

УДК 541.1'.128+541.66

Н. Н. Макарова, А. В. Казначеев, П. В. Петровский, И. М. Петрова

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С БОКОВЫМИ
МЕЗОГЕННЫМИ ЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LIQUID CRYSTAL
METHYLCYCLOHEXASILOXANE POLYMERS WITH SIDE MESOGENIC
CYANOBIPHENYL GROUPS**

Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: nmakar@ineos.ac.ru

Реакцией гидросилилирования циклолинейных полиметил(винил)циклогексасилоксанов с 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеcanoатом синтезированы новые ЖК-полимеры с главной циклолинейной полиметилциклогексасилоксановой цепью и боковыми мезогенными цианобифенильными группами, соединенные с основной цепью гибкими алифатическими $-(CH_2)_{10}$ - плюс тетраметилдисилоксановыми развязками от одной до четырех. Исследовано влияние активности катализаторов платины Карстеда и Спайера в реакции гидросилилирования циклолинейных полиметил(винил)силоксанов 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеcanoатом и диметилхлорсиланом на возможность полного замещения винильных групп и показано, что катализатор Карстеда является более активным и не приводит к побочным реакциям. Методами ДСК, поляризационной оптической микроскопии и МУРР определены температуры, энтальпии фазовых переходов ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов и установлено, что с увеличением количества мезогенных групп повышается температура всех полимезоморфных переходов и увеличивается их энтальпия, а межцепные расстояния ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов уменьшаются от 59,0 Å до 44,0 Å.

New LC-polymers with the main cyclolinear polymethylcyclohexasiloxane chain and the side mesogen cyanobiphenyl groups from one to four, united with the main chain across aliphatic $-(CH_2)_{10}$ - and/plus tetramethyldisiloxane spacer, were synthesized by the reaction of hydrosilylation of cyclolinear polymethyl(vinyl)cyclohexasiloxanes with 4'-cyanobiphen-4-yl-11-(tetramethyldisiloxy)undecanoat. The influence of Carsted's and Spaiier's platinum catalysts activity in the hydrosilylation reaction of cyclolinear polymethyl(vinyl)siloxane with 4'-cyanobiphen-4-yl-11-(tetramethyldisiloxy)undecanoat and dimethylchlorosilane on the possibility of full substitution of vinyl groups was investigated. It has been shown that Carsted's catalyst is more active and does not lead to secondary reactions. By the DSC, optic microscopy, SAXS methods the temperatures and enthalpies of phase transitions were determined. It has been established that with the increase of the number of mesogen groups in the united LC polymer the temperature and enthalpy of all polymesomorphic transitions rise. In opposite to this the interlayer distance of LC cyclolinear polymethylsiloxanes decreased from 59,0 to 44,0 Å.

Ключевые слова: синтез и свойства, ЖК-полимеры, поляризационная оптическая микроскопия, метод ДСК, энтальпия фазовых переходов

Key words: synthesis and properties, LC-polymers, optic microscopy, method DSC, enthalpy transition

Синтезу и исследованию свойств термотропных ЖК-полимеров с главными линейными полиакрилатной, метилметакрилатной, полиметилсилоксановой цепями и с боковыми мезогенными группами посвящено много обзоров и монографий [1 – 8]. Основное внимание исследователей было направлено на молекулярную инженерию химического дизайна мезогенных групп: стережне-, бистержне, диско-, крестоподобных, на положение сложноэфирных и простых эфирных групп, природу концевых групп, длину развязок в гребнеобразных ЖК-полимерах [7 – 14]. Для ЖК кремнийорганических соединений при сравнении температур фазовых переходов ЖК полиметилсилоксанов с линейной и циклической структурой основных цепей с одинаковыми мезогенными группами существенных отличий не обнаружено [15]. Однако, на модельных стереорегулярных ЖК циклосилоксанах разного размера показано, что разное положение мезогенных групп относительно плоскости циклосилоксана ведет к образованию разных типов упаковок в ЖК-состоянии [16 – 18]. С другой стороны, при исследовании физикохимических свойств нового класса циклолинейных полиорганосилоксанов показано, что тип упаковки макромолекул в массе и пленках зависит от дизайна звена (размера циклосилоксана, его симметрии, конформации): в результате самоорганизации образуются 1D (sanidic) и 2D (columnar) типы упаковок макромолекул [19, 20]. На основании расчета [21] идеализированной мезоморфной структуры поли(оксигексаорганосилоксан-2.6-диил)ов установлено, что энергетически выгодными моделями цепи является цепь с симметрией 3_1 или 3_2 [21]. То есть в зависимости от дизайна звена циклолинейных полиорганосилоксанов можно вводить заместители, которые будут иметь разную пространственную ориентацию относительно плоскости для 1D и 2D типов упаковок макромолекул. Циклолинейные полиметилсилоксаны с винильными группами (от двух до шести) в звене полимера, синтезированные нами, способные к самоорганизации с образованием мезоморфного состояния в массе, представляют собой модели новых матриц для ЖК гребнеобразных полимеров [22].

Целью настоящей работы является синтез ЖК циклолинейных (ЦЛ) полиметилсилоксанов реакцией гидросилилирования ЦЛ полиметил(винил)циклогексасилоксанов с различным положением и содержанием винильных групп в звене полимера 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеканата в присутствии катализаторов платины и определение температур фазовых переходов, межмолекулярных расстояний и типа упаковки этих ЖК ЦЛ полимеров.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si полимеров регистрировали на спектрометре «Bruker Av – 400» при 20 °С в растворе $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ или C_6D_6 , ИК-спектры записывали на спектрометре «Specord M – 82» в таблетках с КВг. Температуру и энтальпию фазовых переходов полимеров определяли методом ДСК на приборе «Perkin – Elmer DSC – 7», скорость нагревания 20 К/мин (T_c – температура стеклования, T_i – температура изотропизации).

