

УДК 541.1'.128+541.66

А. В. Тальдрик, Н. В. Чижова, Н. Н. Макарова

**ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ
ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ МЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРАХ
НА ФОРМИРОВАНИЕ ЖК СОСТОЯНИЯ**

**INFLUENCE OF STEREOREGULARITY IN COMB-SHAPED CYCLOLINEAR
METHYLSILOXANE COPOLYMERS ON LC STATE FORMATION**

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28. E-mail: taldrick86@ya.ru

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации транс- или цис-изомера 2,8-дигидрокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксана с метилдихлорсиланом и метилвинилдихлорсиланом получены стереорегулярные циклолинейные (ЦЛ) метилсилоксановые сополимеры. Реакцией гидросилилирования метилсилоксановых сополимеров с (4'-цианобифенил-4-ил)ундец-10-еноатом, (4'-цианобифенокси)-пропиленом и их HSiMe₂OSiMe₂-производными в присутствии катализатора Карстеда синтезированы новые стереорегулярные гребнеобразные полимеры с главной циклолинейной цепью. Методами ИК, ЯМР ¹H, ²⁹Si-спектроскопии и гидродинамических характеристик подтверждено строение главной цепи и боковых групп сополимеров. Методами ДСК, ПОМ, РСА изучено фазовое поведение и определены межцепные расстояния стереорегулярных гребнеобразных ЦЛ метилсилоксановых сополимеров.

Ключевые слова: стереорегулярный циклолинейный полисилоксан, ЖК-полимеры, гребнеобразный ЖК-полимер.

Stereoregular cyclolinear methylsiloxane copolymers were synthesized by the reaction of heterofunctional polycondensation of E or Z 2,8-dihydroxy-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-decamethylcyclohexasiloxanes with methylchlorosilane and methylvinylchlorosilane. New stereoregular comb-shaped polymers with main cyclolinear chain were synthesized by the reaction of hydrosilylation of methylsiloxane copolymers with (4'-cyanobiphen-4-yl)undec-10-anoat, (4'-cyanobiphenoxy)-propylene and their HSiMe₂OSiMe₂-derivatives in presence of Karstedt catalyst. By the NMR ¹H, ²⁹Si, IR-spectroscopy and GPC methods the structure of the main chain and side groups was confirmed. By the DSC, optic microscopy, SAXS methods the phase behavior was investigated and chain-to-chain distance of stereoregular comb-shaped cyclolinear methylsiloxane copolymers was determined.

Key words: stereoregular cyclolinear polysiloxane, LC-polymers, comb-shaped LC polymer.

Известно, что ЦЛ метилсилоксановые полимеры и сополимеры способны к самоорганизации в массе с образованием мезоморфного состояния, при этом возможно образование различных типов упаковок [1, 2]. Кроме того, эти полимеры способны образовывать моно- и полислои на поверхности раздела фаз [3]. Целью данной работы яв-

ляется синтез стереорегулярных циклолинейных сополимеров с реакционно-способными группами и получение на их основе гребнеобразных циклолинейных перметилсилоксанов с боковыми мезогенными группами различного дизайна и изучение их свойств.

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 KBr. Температуру и энтальпию фазовых переходов полимеров определяли методом ДСК на приборе «Perkin – Elmer DSC-7», скорость нагревания 20 К/мин ($T_{\text{ст}}$ – температура стеклования, $T_{\text{и}}$ – 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 рефрактометрического детектора М-410 для двух колонок U-Styragel Linear и системы обработки данных Millenium. Растворитель ТГФ. Скорость потока 1 мл/мин, температура 30 °С.

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

Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния проводились на малоугловом рентгеновском дифрактометре HSCUS-3 (Австрия) с однокоординатным позиционно-чувствительным газовым детектором. Рабочая смесь детектора 90 % Ar + 10 % CH_4 . В качестве источника излучения использован рентгеновский источник SKIFERT-3003 с медным анодом (длина волны излучения CuK_α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$)). 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.

В реакции гидросилилирования использовали катализатор Карстеда фирмы Aldrich (платина (0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс).

Синтез *транс*- и *цис*-изомеров 2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана проводили по методике, описанной ранее [2]. Полученные *транс*- и *цис*-изомеры 2,8-дигидроксициклогексасилоксана охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H и ^{29}Si .

