

УДК 541.64:547.1'128:539.2

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЕ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАСИЛОКСАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ВИНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ¹

© 2007 г. Н. Н. Макарова*, Я. В. Зубавичус*, П. В. Петровский*,
А. И. Бузин**, А. В. Казначеев*, Т. В. Власова*

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

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

Поступила в редакцию 30.11.2006 г.
Принята в печать 12.03.2007 г.

Гетерофункциональной поликонденсацией *транс*, *цис*-2,8-дигидроксиметил(винил)циклогексасилоксанов с 2,8-дихлорметил(винил)циклогексасилоксанами синтезированы атактические циклолинейные кремнийорганические полимеры с винильными заместителями в фрагментах $RSiO_{1.5}$ и R_2SiO или в двух одновременно в звене полимера. Строение полимеров доказано методами спектроскопии ЯМР 1H , ЯМР ^{29}Si , ИК, ММ и элементного анализа. Методами ДСК, рентгенографии, поляризационной оптической микроскопии изучено фазовое поведение этих сополимеров в блоке. Установлено, что они способны существовать в мезоморфном состоянии в интервале температур $-100\ldots+200^\circ C$. Данные рентгенографии указывают на изменения межслоевого расстояния и типа упаковки циклолинейных полиметилвинилсилоксанов с увеличением содержания винильных заместителей в звене полимера. Исследована способность циклолинейных метилвинилсилоксновых полимеров к растеканию на межфазной поверхности вода–воздух и формированию моно- и полислоев. Повышение содержания винильных заместителей в звене полимера до двух или четырех сохраняет способность полимеров к образованию мультислоев. При введении винильных заместителей в фрагменты $RSiO_{1.5}$ и R_2SiO звеньев полимера образуются монослои.

В наших предыдущих исследованиях обнаружена способность циклолинейных полиорганосилоксанов (ЦЛ ПОС) формировать одно- и двухмерные мезоморфные структуры в блочном состоянии и изучено влияние различных макромолекулярных характеристик на эту способность [1, 2]. Одними из основных факторов, влияющих на образование одно- и двумерных структур, являются размер силоксанового цикла и химическая структура соединительного мостика между циклами, а также природа заместителей у атома кремния [1–3]. Существенно, что в прове-

денных исследованиях была также открыта способность мезоморфных ЦЛ ПОС растекаться на межфазной границе вода–воздух и формировать монослои (пленки Ленгмюра), которые при боковом сжатии трансформировались в полислои [4, 5]. Было также установлено, что способность к образованию мультислоев связана с природой органических заместителей, и показано, что этильные заместители препятствуют образованию полислоев [6]. Суммируя перечисленные выше данные, можно предположить, что введение реакционноспособных заместителей в звено ЦЛ ПОС, вероятно, приведет к сохранению некоторых свойств, характерных для этого класса органосилоксновых полимеров, и использовать циклолинейную органосилоксановую цепь в качестве основной (матрицы) для гребнеобразных полимеров, в частности для жидкокристаллических ЦЛ ПОС, поскольку известно, что линейные полиметилсилоксаны широко используются в ка-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32627) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

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

честве основной цепи для получения гребнеобразных ЖК-полимеров [7, 8].

Цель настоящей работы – синтез метилциклических силоксанов с реакционноспособными группами и получение на их основе циклонинейных полиметилсилоксанов, которые предполагается использовать в качестве матриц для циклонинейных ЖК-полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si регистрировали на спектрометре “Bruker AMX-400” при 20°C в $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ и $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ в случае мономеров и C_6D_6 – для полимеров, ИК-спектры записывали на спектрометре “Specord M-82” в таблетках с КBr. Температуру и энталпию фазовых переходов полимеров определяли методом ДСК на приборе “Perkin-Elmer DSC-7”, скорость нагревания 20 К/мин.

Средние ММ, ММР получены методом ГПХ на приборе “Waters”, состоящем из насоса M601, УВ-ВИД детектора M-484 с длиной волны $\lambda = 260$ нм и рефрактометрического детектора M-410 для двух колонок U-Styragel Linear и системы обработки данных Millenium. Растворитель ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, температура 30°C.

Рентгенодифракционные измерения выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3: излучение $\text{Cu}K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5418$ Å), 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 терmostатировали 20 мин, температуру контролировали в пределах ± 1 °C.

Фазовое состояние образцов определяли методом оптической поляризационной микроскопии с помощью микроскопа “Axiolab Pol” (“Zeiss”), нагревательный столик с системой управления (“Linkam”).

Для получения мономолекулярных пленок применяли растворы полимеров в хлороформе (фирма “Merck”, чистота 99%) концентрация 1 мг/мл. Изотермы поверхностного давления (π - A -изотермы) снимали на установке NT-MDT LB5 для исследования монослоев и пленок Ленг-

мюра–Блодже. Поверхностное давление измеряли методом Вильгемми на фильтровальной бумаге. Раствор на поверхность субфазы наносили при помощи микрошприца объемом 50 мкл. До начала опыта поверхность с монослоем вещества выдерживали в течение 10 мин для полного испарения растворителя и установления равновесия в системе. Размер рабочей поверхности между двумя подвижными барьерами 3×10^{-2} м². Возможная ошибка измерения поверхностного давления составляла 10⁻⁴ н/м.

1,3-Дигидрокси-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксан получали по методике [9], $T_{\text{пл}} = 98$ –100°C.

Синтез 1,3-дихлор-1,3-диметил-1,3-дивинилдисилоксана (I)

Соединение I получали по методике [10], $T_{\text{кип}} = 70$ –71°C при 35 мм рт. ст. В спектре ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$) присутствуют сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.57, 0.58 (с, 6H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$) для двух диастереомеров (мезо-, рацемата); 5.95–6.20 (м, 6H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$), спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.): –7.74, –7.77 (2c, 2Si).

Синтез 1,3-дигидрокси-1,3-диметил-1,3-дивинилдисилоксана (II)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, капельной воронкой, помещали 3.60 г (0.20 моля) воды, 18.60 г (0.20 моля) анилина в 125 мл диэтилового эфира и при –5°C при перемешивании из капельной воронки добавляли 22.70 г (0.10 моля) соединения I в 100 мл диэтилового эфира в течение 1 ч. В спектре ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) присутствуют сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.12 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{SiO}$), 5.80–6.09 (м, 6H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$), 3.25, 5.40 (от двух диастереомеров: мезо- и рацемата) (ущ.с. 2H OH). Спектр ЯМР ^{29}Si сигналы (δ_{Si} , м.д.) –27.27, –27.29 (2c, 2Si) двух диастереомеров. ИК-спектр (ν , см^{–1}): 762, 795 (CH₃), 1084 (SiO), 1260 (SiCH₃), 1407 (SiCH₂=CH), 1599 (CH₂=CH), 2913, 2965 (CH₃), 3030, 3055 (SiCH₂=CH), 3200–3600 (SiOH).

