дивинил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилоксан)-2,8-диил] (I), поли[окси-(4,6,10,12-тетравинил-2,4,6,8,10,12-гексаметилциклогексасилоксан)-2,8-диил] (II) и атактический поли[окси-(2,4,6,8,10,12-гексавинил-4,6,10,12-тетраметилциклогексасилоксан)-2,8-диил] (III) соответственно с двумя, четырьмя и шестью реакционноспособными винильными группами в циклогексасилоксановом звене. Синтез полимеров с мезогенными цианобифенильными группами и спейсером с пропиленовым фрагментом осуществля-

ли реакцией гидросилилирования мезогенного соединения **IV**. Такой подход оправдан тем, что наличие дополнительной дисилоксановой развязки может приводить к изменению положения цианобифеноксипропиленовой группировки относительно основной цепи.

Мезоген (4'-цианобифен-4-окси)-3-(тетраметилдисилоксил)-пропилена (**VI**) синтезировали на основе 3-(4'-цианобифен-4-окси)-1-пропена (**IV**) с диметилхлорсиланом (ДМХС) реакцией гидросилилирования в присутствии платинового катализатора Карстеда с последующей реакцией согидролиза образовавшегося хлорпроизводного (**V**) с избытком ДМХС в присутствии пиридина в качестве акцептора хлористого водорода по схеме 1.

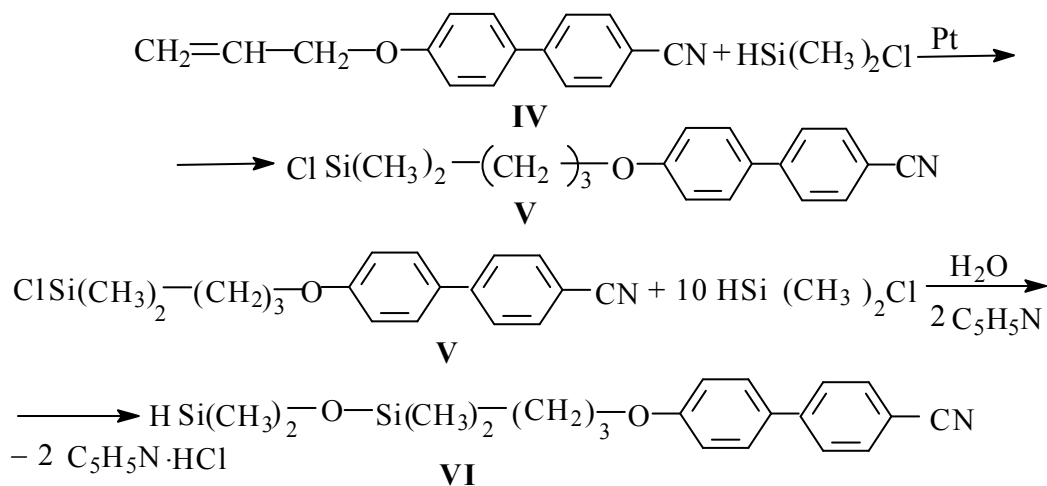


Схема 1

Так как на второй стадии в реакции участвует два гидролизующихся хлорсилана, то следовало ожидать в продуктах реакции, по крайней мере, трех продуктов гидролиза, поэтому в избежание образования димезогенного соединения и тетраметилдисилоксана был взят 10 кратный избыток ДМХС. Строение мезогена **VI** подтверждали методами ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР соотношение интегральных интенсивностей метильных протонов и протонов дифенильной группировки соответствовали расчетным значениям.

Для получения ЖК-полимеров в качестве исходных ЦЛ ПОС были взяты полиметил(винил)циклогексасилоксаны **I**, **II** и **III** соответственно с двумя, четырьмя и шестью реакционноспособными винильными группами, к которым реакцией гидросилилирования в присутствии платинового катализатора Карстеда были присоединены мезогенные группировки **VI** по схеме 2:



По данным ДСК при нагревании образцов полимеров **VII**, **VIII** и **IX** от  $-90$  до  $+150$  °C наблюдали скачек при  $-27$ ,  $-17$  и  $-6$  °C, соответствующий температурам стеклования ( $T_g$ ). При дальнейшем нагревании наблюдались фазовые переходы в области  $17 \div 57$ ,  $40 \div 72$  и  $69 \div 101$  °C с максимумами при  $43$ ,  $54$  и  $87$  °C со значениями энтальпий  $4,0$ ;  $4,6$  и  $2,7$  Дж/г, соответственно для полимеров **VII**, **VIII** и **IX**. При охлаждении образцов наблюдается хорошая воспроизводимость значений температурных переходов при близких значениях энтальпий, причём для образца **IX** проявляется три мезоморф-

ных перехода при 87, 80 и 55 °С. При повторном нагревании образцов температуры переходов из ЖК-состояния в изотропный расплав ( $T_i$ ) хорошо совпадают. Данные ДСК показывают, что увеличение количества мезогенных группировок в ЦЛ ПОС повышает как температуру стеклования полимера, так и температурный интервал существования ЖК-состояния.