(4'-цианобифенил-4-ил)ундец-10-еноат, (4'-цианобифеноксид)-пропилен и их производные получали по методике, описанной в [4].

Синтез соединения 1. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, предварительно заполненную аргоном, помещали 0,1114 г (0,97 ммоль) метилдихлорсилана в 0,5 мл сухого эфира. Из капельной воронки добавляли раствор 0,4348 г (0,97 ммоль) *транс*-2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана и 0,1607 г (2,0 ммоль) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в 0,7 мл сухого эфира в течение 20 мин при -50 °С. Реакционную массу перемешивали 4 ч, затем эфир отгоняли, растворяли в 1,5 мл толуола, отфильтровывали от осадка, промывали многократно водой, толуол отгоняли. Продукт реакции растворяли в 0,5 мл бензола и высаживали 1 мл метанола. Полимер сушили в вакууме при 1 мм рт. ст. Получено 300 мг (63 %) соединения **1**. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,29–0,31 (2с, 24H $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{\text{цикл}}]_2$); 0,41 (м, 2H $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$); 5,23 (д, 1H CH_3HSiO_2); Спектр ЯМР ^{29}Si (C_6D_6 , δ , м.д.): -21,36 (с, $\text{Me}_2\text{SiO}_{\text{цикл}}$), -37,19 (с, MeHSiO), -66,13 (с, $\text{MeSiO}_{1,5}$).

Синтез соединения 4 проводили по методике, аналогичной получению полимера **1**. В колбу вводили 0,1758 г (1,529 ммоль) метилдихлорсилана в 0,5 мл сухого эфира. Добавляли раствор 0,717 г (1,6 ммоль) цис-2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана и 0,259 г (3,3 ммоль) C_5H_5N в 0,5 мл сухого эфира в течение 30 мин при $-50^\circ C$. Реакционную массу перемешивали 8 ч, затем эфир отгоняли, растворяли в 1,5 мл толуола, отфильтровывали от осадка, промывали многократно водой, толуол отгоняли. Полимер сушили в вакууме при 1 мм рт. ст. Получено 650 мг (83 %) соединения **4**. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3+CCl_4$, δ , м.д.): 0,26–0,31 (2с, 24H $[(CH_3)_2SiO_{цикл}]_2$); 0,41 (м, 2H $CH_3SiO_{1,5}$); 5,17 (д, 1H CH_3HSiO_2); Спектр ЯМР ^{29}Si (C_6D_6 , δ , м.д.): $-21,36$ (с, $Me_2SiO_{цикл}$), $-37,23$ (с, $MeHSiO$), $-66,14$ (с, $MeSiO_{1,5}$).

Синтез соединения 2. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, предварительно заполненную аргоном, помещали 0,72 г (1,6 ммоль) транс-2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана и 0,29 г (3,7 ммоль) C_5H_5N в 0,7 мл сухого эфира. В колбу из капельной воронки добавляли раствор 0,2286 г (1,62 ммоль) метилвинилдихлорсилана, в 0,7 мл сухого эфира в течение 30 мин при $20^\circ C$. Реакционную массу перемешивали 10 ч при $60^\circ C$. затем эфир отгоняли, растворяли в 1,5 мл толуола, отфильтровывали от осадка, промывали многократно водой, толуол отгоняли. Продукт растворяли в 1,8 мл бензола, и переосаждением из бензольно-метанольного раствора получили полимер **2**. Полимер сушили в вакууме при 1 мм рт. ст. Получено 478 мг (58 %). Спектр ЯМР 1H (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,29–0,41 (2с, 24H $[(CH_3)_2SiO_{цикл}]_2$); 0,41 (м, 2H $CH_3SiO_{1,5}$); 6,1 (м, 3H $CH_2=CH-$); Спектр ЯМР ^{29}Si (C_6D_6 , δ , м.д.): $-21,6$ (с, $Me_2SiO_{цикл}$), $-35,55$ (с, $MeVinSiO$), $-66,71$ (с, $MeSiO_{1,5}$).