Соединение 1,1,7,7-тетрахлор-1,7-дивинил-3,3,5,5-тетраметилтетрасилоксан (III) синтезировали по методике [11], $T_{\text{кип}} = 166$ –168°C/30 мм рт. ст.

Синтез 1,1,7,7-тетрахлор-1,3,5,7-тетраметил-3,5-дивинилтетрасилоксана (IV)

В четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, капельной воронкой, термометром, помещали раствор 59.78 г (0.40 моля) CH_3SiCl_3 в 170 мл абсолютного диэтилового эфира. При перемешивании и температуре $-5\text{--}7^\circ\text{C}$ из капельной воронки добавляли 18.80 г (0.098 моля) соединения II и 18.60 г (0.20 моля) анилина в 200 мл диэтилового эфира в течение 2 ч. Через двое суток образовавшийся осадок $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ отфильтровывали в токе аргона, диэтиловый эфир и непрореагировавший CH_3SiCl_3 отгоняли. При разгонке продуктов реакции получили 25.2 г (66.3%) соединения IV с $T_{\text{кип}} = 111\text{--}113^\circ\text{C}/3$ мм рт. ст. В спектре ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$) присутствовали сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.310, 0.314 (2c, 6H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$), 0.80 (c, 6H, CH_3SiCl_2), 5.86–6.10 (m, 6H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$), спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.): -18.86 (m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$), -30.85 (c, CH_3SiCl_2).

Синтез 1,1,7,7-тетрахлор-3,5-диметил-1,3,5,7-тетравинилтетрасилоксана (V)

Соединение V получали по методике, аналогичной методике для соединения IV. К раствору 64.40 г (0.40 моля) $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ в 100 мл абсолютного диэтилового эфира добавляли 18.8 г (0.098 моля) соединения II в 200 мл диэтилового эфира и 18.60 г (0.20 моля) анилина. При разгонке продуктов реакции получили 30.4 г (66.4%) соединения V с $T_{\text{кип}} = 73\text{--}77^\circ\text{C}/6 \times 10^{-2}$ мм рт. ст. В спектре ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$) наблюдали сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.31, 0.32 (2c, 6H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$), 5.86–6.20 (m, 6H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$ и 6H $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_2$). Найденное соотношение $\text{H}_{\text{CH}_2=\text{CH}} : \text{H}_{\text{CH}_3} = 1 : 0.45$, вычисленное соотношение $\text{H}_{\text{CH}_2=\text{CH}} : \text{H}_{\text{CH}_3} = 1 : 0.5$, спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.): -30.48 (c, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$), -33.68 (c, $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_2$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 773, 822 (CH_3), 1070 (SiO), 1262 (SiCH_3), 1406 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$), 1600 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2921, 2955 (CH_3), 3026, 3058 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$).

Найдено, %: C 27.10; H 4.04; Si 25.79; Cl 31.70. Для $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Si}_4\text{O}_6\text{Cl}_4$ вычислено, %: C 27.27; H 4.12; Si 25.51; Cl 32.20.

Соединение 2,8-дихлор-2,8-дивинил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилоксан (VI) получали по методике [11], $T_{\text{кип}} = 97\text{--}98^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст.

Синтез 2,8-дихлор-2,4,6,8,10,12-гексаметил-4,6,10,12-тетравинилциклогексасилоксана (VII)

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и Ч-образной насадкой с термометром и капельной воронкой, вводили 50 мл сухого диэтилового эфира. Из двух капельных воронок одновременно прикалывали раствор 25.2 г (0.0656 моля) соединения IV в 100 мл диэтилового эфира и 12.60 г (0.0656 моля) соединения II, 12.18 г (0.131 моля) анилина в 170 мл диэтилового эфира при $0\text{--}3^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч. Через двое суток осадок $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ отфильтровывали, эфир отгоняли. При разгонке продуктов реакции получили 9.0 г (27.3%) соединения VII с $T_{\text{кип}} = 100\text{--}103^\circ\text{C}/1 \times 10^{-2}$ мм рт. ст. В спектре ЯМР ^1H соединения VII ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$) присутствовали сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.21–0.29 (m, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$), 0.42–0.46 (m, 6H, CH_3SiCl_2), 5.79–6.06 (m, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.): -32.78...-33.29 (m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$), -43.38...-45.60 (m, CH_3SiCl). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 762, 791 (CH_3), 1079 (SiO), 1266 (SiCH_3), 1413 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$), 1594 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2913, 2964 (CH_3), 3026, 3060 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$).

Найдено, %: C 31.40; H 5.74; Si 31.90; Cl 12.81.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_2$

вычислено, %: C 31.50; H 5.66; Si 31.57; Cl 13.28.

Синтез 2,8-дихлор-4,6,10,12-тетраметил-2,4,6,8,10,12-гексавинил-циклогексасилоксана (VIII)

Это соединение получали по методике, аналогичной методике для соединения VII. Одновременно прикалывали раствор 30.2 г (0.069 моля) соединения V в 130 мл диэтилового эфира, из другой капельной воронки 12.73 г (0.066 моля) соединения II и 12.27 г (0.132 моля) анилина в 130 мл диэтилового эфира. При разгонке продуктов реакции на ректификационной колонке получили 11.0 г (32.8%) соединения VIII с $T_{\text{кип}} = 135\text{--}137^\circ\text{C}/2$ мм рт. ст. В спектре ЯМР ^1H соединения VIII ($\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$) присутствуют сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.18–0.31 (m, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$); 5.79–

6.11 (м, 18H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.): -32.36...-32.75 (м, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$), -60.09 (уш.с. $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}$). ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 772, 822 (CH_3), 1070 (SiOSi), 1262 (SiCH_3), 1406 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$), 1600 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2921, 2955 (CH_3), 3028, 3058 ($\text{CH}_2=\text{CHSi}$).

Найдено, %: C 34.60; H 5.57; Si 30.60; Cl 12.40.
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_2$
вычислено, %: C 34.45; H 5.42; Si 30.21; Cl 12.71.

Синтез 2,8-дигидрокси-2,8-винил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилоксана (IX)

Соединение синтезировали по ранее опубликованной методике [11]; выделен *транс*-изомер с $T_{\text{пл}} = 78\text{--}80^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (δ_{H} , м.д.): 0.10, 0.13 (2c, 24 H, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$), 5.59 (c, 2H, $\underline{\text{HOSi}}$), 5.88–6.02 (мультиплет, 6H, $\text{CH}_2=\text{CHSi(OH)}$).

