

УДК 541.64 : 547.1'128

© 1991 г. С. Г. Костромин, Н. С. Иванова, М. В. Соболевский,  
В. П. Шибаев

**ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ  
ПОЛИСИЛОКСАНЫ С ЦИАНДИФЕНИЛЬНЫМИ  
МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ**

Осуществлен синтез новых гребнеобразных ЖК-полимеров – полисилоксанов с циандифенильными мезогенными группами, присоединенными к основной полимерной цепи гибкими фрагментами различной химической природы. Все полимеры образуют ЖК-фазы смектического типа, причем температура плавления мезофаз зависит от ММ полимера и в большей степени – от химического строения гибких связующих фрагментов.

Развитие исследований термотропных ЖК-полимеров привело в последние годы к появлению гребнеобразных полисилоксанов с мезогенными группами в составе боковых ответвлений [1–3]. Помимо естественного желания расширить круг известных ЖК-структур синтез таких систем во многом был предопределен стремлением обеспечить значительное снижение температуры стеклования ЖК-полимеров, так как известно, что полимеры с полисилоксановой основной цепью (полидиалкилсилоксаны) обладают весьма низкими температурами стеклования [4]. Исследование полученных силоксановых ЖК-полимеров с фенилбензоатными [3, 5], холестериновыми [6], алкоксибифенильными [1, 7] мезогенными группами действительно подтвердили эти ожидания – температуры стеклования оказались в пределах 0–35°, т. е. на 15–20° ниже, чем для соответствующих акриловых полимеров с теми же мезогенными группами. В ряде случаев ЖК-полимеры с низкими  $T_c$  удобны для получения эластичных полимерных пленок с холестерической структурой [6], а также ЖК-эластомеров, способных к обратимым деформациям при комнатной температуре [8].

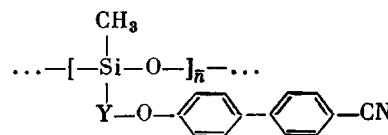
Следующим важным обстоятельством, характерным для гребнеобразных полисилоксанов, явилась возможность получения полимеров заданной и заранее известной ММ, и широкого спектра олигомерных продуктов со степенью полимеризации от нескольких единиц до нескольких десятков, что трудно осуществимо в случае акрилатов и метакрилатов. Эти возможности связаны со способом синтеза полисилоксанов – реакцией полиметилгидридсилоксана (ПМГС) с мономерами, содержащими концевую двойную углерод-углеродную связь. ММ полимера при этом задается длиной цепи исходного ПМГС или олигометилгидридсилоксана (ОМГС), методы синтеза которых достаточно хорошо разработаны [9].

Среди всех синтезированных к настоящему времени ЖК-полисилоксанов особое место занимают полимеры с мезогенными группами, содержащими в своем составе полярные CN-заместители [1, 5, 8]. Способность к ориентации в электрическом поле, гибкая основная полимерная цепь, небольшая степень полимеризации и связанная с этим относительно малая для полимерных систем вязкость мезофаз делают эти ЖК-полимеры перспективными для использования в электрооптических устройствах [10].

Настоящая работа развивает проводимые в этом направлении исследования и посвящена синтезу жидкокристаллических олиго- и полисилоксанов с циандифенильными мезогенными группами. Синтез полимеров

Таблица 1

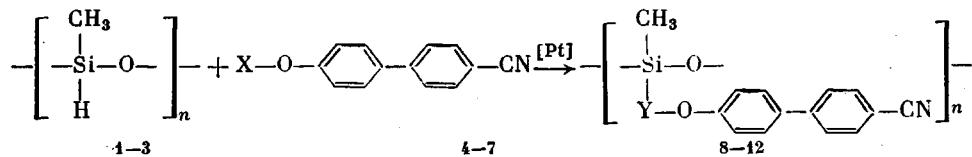
Температуры стеклования  $T_c$ , типы фаз и температуры фазовых переходов, теплоты плавления мезофаз  $\Delta H_{пл}$  ЖК-полисилоксанов



Полимер	Y	$\bar{n}$	$T_c$	Фазы и фазовые переходы, °C	$\Delta H_{пл} (\pm 0,2)$ , Дж/г
8a	$-(\text{CH}_2)_3-$	32	36	$S_A$ 142 I	4,2
8б	$-(\text{CH}_2)_3-$	63	36	$S_A$ 144 I	4,2
8в	$-(\text{CH}_2)_3-$	>300	41	$S_A$ 146 I	4,2
9	$-\text{CD}_2-\text{CDH}-\text{CD}_2-$	63	36	$S_A$ 138 I	4,3
10	$-(\text{CH}_2)_5-$	63	22	$S_A$ 168 I	5,2
11	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	63	21	$S$ 92 I	3,7
12	$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	63	17	$K$ 54 $S_A$ 96 I	4,2

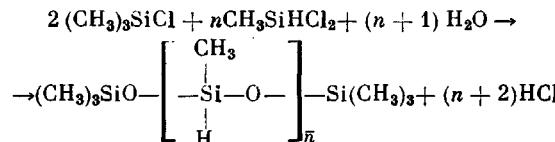
Примечание. K,  $S_A$ , I — кристаллическая, смектическая A и изотропная фазы соответственно.