Синтез соединения 5 проводили по методике, аналогичной получению полимера **2**. В колбу помещали 1,012 г (2,3 ммоль) цис-2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана и 1,04 г (13,2 ммоль) C_5H_5N в 0,5 мл сухого эфира. В колбу из капельной воронки добавляли раствор 0,318 г (2,25 ммоль) метилвинилдихлорсилана, в 0,5 мл сухого эфира в течение 30 мин при $20^\circ C$. Реакционную массу перемешивали 10 ч при $60^\circ C$. Получено 587 мг (50 %) соединения **5**. Спектр ЯМР 1H (C_6D_6 , δ , м.д.): 0,29–0,31 (м, 24H $[(CH_3)_2SiO_{цикл}]_2$); 0,41 (м, 2H $CH_3SiO_{1,5}$); 6,1 (м, 3H $CH_2=CH-$); Спектр ЯМР ^{29}Si (C_6D_6 , δ , м.д.): $-21,6$ (с, $Me_2SiO_{цикл}$), $-35,7$ (с, $MeVinSiO$), $-66,66$ (с, $MeSiO_{1,5}$).

Синтез соединения 6. Трехгорлую колбу с двумя кранами для подачи и отвода аргона, холодильником, магнитной мешалкой заполнили аргоном и вакуумировали при 1 мм рт. ст., процедура повторена три раза. После чего в токе аргона помещали 130,4 мг (0,266 ммоль) полимера **1** и 106,1 мг (0,4 ммоль) соединения **12** в 0,5 мл абсолютного толуола. После полного растворения соединений в токе аргона добавляли 0,2 мкл катализатора Карстеда. После 6 ч по данным спектра ЯМР 1H протоны H-Si и $CH_2=CHSi$ групп отсутствовали или находились в малом количестве. 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. Полимер вакуумировали при $60^\circ C$ при 1 мм рт. ст. После двукратного переосаждения получено 68,3 мг (34 %) соединения **6**. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3+CCl_4$, δ , м.д.): 0,06–0,13 (м, 24H $[(CH_3)_2SiO_{цикл}]_2$, 3H $CH_3SiO_{2лин}$); 0,65 (м, 2H CH_2SiCH_3O); 1,21 (м, 2H $-CH_2-$); 1,86 (м, 2H CH_2CH_2O); 3,93 (м, 2H CH_2O); 6,92–6,98

(уш. м. 2H, о-CH, C₆H₄O); 7,46–7,70 (уш. м. 2H, CH-CH-CN, C₆H₄CN; 2H, м-CH, CH-CH-CO; 2H, м-CH, CH-CH-CN, C₆H₄CN).

Синтез соединения 7 проводили по методике, аналогичной получению полимера **6**. В колбу помещали 67,3 мг (0,14 ммоль) полимера **1** и 72,3 мг (0,2 ммоль) соединения **13** в 0,5 мл абсолютного толуола. В токе аргона добавляли 0,29 мкл катализатора Карстеда и подачу аргона прекратили. Реакционную колбу нагревали 12 ч при 60 °С при перемешивании на магнитной мешалке. Реакционную колбу нагревали 12 ч при 60 °С при перемешивании на магнитной мешалке. Получено 100 мг (84 %) соединения **7**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃+CCl₄, δ, м.д.): 0,06–0,14 (м, 24H [(CH₃)₂SiO_{цикл}]₂, 3H CH₃SiO_{2лин}); 0,50 (м, 4H CH₂CH₂SiO); 1,27 (м, 14H (CH₂)₇); 1,74 (м, 2H CH₂CH₂COO); 2,54 (м, 2H CH₂COO); 7,14–7,16 (уш. м. 2H, о-CH, C₆H₄O); 7,52–7,70 (уш. м. 2H, CH-CH-CN, C₆H₄CN; 2H, м-CH, CH-CH-CO; 2H, м-CH, CH-CH-CN, C₆H₄CN). Спектр ЯМР ²⁹Si (C₆D₆, δ, м.д.): –21,71 (с, Me₂SiO_{цикл}), –66,85 (с, MeSiO_{1,5}).