2,8-Дигидрокси-2,4,6,8,10,12-гексаметил-4,6,10,12-тетравинилциклогексасилоксана (X)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, капельной воронкой, помещали 0.07 г (4×10^{-3} моля) воды, 0.37 г (4×10^{-3} моля) анилина в 6 мл диэтилового эфира и при 0°C при перемешивании из капельной воронки добавили 1.01 г (1×10^{-3} моля) соединения VII в 5 мл сухого диэтилового эфира в течение 10 мин. Осадок $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ отфильтровывали, эфирный раствор промывали водой, эфир отгоняли. Продукты реакции вакуумировали до постоянной массы при 1 мм рт. ст. Получили 0.90 г (95.7%) соединения X. В спектре ЯМР ^1H ($\text{CD}_3)_2\text{CO}$ присутствуют сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.25–0.31 (м, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$), 0.34–0.39 (м, 6H, CH_3SiOH), 5.97–6.31 (м, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$, 4.71, 5.70 (уш. 2c, 2H, $\text{CH}_3\text{Si(OH)}$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.): -35.13...-35.74 (м, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$), -56.87...-57.47 (м, $\text{CH}_3\text{Si(OH)}$). ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 762, 791 (CH_3), 1079 (SiO), 1266 (SiCH_3), 1413 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$), 1594 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2913, 2964 (CH_3), 3026, 3060 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$), 3150–3600 (SiOH).

Найдено, %: C 33.65; H 6.54; Si 34.36.
Для $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Si}_6\text{O}_8$
вычислено, %: C 33.84; H 6.48; Si 33.92.

Синтез 2,8-дигидрокси-4,6,10,12-тетраметил-2,4,6,8,10,12-гексавинилциклогексасилоксана (XI)

Это соединение получали по методике, аналогичной методике для соединения X. В колбу помещали 0.15 г (8.2×10^{-3} моля) H_2O , 0.76 г (8.2×10^{-3} моля) анилина в 5 мл эфира и добавляли 2.3 г (4.1×10^{-3} моля) соединения VIII в 5 мл сухого диэтилового эфира. При разгонке продуктов реакции получили 1.7 г (74.7%) соединения XI с $T_{\text{кип}} = 130\text{--}134^\circ\text{C}/2 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.). В спектре ЯМР ^1H ($\text{CD}_3)_2\text{CO}$ соединения XI присутствовали сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.18–0.26 (м, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$), 5.80–6.15 (м, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$ и 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})\text{Si}$), 4.55, 5.75 (2уш.с. 2H, $\text{CH}_2=\text{CHSi(OH)}$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.): -34.5...-35.2 (м, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$), -71.3...-72.1 (м, $\text{CH}_2=\text{CHSi(OH)}$). ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 762, 791 (CH_3), 1084 (SiO), 1264 (SiCH_3), 1407 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$), 1598 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2913, 2955 (CH_3), 3026, 3056 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$).

Найдено, %: C 36.65; H 6.04; Si 32.70.
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Si}_6\text{O}_8$
вычислено, %: C 36.89; H 6.19; Si 32.35.

Синтез полигокси-(2,8-дивинил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилоксан-2,8-диил)Ja (XII)

В трехгорлую колбу, предварительно заполненную аргоном, помещали 0.55 г (1.0×10^{-3} моля) соединения VI в 0.5 мл сухого эфира. К раствору соединения VI из капельной воронки добавляли раствор 0.51 г (1.0×10^{-3} моля) соединения IX, 0.17 г (2.2×10^{-3} моля) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в 0.5 мл сухого эфира в течение 30 мин при 20°C . Реакционную массу перемешивали 6 ч, затем эфир отгоняли, растворяли в 1.5 мл толуола, отфильтровывали от осадка, промывали многократно водой, толуол отгоняли. Получили 1.1 г продукта, который растворяли в 1.3 мл бензола, и переосаждением из бензольно-метанольного раствора получили 0.90 г (91.8%) полимера XII – бесцветного, не текучего при 20°C с $[\eta] = 0.16$ дL/g, $M_w = 52.8 \times 10^3$, $M_n = 24.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.15$. ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 808, 849 (SiMe_2), 967 (Si-Me), 1034, 1102 (SiOSi), 1266 (Si-Me), 1408 (Si-CH=CH_2), 1600 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2908, 2966 (CH_3), 3030, 3066 (CH=CH_2). Спектр ЯМР ^1H (δ_{H} , м.д.): 0.23 и 0.30, оба *транс*-*транс*, 0.24 и 0.29, *транс*-*цик*-сочетание (4 с, 24H, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$), 5.99–6.11 (м, 6H, $\text{CH}_2=\text{CHSi}$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.):

$-21.16_{\text{транс-цик}} \text{, } -21.21_{\text{транс-транс}}$ (оба с, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$),
 $-81.94_{\text{цик-транс}} \text{, } -81.95_{\text{транс-транс}} \text{, } -81.96_{\text{транс-цик}}$ (3с, $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$).

Найдено, %: C 31.58; H 6.58; Si 34.74.
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{Si}_6$
вычислено, %: C 31.68; H 6.64; Si 35.05.

Синтез полигокси-(2,4,6,8,10,12-гексаметил-4,6,10,12-тетравинилциклогексасилоксан-2,8-диила)а (XIII)

В четырехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, дозатором, обратным холодильником и двумя кранами (предварительно вакуумировали и заполняли сухим аргоном, затем нагревали при 100°C в вакууме 20 мин и снова заполняли аргоном), помещали 0.312 г (5.8×10^{-4} моля) соединения VII в 0.8 мл абсолютного диэтилового эфира. При перемешивании в токе аргона порциями добавляли 0.289 г (5.8×10^{-4} моля) соединения X в течение 3 мин, 0.095 г (1.2×10^{-3} моля) пиридина в 0.4 мл абсолютного диэтилового эфира. После введения реагентов смесь перемешивали 3 ч и продолжали перемешивание при $50-55^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь растворяли в 1 мл бензола, осадок $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ отфильтровывали, бензольный раствор промывали водой и высушивали Na_2SO_4 . К бензольному раствору добавляли 2 мл сухого CH_3OH , выпавший белый осадок промывали CH_3OH . Полимер высушивали при 1 мм рт. ст. до постоянной массы; получили 0.44 г (78.3%) полимера XIII с $[\eta] = 0.07$ дL/g, $M_w = 13.2 \times 10^3$, $M_n = 6.3 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.09$, температура изотропизации $T_i = 190^{\circ}\text{C}$. В спектре ЯМР ^1H ($\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$) присутствовали сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.28 (уш. с, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$), 0.33 (уш. с, 6H, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$), 5.85–6.20 (м, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.): $-35.20 \dots -35.80$ (м, $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})\text{Si}$), $-66.90 \dots -67.70$ (м, $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 791 (CH_3), 1085 (SiO), 1266 (SiCH_3), 1413 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$), 1594 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2913, 2970 (CH_3), 3023, 3055 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$).