Средние ММ, ММР получены методом ГПХ на приборе «Waters», состоящем из насоса М601, УВ-ВИД детектора М-484 с длиной волны $\lambda = 260$ нм и рефрактомет-

рического детектора М-410, для двух колонок U-Styrigel Linear и системы обработки данных Millennium. Растворитель ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, температура 30 °С.

Фазовое состояние образцов определяли методом оптической поляризационной микроскопии с помощью микроскопа «Ахиолаб – Пол» («Zeiss»), нагревательный столик с системой управления («Linkam»). Образцы приготовлены в виде тонких слоев (толщиной порядка 10 мк) между двумя стеклами.

Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния проводились на малоугловом рентгеновском дифрактометре NECUS-3 (Австрия) с однокоординатным позиционно-чувствительным газовым детектором. Рабочая смесь детектора 90 % Ar + 10 % CH₄. В качестве источника излучения использован рентгеновский источник SEIFERT-3003 с медным анодом (длина волны излучения $\text{CuK}_\alpha = 1,542$ ангстрем). Использовалась коллимационная система по схеме Кратки. Угловой диапазон регистрации от 0,1 до 5 градусов. Образец измерялся при комнатной температуре. Время экспозиции 2000 сек. Коллимационная поправка вводилась согласно стандартным методикам.

Рентгенодифракционные измерения в обычных углах выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3: излучение CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), режим генератора 36 кВ×20 мА, графитовый монохроматор на вторичном пучке. Съемку проводили в геометрии Брегга–Брентано в непрерывном режиме со скоростью сканирования 1 К/мин, шаг по углу составлял 0,1 град. Перед дифракционными измерениями образцы термостатировали 20 мин, температуру контролировали в пределах ± 1 °С.

В реакции гидросилилирования использовали катализатор Карстеда фирмы Aldrich (платина (О)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс) и катализатор Спайера ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе ТГФ 0,01 N).

Поли[окси(2,8-дивинил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилоксан-2,8-диил)] (I) с $[\eta] = 0,16$ дл/г, $M_w = 52,8 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 2,15$, поли[окси(4,6,10,12-тетравинил-2,4,6,8,10,12-гексаметилциклогексасилоксан-2,8-диил)] (II) с $[\eta] = 0,10$ дл/г, $M_w = 10,9 \cdot 10^3$, поли[окси(2,4,6,8,10,12-гексавинил-4,6,10,12-тетраметилциклогексасилоксан-2,8-диил)] с $[\eta] = 0,11$ дл/г, $M_w = 10,1 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 1,50$ (III) получали по методике [22].

4'-(цианобифенил-4-ил)ундец-10-еноат (IV) получали по методике [23] ацилированием 4'-цианобифенил-4-ола хлорангидридом ундец-10-еновой кислоты в абсолютном ТГФ в присутствии Et₃N. Выход 80 % после 2-х кратной перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 49,5 °С, T_{N-I} = 75,0 °С (T_{N-I} температура фазового перехода из нематической фазы в изотропную).

4'-Цианобифен-4-ил-11-(диметилхлорсил)ундеканоат (V) и 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеканоат (VI) получены по методике [24].

Синтез ЖК ЦЛ полиметилциклогексасилоксанов VII-IX

Синтез полимера VII. Трехгорлую колбу с двумя кранами для подачи и отвода аргона, холодильником, магнитной мешалкой заполнили аргоном и вакуумировали при 100 °С при 1 мм рт. ст., процедура повторена три раза, после чего в токе аргона вводили 0,06г ($1,3 \cdot 10^{-4}$ моля) полимера I 0,13 г ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моля) соединения VI и 1,0 мл абсолютного толуола. В полученный толуольный раствор в токе аргона добавляли 1,2 мкл катализатора Карстеда. Реакционную смесь нагревали при 65 °С 9 ч. В спектре ЯМР ¹H реакционной смеси присутствовали протоны CH₂=CHSi групп. Дальнейшее нагревание не приводило к уменьшению интегральных интенсивностей CH₂=CHSi групп. В продукт реакции добавляли 1,2 мл толуола, толуольный раствор пропущен через колонку

заполненную Kieselgel. Толуол удаляли до постоянного веса продуктов реакции, добавляли 0,6 мл бензола, после полного растворения при введении 0,7 мл метанола выпадал полимер, бензольно-метанольный раствор декантировали, полимер дважды промывали 1,0 мл метанолом. После вакуумирования при 60 °С (1,0 мм рт. ст.) до постоянного веса получили 0,15 г (78,9 %) белого воскоподобного, не текучего полимера VII $[\eta] = 0,35$ дл/г, $T_g = 88,0$ °С.