Синтез соединения 10 проводили по методике, аналогичной получению полимера **6**. В колбу помещали 174,9 мг (0,36 ммоль) полимера **4** и 210,5 мг (0,58 ммоль) соединения **13** в 0,7 мл абсолютного толуола. В токе аргона добавляли 0,52 мкл катализатора Карстеда. Через 2 ч добавили 0,3 мкл катализатора. Реакционную колбу нагревали 5 ч при 60 °С при перемешивании на магнитной мешалке. После трехкратного переосаждения получено 105 мг (35 %) соединения **10**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃+CCl₄, δ, м.д.): 0,06–0,11 (м, 24H [(CH₃)₂SiO_{цикл}]₂, 3H CH₃SiO_{2лин}); 0,54 (м, 4H CH₂CH₂SiO); 1,74 (м, 14H (CH₂)₇); 1,76 (м, 2H CH₂CH₂COO); 2,54 (м, 2H CH₂COO); 7,15–7,17 (уш. м. 2H, о-CH, C₆H₄O); 7,53–7,70 (уш. м. 2H, CH-CH-CN, C₆H₄CN; 2H, м-CH, CH-CH-CO; 2H, м-CH, CH-CH-CN, C₆H₄CN).

Синтез соединения 8. Трехгорлую колбу с двумя кранами для подачи и отвода аргона, холодильником, магнитной мешалкой заполнили аргоном и вакуумировали при 1 мм рт. ст., процедура повторена три раза. После чего в токе аргона помещали 92 мг (0,178 ммоль) полимера **2** и 124,8 мг (0,314 ммоль) соединения **14** в 0,4 мл абсолютного толуола. После полного растворения соединений в токе аргона добавляли 0,4 мкл катализатора Карстеда и подачу аргона прекратили. Реакционную колбу нагревали при 60 °С при перемешивании на магнитной мешалке. Через 3 ч по данным спектра ЯМР ¹H реакция не началась, добавили еще 0,5 мкл катализатора и 0,3 мл толуола. Реакционную колбу нагревали еще 7 ч при 60 °С. По данным спектра ЯМР ¹H протоны H-Si и CH₂=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 0,2 мл бензола, после добавления 0,5 мл метанола образовался белый осадок, который промыли два раза 1,0 мл метанола. После двукратного переосаждения получено 116,5 мг (54 %) соединения **8**. Продукт вакуумировали при 60 °С при 1 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃+CCl₄, δ, м.д.): 0,03 (уш. с, 12H (CH₃)₂SiOSi(CH₃)_{2лин}); 0,05–0,09 (м, 24H [(CH₃)₂SiO_{цикл}]₂, 3H CH₃SiO_{2лин}); 0,65 (м, 2H CH₂SiCH₃O₂); 1,21 (м, 2H –CH₂–); 1,86 (м, 2H CH₂CH₂O); 3,93 (м, 2H CH₂O); 7,21–7,23 (уш. м. 2H, о-CH, C₆H₄O); 7,53–7,70 (уш. м. 2H, CH-CH-CN, C₆H₄CN; 2H, м-CH, CH-CH-CO; 2H, м-CH, CH-CH-CN, C₆H₄CN).

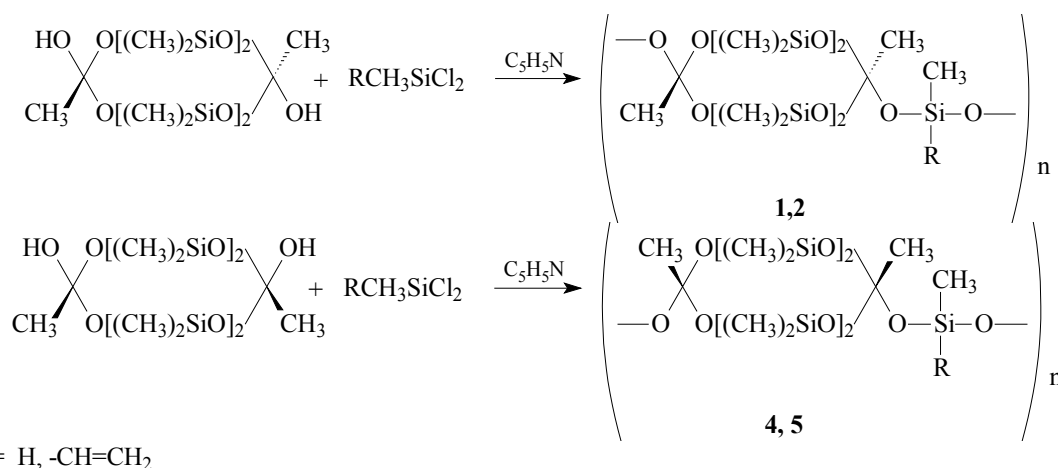
Синтез соединения 9 проводили по методике, аналогичной получению полимера **8**. В колбу помещали 55 мг (0,11 ммоль) полимера **2** и 56,5 мг (0,12 ммоль) соеди-