Найдено, %: C 35.40; H 6.35; Si 35.70.
Для $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Si}_6\text{O}_7$
вычислено, %: C 35.11; H 6.31; Si 35.19.

Синтез полигокси-(4,6,10,12-тетраметил-2,4,6,8,10,12-гексавинилциклогексасилоксан-2,8-диила)а (XIV)

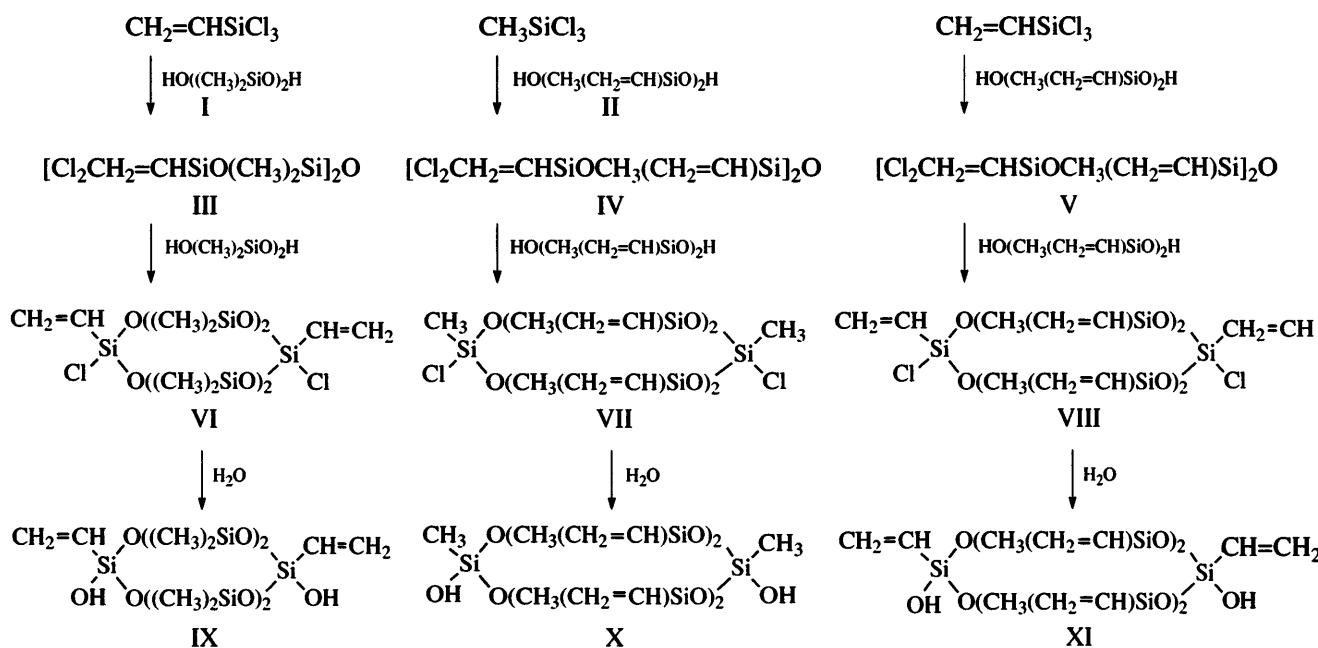
Полимер получали по методике, аналогичной синтезу XII. В колбу помещали 0.59 г (9.8×10^{-4} моля) соединения VIII в 0.5 мл абсолютного эфира, добавляли 0.52 г (1.0×10^{-3} моля) соединения XI и 0.16 г (2.0×10^{-3} моля) пиридина в 0.4 мл абсолютного диэтилового эфира в течение 10 мин. Реакционную смесь перемешивали 10 ч при $65-67^{\circ}\text{C}$. В реакционную смесь добавляли 2.0 мл бензола, отфильтровывали от осадка, промывали водой, высушивали Na_2SO_4 . При добавлении 4 мл абсолютного метилового спирта выпадал белый осадок, который промывали 3 мл метилового спирта. После вакуумирования при $50^{\circ}\text{C}/1$ мм рт. ст. до постоянной массы получили 0.79 г (75.9%) полимера XIV с $[\eta] = 0.11$ дL/g, $M_w = 25.5 \times 10^3$, $T_i = 150^{\circ}\text{C}$, температурой течения $T_{\text{тек}} > 200^{\circ}\text{C}$.

В спектре ЯМР ^1H C_6D_6 присутствовали сигналы (δ_{H} , м.д.) 0.44–0.57 (м, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$), 5.98–6.37 (м, 18H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si} , м.д.): $-31.95 \dots -32.19$ (м, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$), $-77.95 \dots -78.24$ (м, $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 742, 781 (CH_3), 1040–1082 (SiOSi), 1260 (SiCH_3), 1407 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$), 1598 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2913, 2957 (CH_3), 3018, 3056 ($\text{SiCH}_2=\text{CH}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и молекулярная структура полимеров

Реакциями ступенчатой конденсации винилтрихлорсилана с 1,3-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном синтезирован 2,8-дихлорметил(винил)циклогексасилоксан (VI) по ранее опубликованной методике [11]. Конденсацией метилтрихлорсилана или винилтрихлорсилана с 1,3-дигидрокси-1,3-метил-1,3-дивинилдисилоксаном получены 2,8-дихлоргексаметил(тетравинил)- и 2,8-дихлортетраметил(гексавинил)циклогексасилоксаны (VII, VIII).



Соединения VI–VIII идентифицированы на основании данных ЯМР ^1H , ЯМР ^{29}Si , ИК-спектроскопии и масс-спектров. В спектрах ЯМР ^1H соединений VI–VIII наблюдается мультиплетность сигналов для протонов алкильных заместителей в сильном поле. В спектре соединения VI присутствуют дублеты при 0.14, 0.21 для *цис*-изомера и при 0.16, 0.19 м.д. для *транс*-изомера, относящиеся к двум метильным группам в фрагменте $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. В отличие от соединения VI в спектре ЯМР ^1H соединения VII присутствуют две группы сигналов от протонов метильных групп в фрагментах $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ и $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{SiO}$ при 0.21–0.29 и 0.42–0.46 м.д. соответственно. Ранее одним из авторов было обнаружено, что в спектрах

ЯМР ^1H в области 0.42–0.43 м.д. для дихлорметилциклотетра(пента-, гекса-)силоксанов имеется два синглета для *транс*- и *цис*-изомеров [12]. В спектре ЯМР ^1H соединения VII в области 0.42–0.46 м.д. наблюдается четыре основных группы сигналов в виде дублетов, которые, по-видимому, следует отнести к восьми изомерам (рис. 1). Таким образом, из двенадцати возможных пространственных изомеров соединения VII образуется восемь основных изомеров с приблизительно равным соотношением *цис*-, *транс*-изомеров относительно связи Si–Cl. Около 10% суммарно содержится еще в смеси двух изомеров. В спектре ЯМР ^1H соединения VIII для протонов метильных групп в фрагменте $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ в области