Данные ПОМ показали, что при охлаждении полимеров **VII** и **VIII** из изотропного расплава возникают текстуры, приведенные на рис. 1. Отнесение полученных текстур к какому-либо типу ЖК затруднено. В отличие от полимеров **VII** и **VIII** при охлаждении изотропного расплава полимера **IX** в интервале 90 – 55 °С отчетливо появляются четкие линии дисклинации при 90 – 85 °С, которые при дальнейшем охлаждении переходят в мелкозернистую текстуру песочного типа. При этом наблюдается постепенное увеличение доли этих участков с изменением цветовой гаммы.

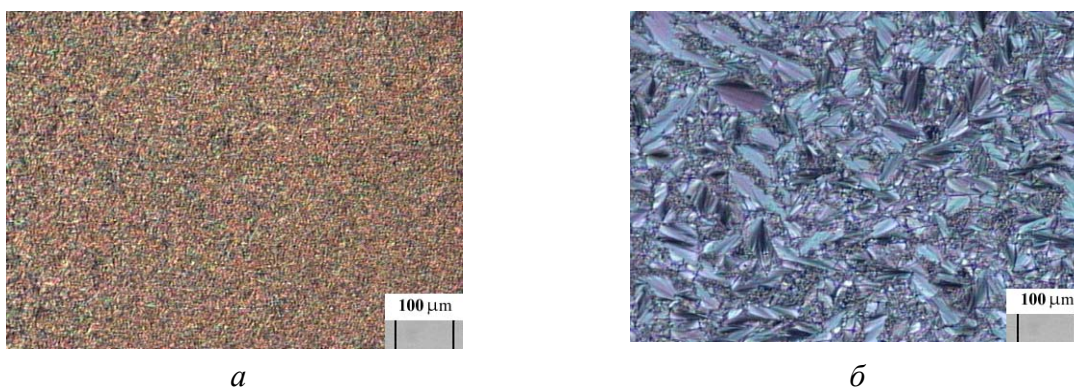


Рис. 1. Текстуры полимеров:  
а – для полимера **VII** при 30 °С; б – для полимера **IX** при 85 °С

По данным МУРР ЖК ЦЛ полимера **VII** на дифрактограмме (рис. 2) в области малых углов наблюдаются два узких рефлекса отражения с максимумами с  $2\theta \approx 2,2^\circ$  ( $d_1 = 40,0 \text{ \AA}$ ) и  $\approx 4,7^\circ$  при температуре 20 °С, а для полимера **IX** – широкое гало при  $2\theta \approx 3,0^\circ$  ( $29,4 \text{ \AA}$ ) и более узкое при  $\approx 7,0^\circ$ . При сравнении межцепных расстояний для полимеров **VII** и **IX** прослеживается тенденция к смещению максимумов в область больших углов, то есть с увеличением содержания мезогенных групп в звене полимера происходит перекрывание мезогенных групп между макромолекулами.

ЖК ЦЛ полимер **VII** получен на основе ЦЛ матрицы полиметилсилоксана, обогащенной *транс-транс* последовательностями полимерной цепи, имеющей синдиотактическое строение. Этот факт привел к появлению на дифрактограмме полимера **VII** двух узких рефлексов отражения (кривая а на рис. 2). С увеличением содержания винильных заместителей в звене исходных ЦЛ полимеров **II** и **III** возрастает количество изомеров, что приводит к уширению первого рефлекса отражения в ЖК ЦЛ гребнеобразных метилсилоксановых полимерах. Так как число возможных разнообразных сочленений изомерных звеньев в цепи возрастает, то и разупорядоченность звеньев в полимерах **VIII** и **IX** намного больше, чем в ЖК ЦЛ полимере **VII**.