В спектре ЯМР ^1H ($\text{C}_6\text{D}_6 + \text{CCl}_4$, δ , м.д.) полимера VII присутствуют сигналы 0,06 (уш. с, 12H $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_{2\text{лин}}$); 0,12; 0,16 (оба уш.с, 12H $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{\text{цик}}]_2$); 0,53 (уш.м, 4H $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$); 1,12 (м, 2H $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{Si}$); 1,27 (уш.м, 14H $(\text{CH}_2)_7$); 1,74 (м, 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$); 2,56 (м, 2H CH_2COO); 5,70 – 6,05 (уш. м, 3H $\text{CH}_2=\text{CH}$); 7,15 – 7,18 (уш.м, 2H, *o*-CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 7,53 – 7,71 (уш. 3м, 2H, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$; 2H, *m*-CH, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}$; 2H, *m*-CH, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si (δ , м.д., J/Гц): 8,60 (с, $(\text{CH}_2)_9\text{Si}$), 7,19; 7,33 (оба с, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$); -21,66...-21,57 (м, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{\text{цик}}$, -66,90...-68,00 (уш. $\text{MesSiO}_{3/2}$); -82,11 (уш.с, $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$).

Синтез полимера VIII. Трехгорлую колбу с двумя кранами для подачи и отвода аргона, холодильником, магнитной мешалкой заполнили аргоном и вакуумировали при 100 °С при 1 мм рт. ст., процедура повторена три раза, после чего в токе аргона помещали 0,045 г ($1,0 \times 10^{-4}$ моля) полимера I, 0,099 г ($2,0 \times 10^{-4}$ моля) соединения VI и 0,4 мл абсолютного толуола. После полного растворения соединений I и VI в токе аргона добавляли 0,3 $\mu\text{л}$ 3 % раствора в ксилоле катализатора Карстеда и подачу аргона прекратили. Реакционную колбу нагревали 12 ч при 60 – 65 °С при перемешивании на магнитной мешалке. После 12 ч по данным спектра ЯМР ^1H протоны H-Si и $\text{CH}_2=\text{CHSi}$ групп отсутствовали. Продукт реакции растворяли в 2 мл толуола, раствор пропускали через колонку, заполненную Kieselgel для удаления Pt, толуол отгоняли в вакууме 1 мм рт. ст.. Продукт реакции растворяли в 0,4 мл бензола после добавления 1,2 мл метанола образовался белый осадок, который промыли два раза 1,5 мл метанола. После вакуумирования при 65,0 °С при 1 мм рт. ст. получили 0,11 г (78,6 %) полимера VII г с $[\eta] = 0,35$ дл/г, $M_w = 164\ 600$, $M_n = 55\ 500$, $M_w/M_n = 2,9$.

В спектре ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$, δ , м.д.) полимера VII присутствуют сигналы 0,03 (с, 12H $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_{2\text{лин}}$); 0,06; 0,11 (2с, 12H $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{\text{цик}}]_2$); 0,48 (м, 4H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}$); 1,05 (м, 2H CH_2Si); 1,27 (м, 14H $(\text{CH}_2)_7$); 1,74 (м, 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$); 2,54 (м, 2H CH_2COO); 7,13 – 7,16 (уш.м, 2H, *o*-CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 7,52 – 7,70 (уш. 3м, 2H, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$; 2H, *m*-CH, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}$; 2H, *m*-CH, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$).

Спектр ЯМР ^{29}Si ($\text{C}_6\text{D}_6 + \text{CCl}_4$, δ , м.д.): 8,06 (с, $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$); 7,22; 7,19 (уш.с, $\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$); -21,66 ...-22,56 (уш.м, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{\text{цик}}$); -68,30...-68,95 (уш. 3с, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}$); ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 808, 842(CH_3) $_2\text{Si}$, 1034, 1079 (SiO), 1260 (CH_3Si), 1610 (C_6H_4), 1758 (COO) 2234 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2930 (CH_2), 2857, 2958(CH_3).

Синтез полимера IX проводили по методике аналогичной получению полимера VII. В колбу вводили 0,024 г ($5 \cdot 10^{-5}$ моля) полимера II, 0,11 г ($2,4 \cdot 10^{-4}$ моля) соединения VI и 0,4 мл абсолютного толуола. В полученный толуольный раствор в токе аргона добавляли 1,9 $\mu\text{л}$ 3 % раствора в ксилоле катализатора Карстеда. После нагревания при 65 – 67 °С 12 ч в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси присутствовали протоны для H-Si и $\text{CH}_2=\text{CHSi}$ групп. Найдено $N_{\text{CH}_2=\text{CH}} : N_{\text{CH}_2\text{CH}_2} : N_{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}} = 1 : 4.1 : 10,5$, что соответствует присоединению трех мезогенных групп на звено полимера. Рассчитано: $N_{\text{CH}_2=\text{CH}}$

: $H_{CH_2CH_2} : H_{(CH_3)_2SiO} = 1 : 4 : 12$. Дальнейшее нагревание не приводило к изменению этих соотношений. В продукт реакции добавляли 1,5 мл толуола, толуольный раствор пропущен через колонку заполненную Kieselgel. Толуол удален до постоянного веса продуктов реакции, добавляли 1,5 мл бензола, после полного растворения при введении 0,8 мл метанола осаждался полимер, бензольно – метанольный раствор декантировали, полимер дважды промывали 2,0 мл метанолом. После вакуумирования при 60 °С (1,0 мм рт. ст.) до постоянного веса получили 0,06 г (60,6 %) полимера **IX** $[\eta] = 0,12$ дл/г, $T_{и} = 87$ °С.

