

УДК 541.64:539.2

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОРЯДОК И МЕЗОФАЗЫ ПОЛИ(ДИ-*n*-АЛКИЛ)СИЛИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. Х. Фрэй\*, М. Меллер\*, Д. Ольфин\*\*

\*Университет, Твенте, Отделение химической технологии

П.О. бокс 217, NL-7500 AE Энсхеде, Нидерланды

\*\*Университет, Фрайбург, Институт макромолекулярной химии

D-7800, ул. Штефана Майера 31, Фрайбург, Германия

Введением малых количеств фрагментов с короткими линейными или разветвленными боковыми группами получены новые статистические поли(ди-*n*-алкил)силиленовые сополимеры, а именно сополимеры поли(ди-*n*-гексил)силилена и поли(ди-*n*-пентил)силилена и проведен их сравнительный анализ с соответствующими гомополимерами. Кристаллическая структура этих материалов и фазовые переходы типа кристалл–мезофаза охарактеризованы посредством дифференциальной сканирующей калориметрии, температурной УФ-спектроскопии и методом  $^{29}\text{Si}$ -MAS твердотельного ядерного магнитного резонанса. В случае поли(ди-*n*-алкил)силилена при введении малых количеств линейных заместителей сохраняется полностью *транс*-конформация цепей, тогда как введение разветвленных инородных групп вызывает существенные структурные изменения. Более рыхлая упаковка макромолекул поли(ди-*n*-пентил)силилена, обладающих спиральной конформацией, позволяет беспрепятственно разместить разветвленные инородные группы без искажения упорядоченной структуры кристаллических фаз. Увеличение содержания разветвленных инородных групп из-за пониженной подвижности макромолекул ведет к исчезновению мезофазных переходов. Варьируя состав поли(ди-*n*-алкил)силиленовых сополимеров можно целенаправленно изменять оптические свойства материала.

### ВВЕДЕНИЕ

Наличие кремниевого скелета в макромолекулах полисилиленов (полисиланов) обуславливает специфические оптические и электронные свойства подобных полимеров [1]. В научной литературе непрерывно дискутируется возможность использования этих материалов в таких областях, как микролитография [2], электрофотография [3], формирование изображения на дисплее [4], хранение информации [5] и нелинейная оптика [6], основанного на свойстве  $\sigma$ -делокализации электронов вдоль кремниевого остова цепи. Линейные полисилилены с молекулярными массами  $M > 10^6$  получены связыванием дихлорсилановых мономеров в щелочной (натриевой) эмульсии [7].

Поли(ди-*n*-алкил)силилены с симметричными заместителями претерпевают фазовый переход кристалл–мезофаза с образованием конформационно нерегулярной мезофазы [8 - 10]. Это приводит к специфическим особенностям твердого состояния подобных материалов: при мезоморфном переходе [10] наблюдается ярко выраженный термоультрафиолетовый- и пьезохроизм. Более того, подвижность носителей заряда также уменьшается на ~1 порядок [11] в момент фазового превращения.

Аналогичное конформационное разупорядочение было также обнаружено для симметрично замещенных полисилоксанов с боковыми це-

пями, варьирующими от *n*-этильных [12, 13] до *n*-гексильных [14] боковых групп, а также для симметрично замещенных полифосфазенов [15, 16]. Все эти высокомолекулярные соединения могут быть классифицированы как полимеры с нежесткими (полисилилены) или даже гибкими (полисилоксаны) цепями. Характеристическое отношение  $C_{\infty}$  (определенное в большинстве случаев на образцах с широким ММ9) для ПДГС, например, равно 20 [37]. Гексатическая мезофаза была названа кондис-кристаллом (*condis-crystal*) [17] или колонноподобным жидким кристаллом (*columnar liquid crystal*) [18]. Кристаллический трехмерный дальний порядок частично утрачивается в мезоморфном состоянии. Конформационно разупорядоченные, но распрямленные макромолекулы образуют двумерную кристаллическую решетку без дальнодействующей позиционной корреляции, т.е. цепи упаковываются как пачка столбцов (или колонн). Существование таких недискотических мезофаз не обязательно связано с амфи菲尔ностью, как это утверждается в недавно вышедшем обзоре [19]. Хотя все еще существуют противоречивые точки зрения на природу и происхождение подобных мезоморфных структур, феноменологическое определение новой мезофазы как столбчатого жидкого кристалла согласуется с описанием и классификацией других жидких кристаллов.