нения **15** в 0,5 мл абсолютного толуола. В токе аргона добавляли 0,2 мкл катализатора Карстеда. Через 15 ч по данным спектра ЯМР ^1H реакция не прошла, добавили еще 0,2 мкл катализатора и 0,2 мл толуола. Через 10,5 ч по данным спектра ЯМР ^1H протоны H-Si и $\text{CH}_2=\text{CHSi}$ групп отсутствовали. После двукратного переосаждения получено 26,2 мг (25 %) соединения **9**. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$, δ , м.д.): 0,03 (уш. с, 12H $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_{2\text{лин}}$); 0,06–0,11 (м, 24H $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{\text{цик}}]_2$, 3H $\text{CH}_3\text{SiO}_{2\text{лин}}$); 0,42 (м, 4H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$); 1,74 (м, 14H $(\text{CH}_2)_8$); 2,52 (м, 2H CH_2COO); 7,14–7,16 (уш. м. 2H, о-CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 7,53–7,71 (уш. м. 2H, CH-CH-CN , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$; 2H, м-CH, CH-CH-CO ; 2H, м-CH, CH-CH-CN , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$).

Синтез соединения 11 проводили по методике, аналогичной получению полимера **8**. В колбу помещали 82,7 мг (0,16 ммоль) полимера **5** и 106,1 мг (0,4 ммоль) соединения **15** в 0,7 мл абсолютного толуола. В токе аргона добавляли 0,4 мкл катализатора Карстеда. Через 6 ч по данным спектра ЯМР ^1H реакция не прошла, добавили еще 0,4 мкл катализатора и 0,3 мл толуола. Реакционную колбу нагревали еще 11 ч при 60 °С. После переосаждения получено 76,3 мг (47 %) соединения **11**. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$, δ , м.д.): 0,02 (уш. с, 12H $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_{2\text{лин}}$); 0,05–0,09 (м, 24H $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{\text{цик}}]_2$, 3H $\text{CH}_3\text{SiO}_{2\text{лин}}$); 0,37–0,42 (м, 4H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$); 1,17 (м, 14H $(\text{CH}_2)_6$); 1,66 (м, 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$); 2,54 (м, 2H CH_2COO); 7,21–7,23 (уш. м. 2H, о-CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 7,53–7,70 (уш. м. 2H, CH-CH-CN , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$; 2H, м-CH, CH-CH-CO ; 2H, м-CH, CH-CH-CN , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$).

Результаты и их обсуждение

Реакцией гетерофункциональной конденсации (ГФК) *транс*- и *цис*-изомеров 2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана с метилвинилдихлорсиланом и метилдихлорсиланом в присутствии акцепторов HCl , в растворе бензола или толуола при температурах от –60 до +80 °С синтезированы циклолинейные сополимеры синдиотактического и изотактического строения с реакционноспособными группами.



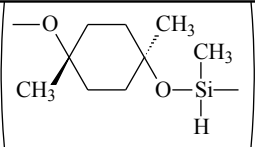
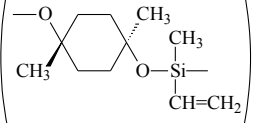
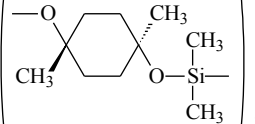
Молекулярная структура выделенных сополимеров подтверждена методами ЯМР ^1H , ^{29}Si , ИК, ГПХ. В спектрах ^1H ЯМР присутствуют сигналы, соответствующие протонам винильной группы и гидроида 6,1 м.д. ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,23 м.д. (Si-H) соответственно. В спектрах ЯМР ^{29}Si сополимеров **1** и **2** присутствуют сигналы для фрагментов