В спектре ЯМР 1H ($CDCl_3 + CCl_4$, δ , м.д.) полимера **IX** присутствуют сигналы 0,014 (уш. с, 36H $(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_{2лин}$); 0,05 (уш.м, 3H $CH_3SiO_{3/2}$ и 6H $[CH_3(Mes)SiO_{цик}]_2$); 0,42 (уш.м, 4H CH_2CH_2Si); 0,49 (уш.м, 2H CH_2Si); 1,27 (уш.м, 14H $(CH_2)_7$); 1,73 (м, 2H CH_2CH_2COO); 2,53 (м, 2H CH_2COO); 5,80 – 6,10 (уш. м, 3H $CH_2=CH$); 7,15 – 7,18 (уш. м, 2H, *o*-CH, C_6H_4O); 7,55 – 7,71 (уш. 3м, 2H, $\underline{CH-CH-C-N}$, C_6H_4CN ; 2H, *m*-CH, $\underline{CH-CH-C-O}$; 2H, *m*-CH, $\underline{CH-CH-C-N}$, C_6H_4CN).

Синтез полимера X проводили по методике аналогичной получению полимера **VIII**. В колбу вводили 0,036 г ($7,5 \cdot 10^{-5}$ моля) полимера **II**, 0,165 г ($3,3 \cdot 10^{-4}$ моля) соединения **VI** и 0,8 мл абсолютного толуола. В полученный толуольный раствор в токе аргона добавляли 5,0 μ кл 3 % раствора в ксилоле катализатора Карстеда. Реакционную смесь нагревали при 68 – 70 °С при перемешивании на магнитной мешалке. После 21 ч. нагревания в спектре ЯМР 1H реакционной смеси отсутствовали протоны для $CH_2=CHSi$ групп. В продукт реакции добавляли 1,5 мл толуола, толуольный раствор пропускали через колонку заполненную Kieselgel. Толуол удаляли до постоянного веса продуктов реакции, получено 0,18 г полимера, к которому добавляли 0,5 мл бензола, после полного растворения при введении 0,4 мл метанола осаждался полимер, бензольно-метанольный раствор декантировали, полимер дважды промывали 2,0 мл метанола. После вакуумирования при 60 °С (1,0 мм рт. ст.) до постоянного веса получили 0,13 г (72,2 %) полимера **X** $[\eta] = 0,15$ дл/г, $T_{и} = 106$ °С.

В спектре ЯМР 1H ($CDCl_3 + CCl_4$, δ , м.д.) полимера **X** присутствуют сигналы 0,014 (уш. с, 24H $(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_{2лин}$); 0,09 (уш. м, 3H $CH_3SiO_{3/2}$ и 6H $[CH_3(Mes)SiO_{цик}]_2$); 0,42 (уш.м, 4H $SiCH_2CH_2Si$ и 2H $(CH_2)_9CH_2Si$); 0,48 (уш.м, 4H $SiCH_2CH_2Si$ и 2H $(CH_2)_9CH_2Si$); 1,27 (уш. м, 14H $(CH_2)_7$); 1,72 (м, 2H CH_2CH_2COO); 2,55 (м, 2H CH_2COO); 7,15 – 7,18 (уш. м, 2H, *o*-CH, C_6H_4O); 7,55 – 7,71 (уш. м, 2H, *m*-CH, $\underline{CH-CH-C-N}$, C_6H_4CN ; 2H, *m*-2H, $\underline{CH-CH-C-O}$; 2H, *o*-2H, $\underline{CH-CH-CN}$).

Синтез полимера XI проводили по методике аналогичной получению полимера **VII**. В колбу вводили 0,025 г ($5,2 \cdot 10^{-5}$ моля) полимера **III**, 0,154 г ($3,1 \cdot 10^{-4}$ моля) соединения **VI** и 0,4 мл абсолютного толуола. В полученный толуольный раствор в токе аргона добавляли 1,9 μ кл 3 % раствора в ксилоле катализатора Карстеда. Реакционную смесь нагревали при 65 – 67 °С 12 ч. В спектре ЯМР 1H присутствовали протоны для H-Si и $CH_2=CHSi$ групп. Дальнейшее нагревание не приводило к уменьшению интегральных интенсивностей $CH_2=CHSi$ групп. В продукт реакции добавляли 1,2 мл толуола, толуольный раствор пропущен через колонку заполненную Kieselgel. Толуол удален до постоянного веса продуктов реакции, добавляли 0,2 мл бензола, после полного растворения при введении 0,4 мл метанола выпадал полимер, бензольно-метанольный раствор декантировали, полимер дважды промывали 1,0 мл метанолом. После вакуу-

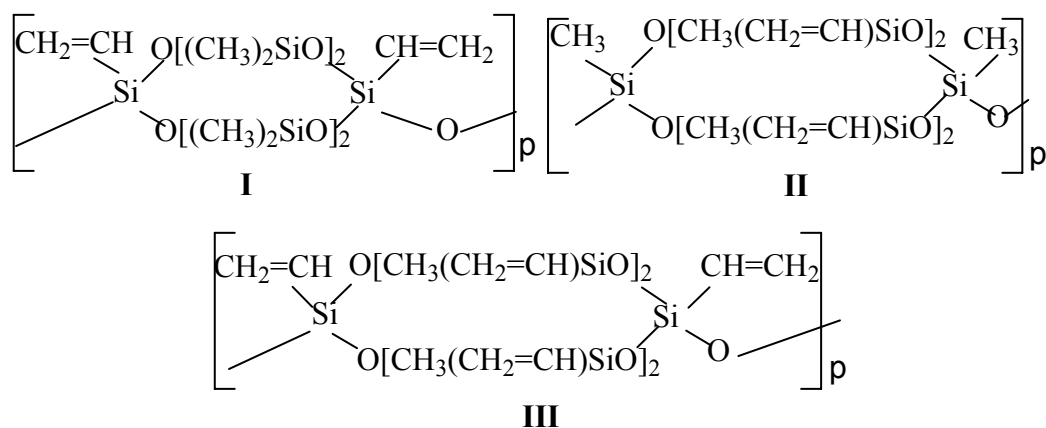
мирования при 60 °С (1,0 мм рт. ст.) до постоянного веса получили 0,035 г (70,4 %) полимера **XI** $[\eta] = 0,12$ дл/г, $T_{ги} = 77$ °С.