Поли(ди-*n*-алкил)силиленовые сополимеры и соответствующие несимметрично замещенные гомополимеры лишь недавно стали объектами пристального внимания [20 - 25], когда были обнаружены необычные фотофизические ("tailoring") и зарядотранспортные свойства [34], определяемые почти неуловимой вариацией типа и содержания боковых цепей. Это определило практический интерес возможного применения подобных полимерных систем, как отмечалось выше. В настоящей работе мы суммируем результаты исследования твердотельных свойств полисилиленовых гомо- и сополимеров методами ДСК,  $^{29}\text{Si}$ -MAS твердотельного ЯМР и температурной твердотельной УФ-спектроскопии с целью изучения зависимости кристаллической и мезофазной структур от введения малых количеств линейных и разветвленных боковых цепей в поли(ди-*n*-гексил)силилене (**ПДГС**) и поли(ди-*n*-пентил)силилене (**ПДПС**).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Мономеры

Диалкилдихлорсиланы синтезировали посредством либо реакции Григнара, либо гидросилиляцией, согласно методам [20 - 25]. Все дихлорсилановые мономеры дистиллировали дважды перед использованием.

### Полимеризация

Двойная дистилляция толуола и изооктана проведена сначала в  $\text{CaH}_2$ , затем в  $\text{Na}/\text{бензофеноле}$ . Все реакции проводили при азотной атмосфере. Использовали модифицированную реакцию связывания (типа реакции Вуртца), позволяющую получать мономодальный полимер с относительно узким ММР и выходом продукта около 35 - 40%. Натриевую эмульсию готовили смешением толуола и изооктана в соотношении 4 : 1 при энергичном перемешивании. Поддерживаемая температура составляла  $107 \pm 3^\circ\text{C}$ . Смесь ди(*n*-гексил)дихлорсилана (или ди-*n*-пентилдихлорсилана) и сомономера впрыскивали в реактор в стехиометрическом соотношении  $\text{Na} : \text{мономер} = 2 : 1$ . Вязкая, темно-красного цвета суспензия образовывалась спустя 10 мин. Общее время реакции 4 ч. После этого проводили охлаждение до комнатной температуры резким охлаждением в этаноле с последующим слиянием в изопропанол. Твердый голубой осадок фильтровали и промывали несколько раз водой с целью удаления  $\text{NaCl}$ . Белый полимер вторично высаждали в системе ТГФ-метанол, высушивали и охарактеризовали гравиметрически. Для поли(ди- $\gamma$ -этокси-пропилсилилена) (**ПДЭПС**) эту процедуру несколько модифицировали [25]. Для измерений методами ДСК и ЯМР использовали дважды переосажденные полимеры.

### Гель-проникающая хроматография

ГПХ-анализ проводили с использованием  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  и  $500 \text{ \AA}$  колонок. ММ калибровали по стандартам полистирола, представляющего собой фракции полимера с узким ММР.

### Дифференциальная сканирующая калориметрия

ДСК анализ осуществляли на установке "Rheo-kin-Elmer DSC-7" со скоростью сканирования 3 град/мин. Прибор был откалиброван с помощью высокочистых образцов индия и циклогексана. Вес навески обычно выбирали между 3 и 5 мг. Энталпии переходов определяли интегрированием пиков с ошибкой, не превышающей 5%. В предположении равновесного характера процессов энтропии переходов рассчитывали по формуле  $\Delta H = T\Delta S$ .

### Ядерный магнитный резонанс

Спектры твердотельного  $^{29}\text{Si}$  ЯМР высокого разрешения получали на установке "Bruker CXP-300" (59,63 МГц). Использовали двойную MAS-метку ("Bruker"), модифицированную для температурных экспериментов. Высокомощная развязка и вращение образца под магическим углом позволяли добиться сгущения линий. Скорости вращения варьировали в интервале 1900 - 3000 Гц.  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  химические смещения контролировали TMS.  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектры растворов получали на Bruker-спектрометре (300 МГц) с использованием в качестве растворителей  $\text{CDCl}_3$  или бензина.