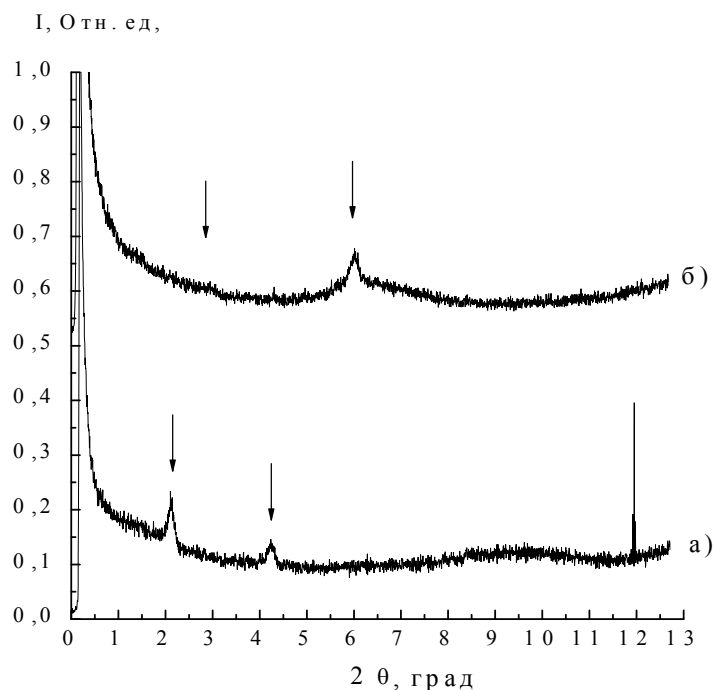


Рис. 2. Дифрактограммы полимеров:  
а) для полимера VII; б) для полимера IX

Вторым рефлексам отражения при углах  $2\theta$   $4,7^\circ$  и  $7,0^\circ$  (кривые а и б, рис. 2) соответствуют расстояния, равные  $18,7 \text{ \AA}$  и  $12,6 \text{ \AA}$  соответственно для полимеров VII и IX. Итак, уменьшение межцепных расстояний за счет более короткой развязки в ЖК ЦЛ полимеров и увеличение содержания мезогенных групп приводит к возрастанию роли как внутри- так и межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между цианобифенильными мезогенными группами. Из представленных данных прослеживается тенденция сближения макромолекул с перекрыванием мезогенных групп, по  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$  ядру мезогена ( $L_1 \approx 10,0 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, на примере трех ЖК ЦЛ полиметилциклогексасилоксанов с разным содержанием 4'-цианобифен-4-окси-3-(тетраметилдисилоксил)пропиленовых мезогенных групп в полимерном звене показано, что температуры фазовых переходов, тип и плотность упаковки определяются количеством мезогенных групп в звене полимера и их вкладом во внутри- и межмолекулярные взаимодействия ЖК ЦЛ полиметилциклогексасилоксанов.

### Список литературы

1. Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами / под ред. К. Макада. М. : Мир, 1992. С. 143.
2. Gray G. W., Lacey D., Nestor G., White M. S. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1986. Vol. 7. P. 71.
3. Krüick B., Schlossarek M., Zäsch H. // Acta Polymer. 1988. Vol. 39. № 11. P. 607.
4. Kresse H., Wiegelenben A., Krüick B. // Acta Polymer. 1988. Vol. 33. № 10. P. 583.

- ~~~~~
5. *Le Barny P., Dubois J. C., Friedrich C., Noël C.* // Polym. Bull 1986.V.15.P. 341.
  6. *Hsu C. S., Rodriguez-Parada J. M., Percec V.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. Vol. 25. P. 2425.
  7. *Костромин С. Г., Иванова Н. С., Соболевский М. В., Шибеев В. П.* // Высокомол. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1115.
  8. *Grey G. W., Hill J. S., Lacey D.* // Makromol. Chem. 1990. Vol. 191. P. 2227.
  9. Олигоорганосилоксаны / под ред. М. В. Соболевского. М. : Химия, 1985. С. 45.
  10. *Ringsdorf H., Schneller A.* // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1982. Vol. 3. P. 557.
  11. *Engel M., Hisgen B., Kelle R. and order .* // Pure Appl. Chem. 1985. Vol. 57. № 7. P. 1009.
  12. *Makarova N. N., Godovsky Yu. K.* // Progr. Polym. Sci. 1999. Vol. 22. P. 1001.
  13. *Макарова Н. Н., Зубавичус Я. В., Петровский П. В. и др.* // Высокомол. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1915.
  14. *Макарова Н. Н., Казначеев А. В. и др.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 3. С. 12 – 22.
  15. *Тальдрик А. В., Чижова Н. В., Макарова Н. Н.* // Сб. статей XVI Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2009. Йошкар-Ола ; Уфа ; Казань, 2009. Ч. 1. С. 77.
  16. *Goto H., Dai X., Uloka T., Akadi T.* // Macromol. 2005. Vol. 38. № 13. P. 4783.
  17. *Пономаренко С. А., Ребров Е. А., Бойко Н. И. и др.* // Высокомол. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.

*Поступила в редакцию 16.11.2010 г.*