(δ , м.д.): $-21,36$ (с, Me_2SiO цикл.), $-37,19$ (с, MeHSiO), $-66,14$ (с, $\text{MeSiO}_{1,5}$) и $-21,64$ (с, Me_2SiO цикл.), $-35,69$ (с, MeVinSiO), $-66,71$ (с, $\text{MeSiO}_{1,5}$). На основании данных ^{29}Si ЯМР спектров можно сделать вывод, что в результате реакции ГФК образуются стереорегулярные продукты, т. е. не происходит инверсии реакционных центров в исходном циклогексасилоксане. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для Si-H (2160 см^{-1}) и Si-CH=CH_2 (1408 см^{-1}) связей.

Методами ДСК, поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) и РСА исследованы фазовое поведение, полимезоморфизм и структурные характеристики полученных ЦЛ сополимеров (табл. 1). На кривых ДСК матриц присутствуют экзотермические пики с $\Delta H_{\text{пл}} = 8,0 - 11,0$ Дж/г. Межцепное расстояние в матрицах $d_1 = 8,24 - 8,48 \text{ \AA}$, что соответствует 1D типу упаковки макромолекул при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Для сравнения приведены температуры фазовых переходов стереорегулярного циклолинейного перметилсилоксанового сополимера. Из представленных в табл. 1 данных видно, что замена одной метильной группы приводит к существенному изменению температур фазовых переходов.

Таблица 1

Фазовые переходы и межцепные расстояния ЦЛ сополимеров с реакционноспособными группами

№	Сополимер	M_w	ДСК			$d_1, \text{ \AA}$
			$T_{\text{ст}}$	$T_{\text{пл}}$ ($\Delta H, \text{ J/g}$)	$T_{\text{и}}$	
1		6157	-100	80 (11)	>180	8,24
2		4645	-103	-37 (8)	>140	8,48
3		40000	-	7	106	8,40 [2]

Сополимеры **1**, **2**, а также сополимеры изотактического строения **4**, **5** использованы для получения стереорегулярных гребнеобразных перметилсилоксановых сополимеров с главной циклолинейной полимерной цепью. Реакцией гидросилилирования сополимеров разной тактичности с CH=CH_2 и Si-H реакционноспособными группами с (4'-цианобифенокси)-пропиленом, (4'-цианобифенил-4-ил)ундец-10-еноатом, (4'-цианобифенокси)-4-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксил)-пропиленом и 4'-цианобифенил-4-ил-11-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксил)-ундеканатом, в присутствии катализатора Карстеда получены гребнеобразные ЦЛ сополимеры **6 - 11**.