### Ультрафиолетовые спектры

Пленки толщиной 0,2 мкм высаждали методом вращения (spincasting) на кварцевых стеклах из раствора толуола (1 - 2%), кратковременно нагревали до  $115^\circ\text{C}$  с целью выпаривания остатков растворителя. Подобная методика позволяла получать совершенно прозрачные пленки высокого оптического качества в отличие от обычно высажденных, при котором возникают трудности с воспроизведимостью получения образцов (мутные пленки [32]). УФ-спектры получали с использованием спектрометра "Kontron UVIKON 930". Термоприставка "Mettler FP-5" позволяла контролировать температуру в диапазоне  $-20 \dots +100^\circ\text{C}$  с точностью  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

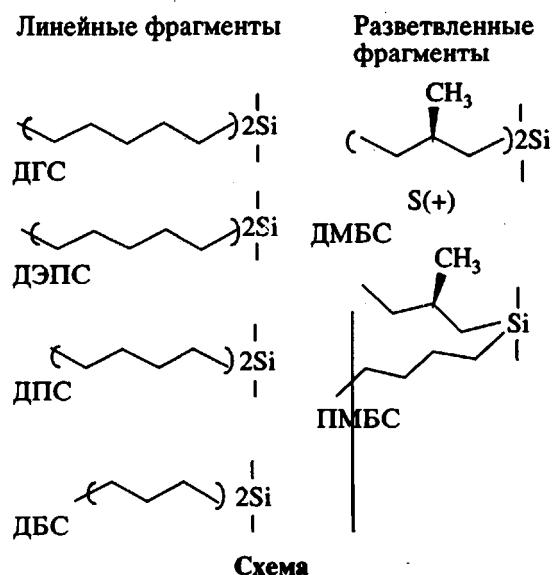
Кристаллические структуры гомополимеров, которые являлись основой данного исследования, хорошо известны из литературных данных. Поли(ди-*n*-бутил)силилен (**ПДБС**) и ПДПС – кристаллизующиеся полимеры, обладающие спиральной конформацией 7/3, дающей интенсивную УФ-линию поглощения при 318 нм ( $\epsilon = 9000$ ) для кристаллических пленок, которая уширивается выше температуры фазового перехода при

70°C [10]. ПДГС, однако, имеет длинноволновую полосу поглощения при 372 нм при комнатной температуре, отвечающую планарной *транс*-конформации цепей в кристаллической фазе, которая трансформируется при нагревании выше 42°C в типичную полосу поглощения мезофазы – 316 нм [28].

#### *Варьирование структуры ПДГС с планарной *транс*-конформацией цепей*

Пять различных сополимеров ПДГС рассматриваются в данной работе: ПДГС : ПДПС = 90 : 10 [20] – сополимер, в котором 10% *n*-гексильных боковых групп замещены на *n*-пентильные боковые цепи; ПДГС : ПДБС = 90 : 10 содержит 10% *n*-бутильных боковых групп, соответственно; ПДЭПС [25]; ПДГС : ПДЭПС = 90 : 10 [25], содержит 10% этоксипропильных боковых групп; ПДГС : ПДМБС = 96 : 4, где 4% *n*-гексильных боковых цепей замещены на разветвленные (*S*)-2-метилбутилгруппы. Подобные составы выбраны в том предположении, что различные сомономеры могут выступать в качестве дефектов разной природы, нарушающих регулярную *транс*-конформацию цепей ПДГС. ПДЭПС может рассматриваться как производный ПДГС, в котором четвертая метиленовая группа в боковой цепи замещена на атом кислорода. Схема показывает химическое строение ионородных боковых заместителей в сополимерах.

При сравнении свойств сополимеров существенным обстоятельством является идентичность или по крайней мере близость их ММ, а также состав сомономеров и их последовательности в со-



Схема

полимерной цепи. Подробный обзор физических характеристик полисилиленов, рассматриваемых в данной работе, можно найти в литературе [20, 24 - 26]. В табл. 1 приведены ММ объектов исследования, полученные методом ГПХ. Все сополимеры имели мономодальное ММР, а их статистическое строение установлено методом ЯМР высокого разрешения [20]. Случайного характера распределения звеньев в цепи сополимера следовало ожидать из-за близости строения боковых групп. Существенно более низкий выход продукта реакции для  $\gamma$ -этоксипропилзамещенных материалов может быть связан с иным

Таблица 1. Выходы реакции и молекулярно-массовые характеристики сополимеров на основе ПДГС