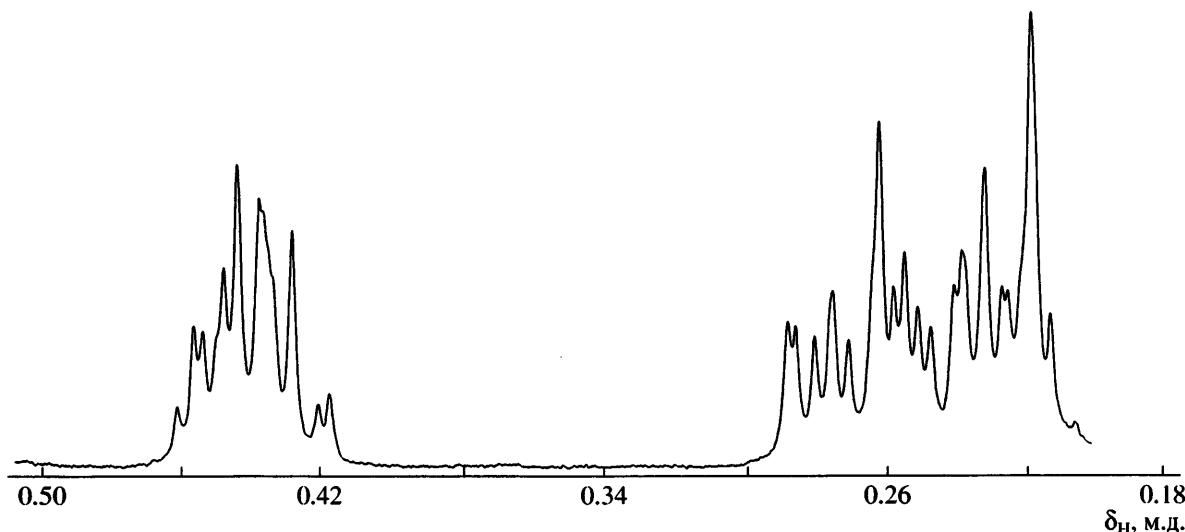


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H соединения VII.

0.20–0.29 м.д. присутствует мультиплет, и выполнить отнесение сигналов метильных протонов сложно. Кроме того, в соединениях VI–VIII наблюдается мультиплет для протонов винильных групп в области $\delta_H = 5.97\text{--}6.15$ м.д. от фрагментов $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})\text{SiO}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ в циклогексасилоксане.

В спектре ЯМР ^{29}Si для соединения VI характерны два сигнала при $\delta_{\text{Si}} = 18.41, -18.49$ м.д. для *транс*-, *цик*-изомеров от групп $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ и $-60.72, -60.78$ м.д. для *транс*-, *цик*-изомеров от групп $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})\text{SiO}$. В отличие от соединения VI в спектре ЯМР ^{29}Si соединений VII, VIII присутствует мультиплет для групп $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ при $-32.36\text{--}-33.22$ м.д., уширенный синглет при $-60.72\text{--}-60.78$ м.д. для групп $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})\text{SiO}$ и мультиплет при $-45.28\text{--}-45.60$ м.д. для группировок $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{SiO}$.

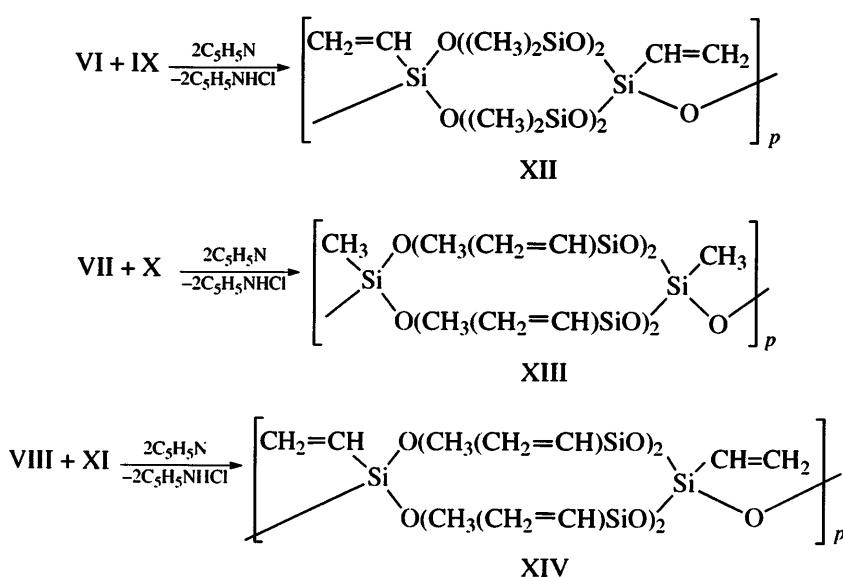
При гидролизе 2,8-дихлорметил(винил)циклогексасилоксанов получены соответствующие дигидроксипроизводные (соединения IX–XI) представляющие смесь *цик*--, *транс*-изомеров. Из смеси *цик*--, *транс*-изомеров соединения IX выделен *транс*-изомер. Соединения IX–XI идентифицированы на основании данных ЯМР ^1H , ЯМР ^{29}Si , ИК-спектров и элементного анализа.

В спектре ЯМР ^1H соединения X в области 0.25–0.31 и 0.34–0.39 м.д. наблюдаются мультиплеты для метильных протонов группировок $\text{CH}_3(\text{OH})\text{SiO}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ соответственно. В области 5.97–6.31 м.д. присутствует мультиплет для винильных протонов и уширенные синглеты при 4.71 и 5.70 м.д. для протона групп OH *цик*--, *транс*-изомеров соответственно. Отнесение химических сдвигов сделано на основании набора инкремен-

тов, соответствующих удаленности и ориентации заместителей относительно группы CH_3 для синтезированных ранее дигидроксиметилциклотетра(пента, гекса) силоксанов [12]. Найденное соотношение интенсивностей для соединения X H_{OH} : $\text{H}_{\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)} : \text{H}_{\text{CH}_3(\text{OH})} : \text{H}_{(\text{CH}_2\text{CH}_2)} = 1.0 : 6.7 : 3.2 : 6.3$, вычисленное $\text{H}_{\text{OH}} : \text{H}_{\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)} : \text{H}_{\text{CH}_3(\text{OH})} : \text{H}_{(\text{CH}_2\text{CH}_2)} = 1.0 : 6.0 : 3.0 : 6.0$. В спектре ЯМР ^1H соединения XI в области 4.55 и 5.75 м.д. присутствуют уширенные синглеты для протона групп OH *транс*-, *цик*-изомеров соответственно. Найденное соотношение интенсивностей $\text{H}_{\text{CH}_3} : \text{H}_{\text{OH}} = 6.5 : 1.0$, вычисленное $\text{H}_{\text{CH}_3} : \text{H}_{\text{OH}} = 5.5 : 1.0$. Уменьшение интенсивности сигналов для групп OH связано с образованием 3.5.9.11-тетраметил-1.3.5.7.9.11-гексавинилбицикло[5.5.1.]гексасилоксана вследствие трансаннулярного взаимодействия реакционноспособных групп в положениях 2,8.