В спектре ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$, δ , м.д.) полимера **XI** присутствуют сигналы 0,05 (уш. с, 12H $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_{2\text{лин}}$); 0,05 (уш. с, 12H $[\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{\text{цик}}]_2$); 0,39 (уш. м, 4H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$); 0,48 (уш. м, 2H CH_2Si); 1,27 (уш. м, 14H $(\text{CH}_2)_7$); 1,74 (м, 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$); 2,56 (м, 2H CH_2COO); 5,70 – 6,05 (уш. м, 15H $\text{CH}_2=\text{CH}$); 7,15 – 7,18 (уш. м, 2H, *o*-CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 7,53 – 7,71 (уш. 3м, 2H, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$); 2H, *m*-CH, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}$; 2H, *m*-CH, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$).

Результаты и их обсуждение

Синтез ЖК полиметилциклогексасилоксанов

Атактические поли[окси-(метилвинилциклогексасилоксан-2,8-диил)]ы со структурой звена **I** – **III** синтезированы по ранее опубликованной методике [22].

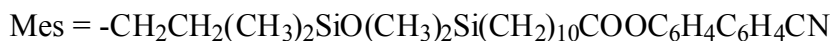
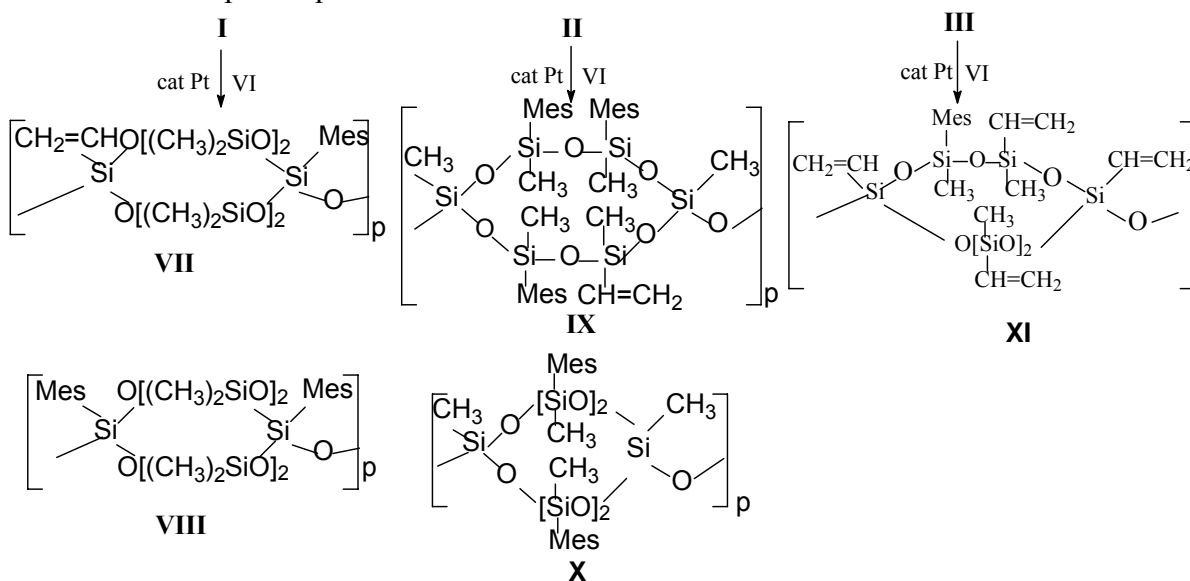


Мезогенная группа получена по ранее описанной методике [23], а ее тетраметилдисилоксановая производная по методу [24].

ЖК полиметилциклогексасилоксаны с боковыми мезогенными 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундекановыми группами, соединенные с главной полимерной цепью через этиленовые мостики синтезированы реакцией гидросилилирования ЦЛ полиметил(винил)циклогексасилоксанов **I** – **III** с содержанием винильных групп от двух до шести с 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундекановым в присутствии катализаторов платины: (платина (O)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) по схеме.

Предварительно реакция гидросилилирования полимеров **I** – **III** была исследована с $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ в присутствии катализаторов Pt. Было установлено, что скорость реакции гидросилилирования полимеров **I**, **II** на порядок выше, чем полимера **III** в присутствии катализатора Карстеда по сравнению с катализатором Спайера. При исследовании реакции гидросилилирования полимеров **I** – **III** с соединением **VI** в присутствии катализатора Карстеда обнаружено, что присоединение мезогенной группы идет значительно медленнее, чем $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$. Контроль за ходом реакции проводили по спектрам ЯМР ^1H по уменьшению интенсивности протонов $\text{CH}_2=\text{CHSi}$ групп в области 5,70 – 6,10 м.д. и протона в $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ группе при 4,75 м.д. Для полимеров **I** – **III** с увеличением содержания винильных групп в звене наблюдается тенденция к уменьшению

скорости реакции гидросилилирования как $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$, так и мезогеном **VI** в присутствии катализаторов Карстеда.