проводили по реакции



Несмотря на то что синтез ряда аналогичных полимеров (полимеры типа 8 и 10 в табл. 1 со степенью полимеризации 50) был описан ранее [4], представлялось важным проследить, как скажется существенное увеличение длины полисилоксановой цепи (полимер 8в), а также изменение химического строения связующих групп (полимеров 9–12) на свойства ЖК-фаз.

Синтез полигидридсилоксанов 1–3 с различной длиной цепи  $\bar{n}$  проводили по следующей схеме:

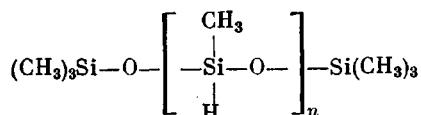


Особенность синтеза заключалась в согидролизе в концентрированной HCl, что способствует сохранению связей Si—H [11]. В четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 5 мл абсолютного спирта, при непрерывном перемешивании вводили из одной капельной воронки смесь trimетилхлорсилана и метилдихлорсилана, взятых в соотношении, обеспечивающем получение продукта с определенным  $\bar{n}$ , и одновременно из другой капельной воронки — 33%-ный раствор соляной кислоты в количестве, содержащем требуемую для реакции воду. После окончания прибавления реагентов реакционную смесь перемешивали еще 2 ч. Продукт реакции растворяли в очищенном гексане в соотношении 1:1 и промывали водой до нейтральной реакции водной и органической фаз. Раствор 15–20 мин выдерживали над прокаленным хлористым кальцием и фильтровали. Растворитель и низкокипящие фракции реакционной смеси отгоняли на роторном испарителе сначала в вакууме водоструйного насоса, а затем и в вакууме 1 мм рт. ст. при 50°. Продукты представляли собой прозрачные жидкости, вязкость которых варьировалась в широких пределах в зависимости от соотношения исходных компонентов (табл. 2).

Синтез мономеров 4–7 (табл. 3) проводили по методикам [12, 13] взаимодействием фенолята, полученного при действии на 4-окси-4'-цианодифенил раствора KOH в метаноле, и соответствующего непредельного хлорида, содержащего в своем составе концевую двойную углерод-углеродную связь. Реакцию получения мономера 5 проводили в метаноле- $d_4$  с использованием вместо KOH моногидрата гидроокиси натрия- $d_3$  и вместо аллилхлорида — аллилхлорида- $d_5$ . После окончания реакции метанол- $d_4$  удаляли, а из остатка экстрагировали мономер безводным бензолом. Мон-

Таблица 2

## Свойства поли(олиго)метилгидридсилоксанов

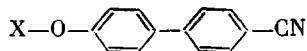


Полимер, №	$\bar{M}_n^*$	Степень полимеризации		Содержание активного водорода (расчет/эксперимент), %	Вязкость кинематическая, $mm^2/c$	$n_D^{20}$
		расчетная	фактическая среднечисленная			
1	2040	50	32	1,58/1,58	37,5	1,3980
2	3930	200	63	1,64/1,48	107	1,3970
3		500	>300	1,66/1,72	422	1,3971

\* Измерена методом паровой осмометрии (толуол, 37°) с использованием осмометра «Knauer».

Таблица 3

## Температуры фазовых переходов мономеров



Мономер	X	Фазы и фазовые переходы *, °C
4a	$H_2C=CH-CH_2-$	K 87 (N 82) I
4б	$H_2C=CH-(CH_2)_3-$	K 89 (N 72) I
5	$D_2C=CD-CD_2-$	K 93 (N 89) I
6	$H_2C=CH-O-(CH_2)_2-$	K 123 I
7	$H_2C=CH-CH_2-O-(CH_2)_2-$	K 97 I

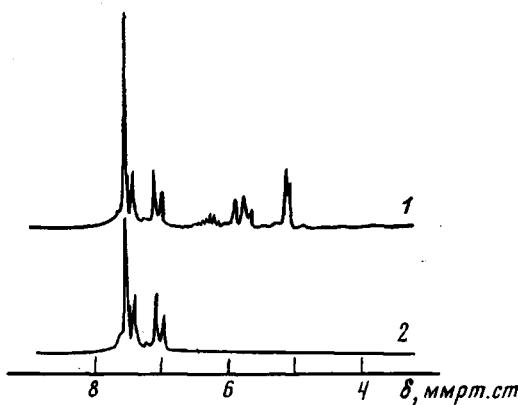
\* N — нематическая фаза; в скобках показаны метастабильные (так называемые монотропные) фазы, появляющиеся только при охлаждении.