В спектре ЯМР ^{29}Si для *транс*-изомера соединения IX наблюдаются синглеты при -21.30 и -71.92 м.д. для групп $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ и $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{HO})\text{O}$ соответственно. В отличие от соединения IX, являющегося *транс*-изомером, в спектре ЯМР ^{29}Si соединения XI, представляющего собой смесь пространственных изомеров, имеются мультиплеты при $\delta_{\text{Si}} = -34.50\text{--}-35.20$ м.д. и $-71.30\text{--}-72.10$ м.д. для групп $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ и $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OH})\text{O}$.

Гетерофункциональной поликонденсацией соединений VI–VIII и IX–XI в растворе при $60\text{--}65^\circ\text{C}$ в присутствии акцепторов HCl получены циклические полимеры XII–XIV.



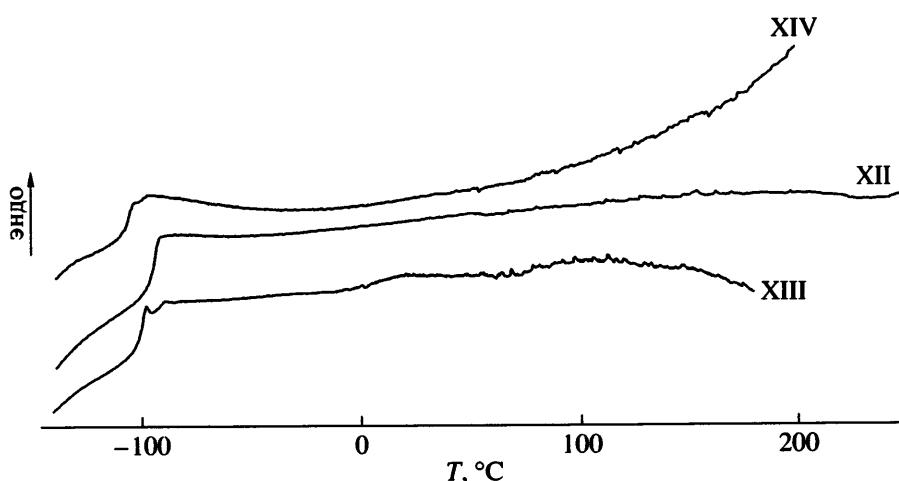


Рис. 2. Кривые ДСК полимеров XII–XIV. Скорость нагревания 20 К/мин.

Синтезированные циклонейные полимеры XII–XIV представляют собой вязкие соединения или белые порошки, растворимые в ароматических углеводородах, HCCl_3 , CCl_4 и не растворимые в спиртах и алканах.

Молекулярная структура полимеров XII–XIV подтверждена методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{29}Si , ИК-спектроскопии. В спектре ЯМР ^1H полимеров XII–XIV присутствуют две группы сигналов в области 0.25–0.30 м.д. (XII, XIII) или 0.44–0.58 м.д. (полимер XIV) и 5.97–6.38 м.д. для протонов метильных и винильных групп соответственно. В спектре ЯМР ^1H полимера XII в области метильных протонов имеется четыре синглета: 0.23, 0.24, 0.28, 0.30 м.д. Поскольку в реакции гетерофункциональной поликонденсации использовали *транс*-изомер соединения IX, в спектре наблюдается увеличение интенсивности двух сигналов при 0.23 и 0.30 м.д., отвечающих за *транс*-*транс*-сочленение звеньев в полимерной цепи. Таким образом, полимер XII является стереорегуляярным с преимущественным сочетанием *транс*-*транс*-последовательностей. В спектре ЯМР ^1H полимера XIII присутствуют два уширенных синглета при 0.28, 0.33 м.д. с соотношением интенсивностей 1 : 2. На основании соотношения интенсивностей протонов метильных групп сигнал в более сильном поле относится к фрагментам $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, а в более слабом – к фрагментам $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$. В зависимости от используемого дейтерорастворителя изменяется положение сигналов при сохранении их интегральных интенсивностей. В отличие от спектров ЯМР ^1H поли-

меров XII, XIII в спектре XIV в области 0.44–0.57 м.д. наблюдается мультиплет. В спектрах ЯМР ^1H полимеров XII–XIV присутствует мультиплет при 5.75–6.08 м.д. для протонов винильных групп.

В спектре ЯМР ^{29}Si XII имеются сигналы при –21.16 м.д. (*транс*-*цик*), –21.21 м.д. (*транс*-*транс*) для групп $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ и –81.95 м.д. (*транс*-*транс*), –81.94 (*цик*-*транс*), –81.97 м.д. (*транс*-*цик*) последовательностей групп $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$. В отличие от спектра ЯМР ^{29}Si полимера XII в спектре ЯМР ^{29}Si полимеров XIII и XIV наблюдаются мультиплеты в двух областях при –35.20...–35.80 (XIII) и –31.95...–32.19 м.д. (XIV) для групп $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$, а также при –66.90...–67.70 м.д. для группировок $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ в полимере XIII и –77.95...–78.24 м.д. для группировок $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$ в полимере XIV.

Фазовое поведение циклонейных полимеров XII–XIV

Сравнительное изучение фазового поведения циклонейных полимеров XII–XIV проводили методами ДСК, поляризационной оптической микроскопии, рентгенофазового анализа. При нагревании полимеров XII–XIV от –100 до +200°C на кривых ДСК наблюдается один переход в области –91.0°C для полимера XII и –101, –104°C для полимеров XIII, XIV соответственно, отвечающие стеклованию. Как видно на рис. 2, кроме перехода в области –91.0 и –101.0°C имеется два широких нечетких эндотермических перехода с максимумом при 74.0°C с энталпией фазового

перехода 1.4 Дж/г для полимера XII и 120.0°C с 0.5 Дж/г для полимера XIII.

Методом поляризационной оптической микроскопии установлено, что при 20°C полимеры XII–XIV находятся в мезоморфном состоянии от –100 до +250°C. Диапазон существования мезоморфного состояния полимеров XII–XIV мало отличается от интервала существования мезоморфного состояния циклолинейного полиметилсилоксана с аналогичным звеном цепи [1].