Схема

Реакция гидросилилирования полимера **III** с соединением **VI** в присутствии катализатора Карстеда в данных условиях идет только с присоединением одной мезогенной группы. Причиной, возможно, является наличие винильных групп у каждого атома кремния в звене циклогексасилоксана, когда вследствие стерических эффектов в полимерной цепи, невозможно присоединение мезогенных групп у каждого атома кремния. Нельзя исключить, что атактическое строение полимерной цепи, из-за пространственной изомерии циклогексасилоксанового звена, конформационной разупорядоченности, может также оказывать влияние на степень замещения винильных групп в главной цепи.

Продукты реакции гидросилилирования, полученные по схеме, очищали от катализатора Карстеда методом колоночной хроматографии на силикагеле. Удаление избытка мезогена проводили переосаждением из бензольно-метанольного раствора и дополнительным промыванием метанолом. Структура полимеров **VII** – **XI** с различным количеством мезогенных групп подтверждена методом спектроскопии ^1H , ^{29}Si ЯМР. В спектрах ЖК ЦЛ полимеров **VII** – **XI** появляется новый сигнал для протонов метильных групп фрагмента $-(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2-$ в развязке в виде уширенного синглета в области 0,01 – 0,02 м.д. и два уширенных мультиплета от метиленовых групп в области 0,40 – 0,55 м.д. На основании данных интегральных интенсивностей этих трех сигналов, а также интегральных интенсивностей не вступивших в реакцию винильных групп определяли содержание боковых мезогенных групп в звене полимерной цепи в процессе реакции гидросилилирования и в выделенных полимерах. В спектре ЯМР ^1H полимера **VII** сохраняются два синглета в области 0,02 – 0,13 м.д. для метильных протонов октаметилциклогексасилоксана, которые были в исходной матрице полимера **I**. В отличие от спектра ЯМР ^1H ЖК ЦЛ полимера **VII**, **VIII** в спектрах ЯМР ^1H полимеров **IX** – **XI** присутствует широкий синглет для метильных протонов $\text{CH}_3(\text{Mes})\text{SiO}$ и $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ групп в области 0,01 – 0,15 м.д., которые принадлежат пространственным изомерам с

приблизительно равным соотношением транс-, цис- форм в каждом изомере [22]. Синтезированные ЖК ЦЛ полимеры VII, VIII с одной и двумя мезогенными группами, полученные при использовании матрицы полимера I (обогащенные 75 – 80 % транс-изомером звена) можно рассматривать как синдиотактические полимеры, обогащенные транс-транс последовательностями в главной полимерной цепи.

Фазовое поведение ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов

Сравнительное изучение фазового поведения ЖК ЦЛ метилциклогексасилоксановых полимеров VII – XI проводили методами ДСК, поляризационной оптической микроскопии и МУРР. При нагревании этих полимеров на кривых ДСК от –100 до +200 °С наблюдаются три перехода: в температурных интервалах –20 ...–12 °С, отвечающий T_c и два эндотермических перехода 23 – 42 °С и 76 – 106 °С. При охлаждении образцов наблюдается хорошая воспроизводимость всех трех переходов при тех же температурах, но с меньшими значениями энтальпии этих переходов. В таблице суммированы данные температур и энтальпий фазовых переходов ЖК ЦЛ полимеров VII – XI.

Значения температуры и энтальпии фазовых переходов ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов VII – X

| Структура звена | $[\eta]$ дл/г 25°С | T_c °С | $T_{и-SmA}$ °С | $\Delta H_{и-SmA}$ Дж/г | $T_{SmA-SmC}$ °С | $\Delta H_{SmA-SmC}$ Дж/г | $T_{SmC-Sm?}$ °С | $\Delta H_{SmC-Sm?}$ Дж/г |
|---|--------------------------|----------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|
| VII с одной мезогенной группой | 0,35 | -20,0 | 88,0 | 0,5 | – | – | – | – |
| VIII с двумя мезогенными группами | 0,35 | *)-18,0 **)-18,00 | 79,0 76,0 | 1,5 1,6 | 23,0 28,0 | 2,3 0,5 | – | – |
| IX с тремя мезогенными группами | 0,12 | *)-13,0 **)-15,0 | 87,0 85,0 | 2,0 1,9 | 42,0 40,0 | 0,2 0,4 | 24,0 | 0,3 |
| X с четырьмя мезогенными группами | 0,15 | *)-12,0 **)-16,0 | 106,0 103,0 | 3,5 3,3 | 68,0 69,0 | 0,3 0,3 | 47,0 | 0,4 |

*) нагревание, **) охлаждение.

Сравнение значений энтальпии первого перехода $T_{и-SmA}$ (после охлаждения изотропно-го расплава полимеров) показывает, что увеличение содержания мезогенных групп в звене полимера повышает значение энтальпии фазового перехода от 0,5 дж/г для полимера VII до 3,5 дж/г для полимера X. Таким образом, введение каждой последующей мезогенной группы увеличивает энтальпию фазового перехода на $\Delta H \approx 0,8$ дж/г. Значение энтальпии второго фазового перехода для вышеперечисленных полимеров меняется незначительно. Сравнение кривых ДСК полимеров XI и VII показало, что T_c ЖК ЦЛ

полимеров **XI** и **VII** близки и составляют $\approx -15 \div -20$ °С, а $T_{и}$ полимера **VII** составляет +88 °С. Следует отметить, что в случае ЖК ЦЛ полимера **VII** с одной мезогенной группой второй фазовый переход не наблюдается.