номер чистили хроматографически ( $Al_2O_3$ , бензол) и дважды перекристаллизовывали из этанола- $d_6$ . Соединение выделяется в виде крупных бесцветных кристаллов. Выход — 70%. Изотопный состав мономера 5 контролировали методом ПМР. Как видно из рисунка, в спектре мономера 5 отсутствуют сигналы протонов аллильной группы (ср. со спектром мономера 4) в области спектра  $\delta=5,0-6,5$  м. д.

Получение полимеров 8–12 проводили следующим образом. В 5 мл безводного толуола растворяли 0,6 г (0,01 моля звеньев) полиметилгидридсилоксана и 0,012 моля соответствующего мономера, добавляли  $1 \cdot 10^{-5}$  моля  $H_2PtCl_6$  (в виде раствора в безводном изопропиловом спирте) и кипятили смесь в течение 25 ч. Полноту прохождения реакции контролировали по интенсивности полосы колебаний Si—H ( $2165 \text{ cm}^{-1}$ ), нормированной по полосе колебаний CN-группы ( $2230 \text{ cm}^{-1}$ ). После 15–20 ч кипячения отношение оптических плотностей, соответствующих этим полосам, достигает в реакционной смеси 0,08, что, по данным калибровочных экспериментов для аналогичных полимеров [4], соответствует полноте прохождения реакции 95–97%. Полимер выделяли из реакционной смеси метанолом, трижды перекидали из дихлорэтана в метанол, сушили в вакууме. Реакцию получения полимера 9 проводили в толуоле- $d_6$ .

Температуры фазовых переходов и оптические текстуры полимеров определяли с помощью поляризационного микроскопа МИН-8, снабженного нагревательным столиком. Температуры стеклования и теплоты фазовых переходов определяли на микрокалориметре ДСМ-2 при скорости сканирования 6,2 K/мин. Рентгенографические эксперименты проводили на аппарате УРС-55 с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения.

Как показано в табл. 1, все полученные полимеры обладают мезофазами смектического типа. В скрещенных поляроидах оптического микроскопа вплоть до температуры прояснения  $T_{np}$  наблюдается характерная для смектической A ( $S_A$ ) фазы веерная текстура. При рентгенографическом исследовании ориентированных в магнитном поле 1,8 Тл образцов полимеров 8–10, 12 было получено подтверждение вывода, сделанного в



ПМР-спектры мономеров 4а (1) и 5 (2), полученные на спектрометре «Tesla BS 478В» (80 МГц, 10%-ный раствор в  $\text{CDCl}_3$ , стандарт – октаметилциклотрасилоксан, 20°)

результате оптических наблюдений. На текстуррентгенограммах этих полимеров диффузный рефлекс в больших углах рассеяния располагается на экваторе, а малоугловые слоевые рефлексы – на меридиане относительно оси ориентации образца. Такое расположение рефлексов свидетельствует о характерном для  $S_A$ -фазы ортогональном расположении боковых групп полимера по отношению к плоскостям слоев. Для полимера 11 не удалось получить ориентированного образца. Вид рентгенограммы неориентированного образца позволяет говорить лишь о неупорядоченной смектической структуре, характерной как для  $S_A$ , так и для смектической фазы  $C$  ( $S_c$ ). Поэтому мы не можем, несмотря на полную идентичность оптических текстур этого и всех остальных изученных полимеров, назвать мезофазу полимера 11 смектической  $A$ -фазой и обозначаем ее лишь как смектическую (табл. 1).

У полимера 12 при температурах  $<54^\circ$  (после очень медленного охлаждения или длительной выдержки) характер текстуррентгенограммы меняется. В больших углах вместо одного диффузного рефлекса появляются несколько острых рефлексов. В области малых и средних углов можно выделить систему слоевых линий рефлексов. Все это позволяет однозначно назвать наблюдалемую ниже  $54^\circ$  фазу кристаллической (частично кристаллической). В настоящей работе не ставится цель детально описать структуру кристаллической фазы и мезофаз исследуемых полимеров. Заметим лишь, что переход полимера 12 из  $S_A$  в кристаллическую фазу практически не сопровождается изменением оптической текстуры образца.

При сопоставлении термодинамических свойств мезофаз полисилоксанов 8–12 можно отметить следующие основные моменты. Так, сравнение данных для полимеров 8а – 8в показывает, что в исследованном интервале значений  $\bar{n}$  температура прояснения лишь слабо возрастает с увеличением ММ полимера. Подобный слабый рост  $T_{\text{пр}}$  наблюдался ранее для близких по строению полиметакрилатов, в то время как для соответствующих полиакрилатов с увеличением ММ в этом интервале  $T_{\text{пр}}$  изменяется более сильно [14].