Результаты дифракционных измерений для полимеров XII–XIV при 20°C приведены на рис. 3. Вид дифрактограмм достаточно типичен для мезоморфных систем. Дифрактограммы могут быть представлены как суперпозиция четырех дифракционных особенностей, обозначенных цифрами 1–4 на рис. 3: узкого дифракционного пика 1 при $2\theta = 9.88^\circ$ – 10.43° , двух уширенных пиков 2 и 3 при $2\theta = 10.48^\circ$ – 10.97° и 21.89° – 22.09° и широкого аморфного гало 4 на 21° – 22° (близкого по форме и положению к аморфному гало, наблюдаемому в дифрактограмме аморфного SiO_2). С увеличением содержания винильных групп в звене полимера в ряду образцов XII–XIV наблюдается ряд изменений дифракционной картины. Во-первых, пик 1 смещается в сторону меньших углов рассеяния, что соответствует большим межплоскостным расстояниям (таблица). Во-вторых, существенно повышается относительная интенсивность пиков 2 и 3. На основе анализа наших собственных и литературных данных [3] узкий дифракционный пик 1 может быть надежно отнесен к проявлению межцепочечного упорядочения в 1D мезоморфной упаковке макромолекул. Найденное для полимера XII межплоскостное расстояние ($d = 8.48 \text{ \AA}$) находится в интервале характерных значений для родственных циклолинейных гомополимеров и сополимеров с циклогексасилоксановым звеном полимерной цепи [1, 3]. Рост

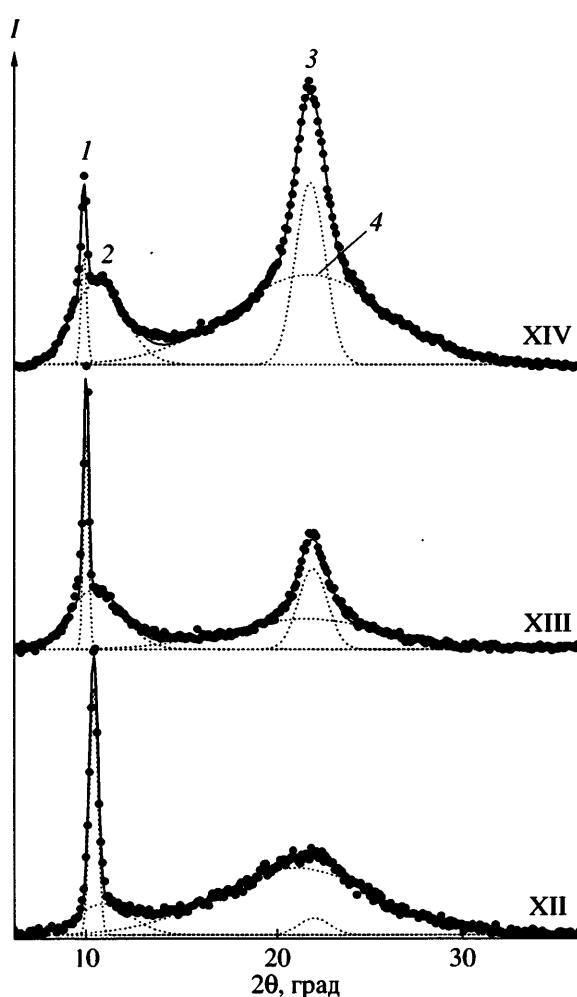


Рис. 3. Дифрактограммы полимеров XII–XIV при 20°C.

межплоскостного расстояния при переходе к XIII и далее к XIV до $d = 8.95 \text{ \AA}$ связан с увеличением стерического объема боковых заместителей вследствие увеличения содержания винильных групп в звене полимера. Размер области когерентного рассеяния, соответствующий этому межцепочечному упорядочению, оцененный по

Параметры пиков 1–4 в дифрактограммах циклолинейных полимеров XII–XIV

Поли- мер	2θ , град	$d, \text{\AA}$	$\Delta\theta$, град	$I_{\text{отн}}^{\Sigma},$ %	2θ , град	$d, \text{\AA}$	$\Delta\theta$, град	$I_{\text{отн}}^{\Sigma},$ %	2θ , град	$d, \text{\AA}$	$\Delta\theta$, град	$I_{\text{отн}}^{\Sigma},$ %	2θ , град	$d, \text{\AA}$	$\Delta\theta$, град	$I_{\text{отн}}^{\Sigma},$ %
	пик 1				пик 2				пик 3				пик 4			
XII	10.43	8.48	0.51	17	10.97	8.07	3.36	11	22.09	4.02	2.0	4	21.08	4.21	9.9	68
XIII	10.02	8.83	0.31	13	10.48	8.44	3.31	27	22.02	4.04	1.89	21	21.64	4.11	9.63	38
XIV	9.88	8.95	0.36	4	10.61	8.34	3.32	18	21.89	4.06	1.94	24	21.79	4.08	9.79	55

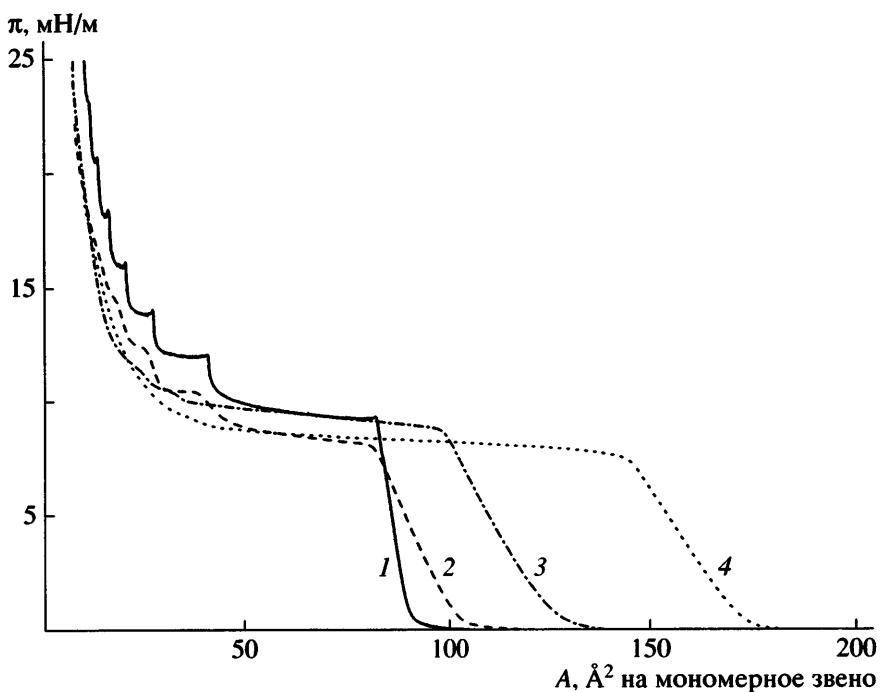


Рис. 4. Изотермы поверхностного давления на поверхности водной субфазы при 22°C для полимеров XV (1), XII (2), XIII (3) и XIV (4).

уширению дифракционного пика, составляет более 250 \AA .