Методом поляризационной оптической микроскопии обнаружено, что мезофазы ЖК ЦЛ полимеров **VII** – **XI** являются энантиотропными. При нагревании полимеров от 20 °С до изотропного расплава наблюдаются изменения текстур, но более четко эти переходы зарегистрированы при медленном охлаждении со скоростью 0,5 – 1,0 °/мин. На рис. 1 в качестве примера приведены текстуры полимеров **IX**, формирующиеся при охлаждении из расплава. В зависимости от скорости охлаждения и времени выдерживания в изотермическом режиме образцов полимеров происходит рост первично образованных палочек (batton) в конфокальную текстуру смектической А фазы. В зависимости от количества мезогенных групп в полимере этот переход для полимера **IX** протекает при 91,0 °С, для полимера **VIII** при 81,0 °С. Для того чтобы получить текстуры полимеров напоминающие те, что наблюдаются для низкомолекулярных жидких кристаллов, образцы полимеров отжигали при соответствующей температуре несколько часов, добиваясь равномерного заполнения всего поля при медленном охлаждении до исчезновения двухфазной системы (изотропный расплав – SmA).

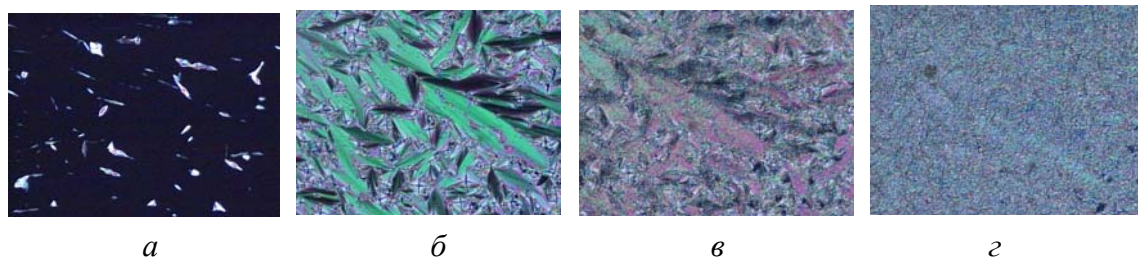


Рис. 1. Текстура ЖК ЦЛ полимера **IX**: *a* – при 96,0 °С, *б* – при 91,0 °С, *в* – при 44,5 °С, *г* – при 40,0 °С

При дальнейшем охлаждении наблюдается второй переход $T_{SmA-SmC}$, сопровождающийся заполнением всего поля песочной текстурой. В зависимости от количества мезогенных групп в звене полимера этот переход лежит в области от 69 °С для полимера **X** до 23 °С для полимера **VIII**. В отличие от всех полученных ЖК ЦЛ полимеров только один ЖК ЦЛ полимер **VII** при охлаждении изотропного расплава показывает один фазовый переход $T_{и-SmA}$ от 95 до 75 °С, с возникновением SmA фазы, но без полиморфных переходов при дальнейшем охлаждении.

Согласно данным МУРР ЖК ЦЛ полимеры **VII** – **XI** показывают на дифрактограммах узкие рефлексы в области малых углов и широкое аморфное гало с максимумом при $2\theta \approx 21,0^\circ$ при температуре 20 °С. Дифрактограммы ЖК ЦЛ полимеров **VII**, **VIII**, **X**, **XI** в области малых углов представлены на рис. 2. При сравнении значений рефлексов в области малых углов $2\theta = 1,3 \div 2,0^\circ$ для этих полимеров четко прослеживается тенденция уменьшения межцепного расстояния d_1 от 59,0 Å для полимера **VII** до 44,8 Å для полимера **X**. С увеличением количества мезогенных групп в звене полимера до двух (полимер **VIII**) наблюдается резкое увеличение интенсивности первого рефлекса отражения с полушириной $\Delta_{1/2} = 0,1^\circ$ и появление второго рефлекса отражения при $2\theta = 3,2 \div 3,6^\circ$.

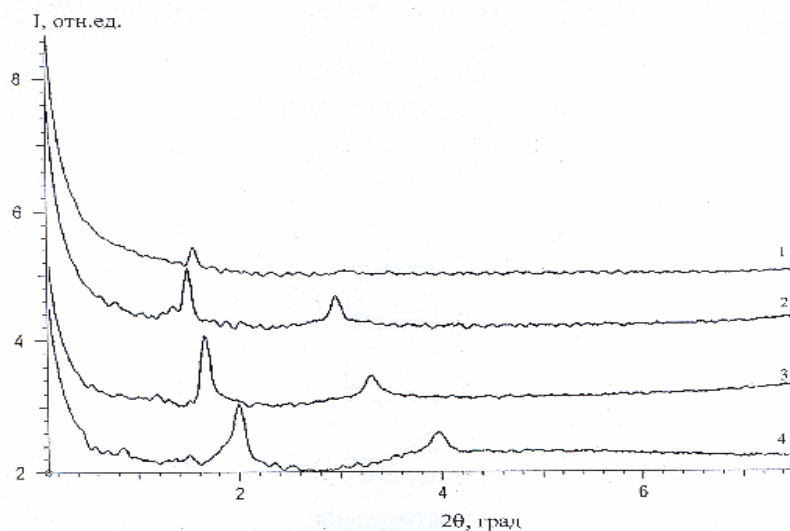


Рис. 2. Дифрактограммы ЖК ЦЛ полимеров:
1 – для полимера XI; 2 – для полимера VII; 3 – для полимера VIII; 4 – для полимера X