Существенное влияние на свойства мезофаз оказывает изменение химической природы связующих групп. Так, замена большей части атомов водорода в связующей группе на атомы дейтерия (ср. полимеры 8б и 9) приводит к некоторому снижению термостабильности мезофазы. Введение в состав связующей группы атома кислорода приводит к резкому снижению (на  $\sim 70^\circ$ ) термостабильности мезофазы (ср. полимеры 10 и 11). Подобное явление отмечалось ранее [13] для полиакрилатов и полиметакрилатов.

Определенную информацию о мезофазе дает также величина энталпии ее плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$ . Приведенные в табл. 1 значения  $\Delta H_{\text{пл}}$  для смектических  $A$ -фаз полисилоксанов (например 5,2 Дж/г для полимера 10)

приближаются к значениям энталпий плавления смектических фаз аналогичных полиметакрилатов (6,4 Дж/г [13]) и значительно превышают величины этих параметров для  $S_A$ -фазы соответствующего полиакрилата (1,6 Дж/г [13]).

Таким образом, сопоставление свойств полимеров с различной химической природой основной цепи свидетельствует о том, что по своему воздействию на ЖК-состояние гибкая полисилоксановая и заметно более жесткая полиметакрилатная полимерные цепи в определенном отношении близки и отличаются от полиакрилатной основной цепи, занимающей промежуточное положение с точки зрения гибкости. Причины этого сейчас не вполне ясны. Можно лишь предположить, что макромолекулы ЖК-полиметакрилатов и полисилоксанов имеют близкие конформации, которые оказываются благоприятными для формирования и стабилизации смектической  $A$ -фазы, образуемой боковыми группами. Однако причины стабилизирующего влияния на  $S_A$ -фазу полиметакриловой и полисилоксановой основных цепей могут быть и различными. Так, для полисилоксанов не следует исключать склонность к микрофазовому расслоению [15], что также может оказать влияние на упорядочение боковых групп.

Представленные в работе данные показывают, что для полисилоксновых полимеров с цианбифенильными мезогенными группами возможна вариация химической структуры (степень полимеризации и химическое строение связующих фрагментов) в широких пределах, что в свою очередь позволяет направленно влиять на температурные границы образуемых этими полимерами ЖК-фаз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Finkelmann H., Rehage G. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. V. 1. № 1. P. 31.
2. Finkelmann H. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 61/61. P. 99.
3. Krücke B., Zaschke H., Kostromin S. G., Shibaev V. P. // Acta Polymerica. 1985. B. 36. № 11. S. 639.
4. Gray G. W., Lacey D., Nestor G., White M. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. V. 7. № 2. P. 71.
5. Krücke B., Schlossarek M., Zaschke H. // Acta Polymerica. 1988. B. 39. № 11. S. 607.
6. Finkelmann H., Rehage G. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. V. 1. № 12. P. 733.
7. Hsu C. S., Rodriguez-Parada J. H., Percec V. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed., 1987. V. 25. № 10. P. 2425.
8. Schatzle J., Finkelmann H. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 142. № 2. P. 85.
9. Соболевский М. В. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М., 1985.
10. Simon R., Coles H. J. // Polymer. 1986. V. 27. № 9. P. 841.
11. Аашков С. П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГНИИХТЭОС, 1986.
12. Shibaev V. P., Kostromin S. G., Platé N. A. // Europ. Polymer. J. 1982. V. 18. № 5. P. 651.
13. Kostromin S. G., Shibaev V. P., Platé N. A. // Liquid Crystals. 1987. V. 2. № 2. P. 195.
14. Kostromin S. G., Talroze R. V., Shibaev V. P., Platé N. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. № 11. P. 803.
15. Westphal S., Diele S., Mädicke A., Kuschel F., Scheim U., Ruhlmann K., Hisgen B., Ringsdorf H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1988. V. 9. № 6. P. 489.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
01.08.90

Государственный научно-исследовательский  
институт химии и технологии  
алюминоорганических соединений

S. G. Kostromin, N. S. Ivanova, M. V. Sobolevskii,  
V. P. Shibaev

#### COMB-SHAPED LIQUID CRYSTALLINE POLYSILOXANES WITH CYANDIPHENYL MESOGENIC GROUPS

##### Summary

New comb-shaped LC polymers – polysiloxanes with cyandiphenyl mesogenic groups connected with a backbone by flexible fragments of various chemical structure have been synthesized. All polymers are shown to form the LC phase of the smectic type with melting points of mesophases dependent on MM of a polymer and strongly dependent on the chemical structure of flexible spacers.