Полисилилен	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w / M_n$
ПДГС	35	540	2.8
ПДГС : ПДПС = 90 : 10	31	510	2.1
ПДГС : ПДБС = 90 : 10	28	520	1.6
ПДГС : ПДМБС = 96 : 4	24	460	2.4
ПДЭПС	9	640	2.9
ПДГС : ПДЭПС = 90 : 10	7	820	3.0

Таблица 2. Характеристики фазовых переходов и положения максимумов УФ-поглощения

Полимер	$T_c$ , °C	$\Delta H$ , кДж/моль	$\lambda_{max}$ , нм (плёнка)
ПДГС	42 [8]	14.9	373
ГДГС : ПДПС = 90 : 10	34	12.8	367
ПДГС : ПДБС = 90 : 10	30	11.5	365
ПДГС : ПДМБС = 96 : 4	10 - 35	5.7	362**
ПДЭПС	25	10.0	362
ПДГС : ПДЭПС = 90 : 10	45/35* [25]	13.7	373

\* Обе фазы существуют, неполная упорядоченность.

\*\* Плечо при 35°C.

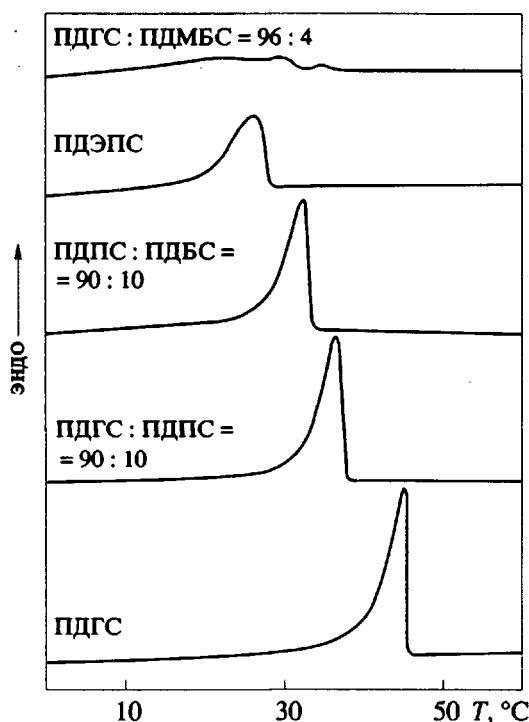


Рис. 1. ДСК-термограммы сополимеров на основе ПДГС (данные для ПДГС : ПДЭПС = 90 : 10).

методом синтеза, применяемым в этих случаях [25].

Температурное поведение всех сополимеров было охарактеризовано калориметрически. Для всех исследованных материалов были обнаружены твердотельные переходы, характеристики которых приведены в табл. 2. Здесь же представлены положения максимумов УФ-поглощения, наблюдавшихся для низкотемпературной кристаллической фазы тонких пленок. УФ-свойства более подробно обсуждаются ниже.

Как можно видеть из данных ДСК, представленных на рис. 1, фазовые переходы сополимеров с линейными боковыми группами, как правило, шире, чем для гомополимера ПДГС. Существенно ниже истинной температуры превращения наблюдается процесс постепенного разупорядочения, о протекании которого свидетельствует наличие низкотемпературных "хвостов" на кривых ДСК. Тот же температурный гистерезис, что и для ПДГС (10 - 15°C) [29], наблюдается при охлаждении сополимеров. Все материалы сильно двулучепреломляют в скрещенных поляризаторах как ниже, так и выше температуры фазового перехода.

Очевидно, что во всех случаях кристаллические фазы существуют при относительно низких температурах, тогда как мезофаза формируется при более высоких. Наличие неоднородностей строения цепи (сомномерные боковые группы) приводит к понижению температур фазовых переходов и их энталпии. За исключением сопо-

лимера ПДГС : ПДМБС = 96 : 4, температура перехода уменьшается на 10 - 15°C, энталпия - на 10 - 25% по сравнению с ПДГС. При охлаждении из состояния мезофазы сополимера ПДГС : ПДМБС = 96 : 4 наблюдается единственный переход в кристаллическую фазу при 5°C. Однако при последующем нагревании был обнаружен очень широкий эндозефект (состоящий из нескольких максимумов) в интервале температур, растянутом от 5 до 35°C.