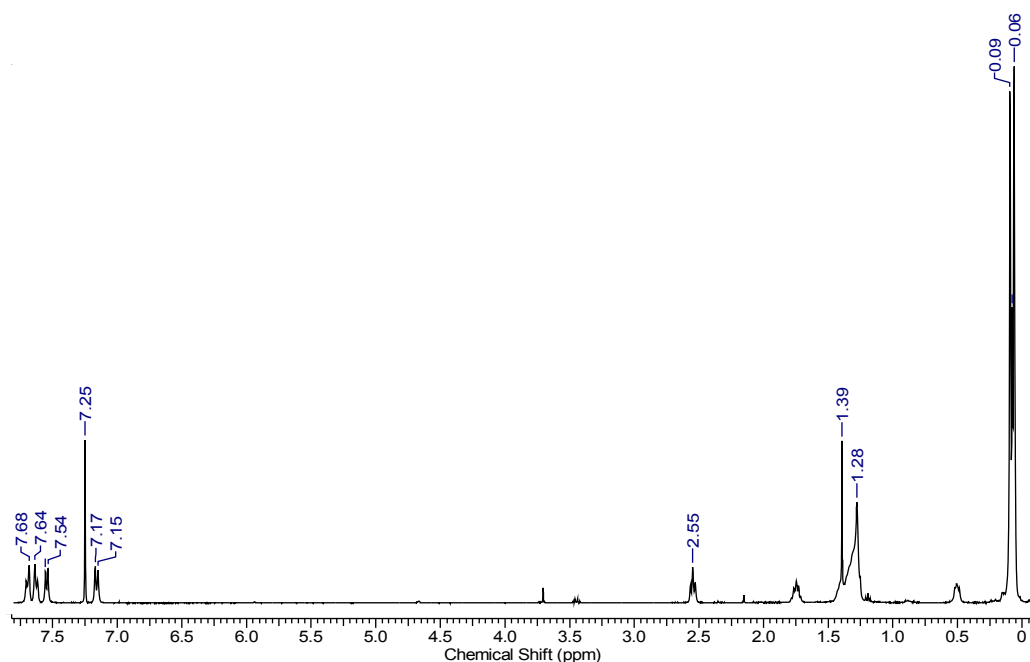


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H сополимера **10**. Растворитель $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$

Методами ДСК, ПОМ и РСА для стереорегулярных гребнеобразных сополимеров исследованы температуры фазовых переходов, межцепные расстояния и их способность к самоорганизации с образованием ЖК-состояния в зависимости от тактичности основной цепи. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фазовые переходы и межцепные расстояния гребнеобразных ЦЛ сополимеров

Сополимер	тактичность	$(\text{CH}_2)_n$	ДСК		ПОМ	РСА
		n	$T_{\text{ст}}$	$T_{\text{и}}$	$T_{\text{и}}$	$d_1, \text{Å}$
6	синдио	3	-42	—	—	широкое гало
8	синдио	$3 + \text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2$	-36	—	—	широкое гало
9	синдио	$10 + \text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2$	-41	—	34	
7	синдио	10	-36	145	~190	8,54
11	изо	$10 + \text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2$	-32	37	40	47,92
10	изо	10	-33	—	~190	45,52

Из представленных в табл. 2 данных следует, что введение тетраметилдисилосанового спейсера резко понижает температуру изотропизации полимеров. В ЦЛ сополимерах с $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CN}$ и $-(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CN}$ группами наблюдается широкое

аморфное гало в области $2\theta_1 = 9 - 11^\circ$, что подтверждает их аморфное состояние в диапазоне температур $-100 \div +250^\circ\text{C}$. В ЦЛ сополимере (**11**) с мезогенной группой $-(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CN}$ на дифрактограмме присутствует узкий рефлекс при $2\theta_1 = 1,86^\circ$, соответствующий межцепному расстоянию $d_1 = 47,92 \text{ \AA}$ и данные ПОМ показывают SmA текстуру в области от -100 до $+40^\circ\text{C}$ (рис. 2).

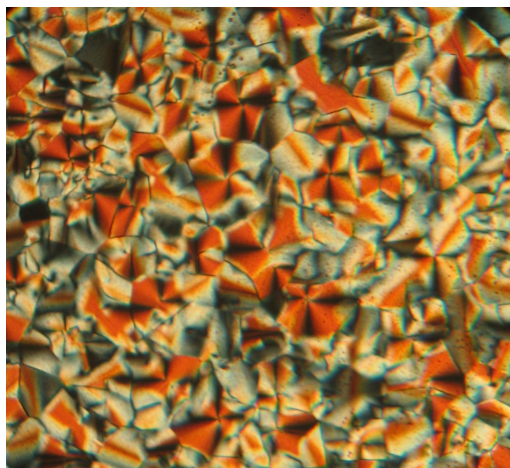


Рис. 2. Текстура SmA-фазы гребнеобразного сополимера **11** при 36°C

Таким образом, введение мезогенной цианобифенильной группы с алифатической развязкой в случае ЦЛ сополимеров не обеспечивает формирование ЖК-состояния. Дополнительное увеличение длины спейсера за счет тетраметилдисилоксановой группировки способствует возникновению ЖК-состояния, однако тип тактического строения ЦЛ сополимеров также вносит дополнительный вклад.

Список литературы

1. Макарова Н. Н., Годовский Ю. К., Лаврухин Б. Д. // Высокомогл. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
2. Anokhin D. V., Gearba R. I., Godovsky Yu. K. et al. // Polymer. 2007. Vol. 48. № 6. P. 4837.
3. Белоусов С. И., Бузин А. И., Годовский Ю. К. // Высокомогл. соед. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1687.
4. Facher A., Stebani U., Lattermann G. et al. // Liq. Cryst. 1998. Vol. 25. P. 441.

Поступила в редакцию 24.09.2009 г.