Причины резкого возрастания относительной интенсивности пиков 2 и 3 (для образца XIV пик 3 становится доминирующим) не до конца понятны. Судя по значениям межплоскостных расстояний (таблица), эти пики могут относиться к одной системе дифракционных плоскостей с межплоскостным расстоянием $\sim 8.1 \text{ \AA}$, отвечая первому и второму порядку отражений. Можно предполагать, что возникновение и повышение интенсивности этих дифракционных пиков указывает на появление упорядоченности в направлении, перпендикулярном упаковке полимерных цепочек, т.е. на образование слоев. Отклонение положения пика 2 от ожидаемого ($d_3/2$) и большая полуширина пика 2 по сравнению с пиком 3 связаны с невысокой степенью упорядоченности в этом направлении. Оценка области когерентного рассеяния по полуширине рефлекса 3 составляет $\sim 50 \text{ \AA}$. Возможно, возникновению этой вторичной упорядоченности способствует увеличение доли винильных групп, которые могут участвовать в слабых межмолекулярных взаимодействиях за счет перекрывания π -систем соседних полимерных цепочек, которые однако существенно сильнее ван-

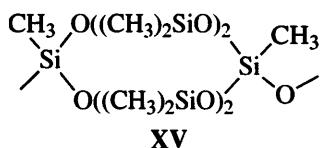
дер-ваальсовых связей, образуемых метильными группами.

Кроме того, относительный рост пиков 2 и 3 можно рассматривать как параллельное уменьшение интенсивности узкого рефлекса 1. Это уменьшение может быть вызвано конформационной неоднородностью главной метил(винил)циклогексасилоксановой цепи из-за существования в ней 10–12 геометрических изомеров замещения.

Такие различия на дифрактограммах могут быть связаны и с изменением типа упаковки полимерных цепей, а именно, с переходом от упаковки слоевого типа к колончатой.

Ранее сообщалось, что циклонейные полимеры последнего типа проявляют характерные особенности поведения в виде ленгмюровских пленок на межфазной границе вода–воздух, а также появлением зависимости между типом упаковки, интервалом мезоморфного состояния и образованием полислоев [4]. В связи с этим изучено поведение циклонейных полимеров XII–XIV на межфазной границе вода–воздух. На рис. 4 представлены π – A -изотермы полимеров XII–XIV при комнатной температуре на поверхности водной

субфазы. Для сравнения приведена изотерма поли[окси-(2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксан-2,8-диил]а.



Как видно все полимеры растекаются на поверхности воды с образованием монослоя. Изотермы поверхностного давления полимеров XII и XIII (рис. 4, кривые 2 и 3) имеют ступенчатый характер, что связано с последовательным образованием полислоев при боковом сжатии монослоя (подобно полимеру XV). Отношение площадей начала плато к площади плотного монослоя соответствует увеличению толщины слоя с каждой новой ступенью на один моносвой. Однако с повышением содержания винильных групп в мономерном звене уменьшается число наблюдаемых полислоев, при этом значения поверхностного давления первого плато, отвечающего переходу от монослоя к бислою, для указанных полимеров близки. В отличие от изотерм поверхностного давления полимеров XII и XIII, на π - A -изотерме полимера XIV (рис. 4, кривая 4) образование полислоев не наблюдается. Этот экспериментальный факт, а также значительное увеличение площади плотного монослоя у образца XIV по сравнению с другими полимерами являются дополнительным подтверждением различия в типах упаковки циклолинейных полимеров в зависимости от содержания винильных групп в звене, присутствия их только в фрагментах $RSiO_{1.5}$ и R_2SiO или при одновременном введении их во все фрагменты звена. Дальнейшие детальные рентгеноструктурные исследования ориентированных образцов полимеров позволяют дать более однозначную интерпретацию типа упаковок циклолинейных полимеров XII–XIV в блоке.

Синтезированные циклолинейные полиметилсилоксаны с реакционноспособными винильными группами предполагается использовать в качестве матриц для получения гребнеобразных

ЖК-полимеров, и в зависимости от типа упаковки полимеров в мезоморфном состоянии (структуры звена циклосилоксана, количества мезогенных групп) можно ожидать разных типов упаковок и интервала существования ЖК-состояния этих полимеров.

Авторы выражают благодарность С.Н. Чвалуну и Ю.Л. Словохотову за полезные советы, сделанные при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
2. Makarova N.N., Godovsky Yu.K. // Progr. Polym. Sci. 1999. V. 22. P. 1001.
3. 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.
4. Белоусов С.И., Бузин С.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1687.
5. Зауттер Э., Белоусов С.И., Пеххольд В., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.
6. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1722.
7. Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами / Под ред. Макардл К. М.: Мир, 1992. С. 143.
8. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А., Шибаева В.П. М.: Химия, 1988. Гл. 6. С. 190.
9. Harris G.J. // J. Chem. Soc. 1961. V. 12. P. 5978.
10. Patnode W., Wilcock D.F. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 358.
11. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Власова Т.В., Петровский П.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 7. С. 932.
12. Лаврухин Б.Д., Макарова Н.Н., Жданов А.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1986. № 3. С. 559.

Self-Organizing Cyclolinear Methylcyclohexasiloxane Polymers Carrying Reactive Vinyl Groups

**N. N. Makarova^a, Ya. V. Zubavichus^a, P. V. Petrovskii^a, A. I. Buzin^b,
A. V. Kaznacheev^a, and T. V. Vlasova^a**

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

^b *Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia
e-mail: nmakar@ineos.ac.ru*

Abstract—Atactic cyclolinear organosilicon polymers containing vinyl substituents in $\text{RSiO}_{1.5}$ or R_2SiO or both moieties have been synthesized through the heterofunctional polycondensation of *trans,cis*-2,8-dihydroxymethylvinyl)cyclohexasiloxanes with 2,8-dichloromethyl(vinyl)cyclohexasiloxanes. The structure of the polymers has been studied by ^1H and ^{29}Si NMR and IR spectroscopy, molecular mass measurements, and elemental analysis. The phase behavior of these copolymers in the block has been examined by DSC, X-ray diffraction, and polarization optical microscopy. It was shown that the copolymer can exist in the mesomorphic state in the temperature range from -100 to $+200^\circ\text{C}$. The X-ray data indicate changes in the interlayer spacing and the type of packing of cyclolinear poly(methylvinylsiloxanes) with an increase in the content of vinyl substituents in the repeating units of the polymer. The ability of cyclolinear poly(methylvinylsiloxanes) to spread over the water–air interface and to form mono- and multilayers has been investigated. As the content of vinyl substituents in the polymer unit is increased to two or four, the ability of polymers to form multilayers is preserved. The incorporation of vinyl substituents into $\text{RSiO}_{1.5}$ or R_2SiO moieties of polymer units is accompanied by the formation of monolayers.