Для ПДГС процесс изотропизации протекает в температурном ряду практически одновременно с процессом химического разложения вещества выше 300°C [29]. При наличии повышенной подвижности фрагментов цепей ПДГС благодаря замещению боковых *n*-гексильных группировок на более короткие группы можно было ожидать, что сополимеры будут изотропизоваться при значительно более низких температурах, чем точка деструкции. Все сополимеры были проверены под скрещенными поляризаторами с целью определения точки изотропизации. Только один ПДЭПС плавился при 220°C с пренебрежимо малым эффектом термического разложения [25]. Для других полисилиленовых сополимеров изотропизация всегда сопровождалась деструкцией (т.е. образованием газообразных продуктов).

Поглощение УФ-лучей поли(*ди-n*-алкил)силиленами существенно зависит от конформации макромолекулы полимера [1]. УФ-максимумы поглощения (табл. 2 и рис. 2) свидетельствуют о том, что цепи сополимеров в кристаллическом состоянии остаются такими же, как и в случае гомополимеров, т.е. обладают полностью *транс*-планарной конформацией. Этот факт находится в полном соответствии с нашими более ранними наблюдениями для серии сополимеров, состоящих из ди(*n*-гексил)силиленовых и ди(*n*-пентил)силиленовых групп [20], в которых даже до 20% *n*-пентильных единиц, могут быть введены в ПДГС без нарушения *транс*-конформации цепей в упорядоченных кристаллах. Кроме того, УФ-спектры всех сополимеров указывают на возможность целенаправленного воздействия на поглощение УФ-лучей полисилиленами посредством сополимеризации. На рис. 2 показана температурная зависимость УФ-поглощения для трех сополимеров. Термохроизм, характерный для ПДГС : ПДПС = 90 : 10, ПДГС : ПДБС = 90 : 10 и ПДЭС, а также для других сополимеров соответствует по температурной шкале фазовым переходам, наблюдавшимся на ДСК. Все три сомномерные единицы, встроенные в цепь поли(*ди-n*-гексил)силилена, приводят к голубому смещению  $\lambda_{max}$  порядка 5 - 10 нм. В целом *транс*-конформация цепей сохраняется, что подтверждается также и данными твердотельного  $^{29}Si$ -ЯМР, которые будут обсуждаться ниже. Поскольку резкая изобesticкая (isosbestic) точка отсутствует, фазовые переходы не полностью когерентны. Однако это