Значение параметра порядка для полимеров VIII, X составляет 2000 и 1700 Å соответственно. Второй рефлекс отражения на дифрактограмме полимера VII не наблюдается. Столь резкие изменения межцепных расстояний ЖК ЦЛ полимеров, по-видимому, вызваны увеличением жесткости главной силоксановой цепи, имеющей циклолинейное строение. В отличие от ЖК-полимеров с главной полиакрилатной, полиметакрилатной с аналогичными мезогенными группами (без тетраметилдисилоксановой группировки в развязке), значения межслоевых расстояний составляют 41,0 – 46,0 Å (в зависимости от типа смектической упаковки). Связать возрастание значения межцепных расстояний более чем на 15 Å для полимеров VII, XI только за счет увеличения длины развязки неоднозначно. Объяснение наблюдаемому эффекту уменьшения межцепных расстояний в ЖК ЦЛ полимерах с увеличением содержания мезогенных групп следует из увеличения значений энтальпии ЖК ЦЛ полимеров с повышением содержания мезогенных групп, что связано с увеличением ван-дер-ваальсовых взаимодействий между мезогенными группами. Из данных на рис. 2 четко прослеживается тенденция сближения макромолекул с перекрыванием мезогенных групп не только по $C_6H_4C_6H_4CN$ ядру мезогена, но и по $COOCH_2$ группировке (если принять, что значение длины боковой группы (L), рассчитанное ранее $L = 27,9 \text{ \AA}$ [16], а значение дополнительной составляющей развязки $CH_2CH_2(CH_3)_2SiO(CH_3)_2Si$ равно $\sim 5,2 \text{ \AA}$).

Таким образом, на примере пяти ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов с разным содержанием мезогенных групп в звене полимера показано, что температуры фазовых переходов, количество полимезоморфных переходов и плотность упаковки определяются количеством мезогенных групп в звене полимера и их вкладом в тип межмолекулярных взаимодействий ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-03-32627) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений".

Список литературы

1. Платэ Н. А., Шибает В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. 250 с.
2. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. А. Блюмштейна. М.: Мир, 1981. 200 с.
3. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981. 300 с.
4. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н. А. Платэ, В. П. Шибает. М.: Химия, 1988. Гл. 6. С. 190.
5. Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами / Под ред. К. Макардл. М.: Мир, 1992. С. 143 [Side Chain Liquid Polymers / Ed. C.D. Mcardle, Chapman and Hall, New York, 1989].
6. Finkelmann H., Rehage G. // *Advances in Polymer Science*. 1984. Vol. 60/61. P. 99.
7. Finkelmann H. // *Angew. Chem*. 1987. Vol. 261. № 9. P. 816.
8. Костромин С. Г., Иванова Н. С., Соболевский М. В., Шибает В. П. // *Высокомолекулярное соединение*. 1991. Т. 33А. № 5. С. 1115.
9. Achard M. F., Tinh N. H., Richard H., et al. // *Liq. Cryst.* 1990. Vol. 8. № 4. P. 533.
10. Hardoium F., Mery S., Achard M.T., et al. // *Liq. Cryst.* 1990. Vol. 8. № 4. P. 565.
11. Knrone V., Rinhsdorf H., Ebert M., et al. // *Liq. Cryst.* 1991. Vol. 9. № 2. P. 165.
12. Nestor J., Gray G.W., Lacey D., Tayna K. J. // *Liq. Cryst.* 1989. Vol. 6. № 2. P. 137.
13. Lee M. S. K., Gray G. W., Lacey D. // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1989. Vol. 10. № 7. P. 325.
14. Stegemeyer H., Onusseit H. // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1989. Vol. 10. № 11. P. 571.
15. Bunning T. J., Klei H. E. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* 1993. Vol. 231. P. 163.
16. Макарова Н. Н., Волкова Л. М., Чиждова Н. В. и др. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 11. С. 2268.
17. Макарова Н. Н., Петрова И. М., Петровский П. В. и др. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2004. № 9. С. 1902.
18. Макарова Н. Н., Казначеев А. В., Петрова И. М. и др. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2003. Вып. 3. С. 88.
19. Макарова Н. Н., Годовский Ю. К., Лаврухин Б. Д. // *Высокомолекулярное соединение А*. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
20. Godovsky Yu. K., Makarova N. N., Matukhina E. V. // *Silicons and Silicone modified materials: ACS Symp Ser 729*. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 2000. Ch. 6. P. 98.
21. Полищук Э. Е., Матухина Е. В., Макарова Н. Н. и др. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 3. С. 517.
22. Макарова Н. Н., Зубавичус Я. В., Казначеев А. В. и др. // *Высокомолекулярное соединение*. 2007. Т. 49А. № 10. С. 1915.
23. Facher A., Stebani U., Lattermann G. et al. // *Liq. Cryst.* 1998. Vol. 25. P. 441.
24. Пономаренко С. А., Ребров Е. А., Бойко Н. И. и др. // *Высокомолекулярное соединение*. 1998. Т. 40А. № 8. С. 1253.

Поступила в редакцию 30.05.2008 г.