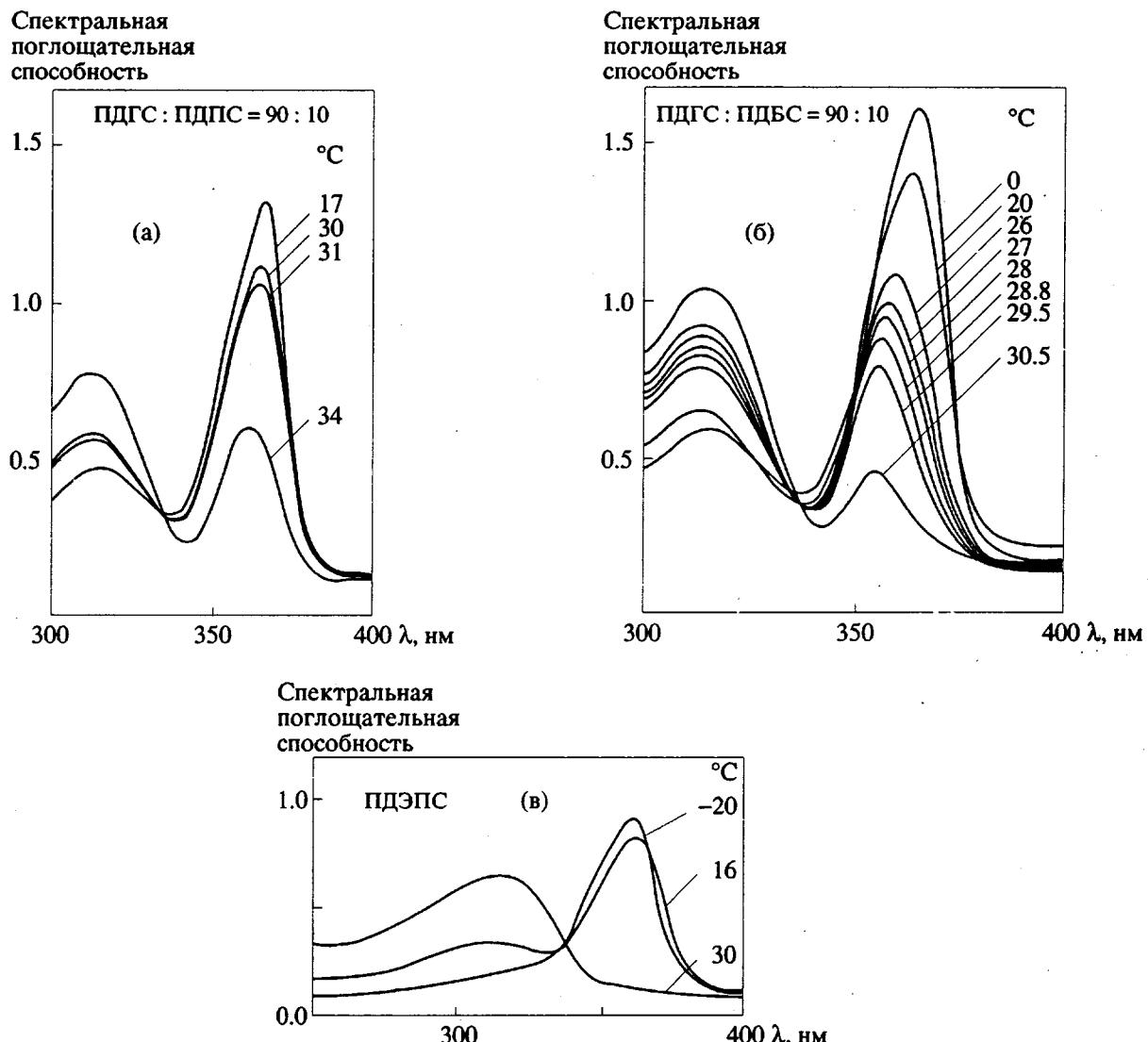


Рис. 2. УФ-спектры поглощения для ПДГС : ПДПС = 90 : 10 (а), ПДГС : ПДБС = 90 : 10 (б) и ПДЭПС (в), полученные при различных температурах.

обстоятельство не является неожиданным для полимеров со статистическим распределением сегментального состава и длин цепей. Интересно отметить, что УФ-термохроизм сополимера ПДГС : ПДБС = 90 : 10 разбивается на две стадии. Сначала наблюдается постепенно нарашиваемое красное смещение  $\lambda_{max}$  от 365 до 355 нм, предшествующее переходу в более разупорядоченную по сравнению с кристаллом мезофазу. Этот эффект может быть объяснен либо наличием распределения сегментов по составу, либо существованием второй кристаллической модификации, приводящей к постепенному смещению  $\lambda_{max}$  перед достижением полного конформационного беспорядка.

Уменьшение  $\lambda_{max}$  кристаллической фазы с ростом разницы в длинах боковых групп, т.е. при сравнении таких сополимеров, как ПДГС : ПДПС = 90 : 10 с ПДГС : ПДБС = 90 : 10, может

быть связано с возрастающей вероятностью возникновения гоши-кинков в упорядоченных цепях с транс-конформацией, когда нарушается регулярная парафиноподобная упаковка боковых цепей.

Структура и динамика кремниевого остова макромолекулы в твердой фазе могут быть исследованы температурным твердотельным  $^{29}\text{Si}$ -MAS-ЯМР [10]. Времена спин-решеточной релаксации для ядер кремния в кристаллической фазе и мезоморфном состоянии существенно различны. Таким образом, конформационно разупорядоченная мезофаза может быть независимо зафиксирована по спектрам ЯМР в отсутствие кросс-поляризации (CP). На CP-MAS-спектрах кремниевых ядер в кристаллической фазе наблюдаются изотропные химические смещения. Были проведены измерения как ниже, так и выше температуры перехода с целью выявления структурных причин для

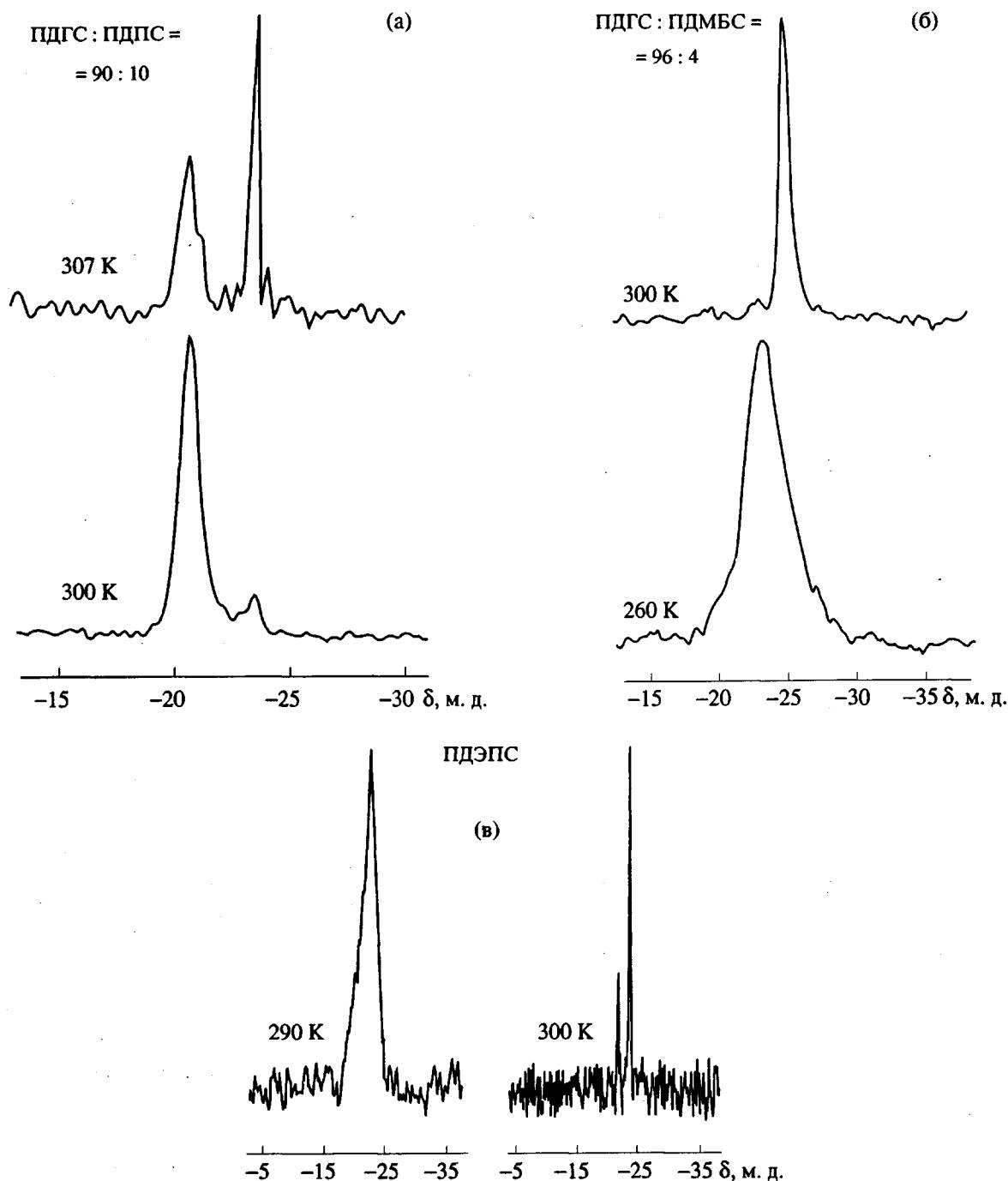


Рис. 3. Спектры  $^{29}\text{Si}$ -MAS твердотельного ЯМР для кристаллического и мезофазного состояний: а –  $\text{ПДГС : ПДПС} = 90 : 10$ ; б –  $\text{ПДГС : ПДМБС} = 96 : 4$ ; в –  $\text{ПДЭПС}$ . В тех случаях, где особо не оговорено, спектры получены с кросс-поляризацией (СР).

температурного поведения сополимеров их спектров, а также с целью подтверждения предварительных заключений, сделанных выше. Химическое смещение и ширина линий на СР-MAS-спектрах характеризуют изменения в конформации остова цепи и в упаковке боковых групп. Однако следует помнить, что твердотельный метод ЯМР пригоден для изучения локального порядка и подвижности максимум десяти Si-Si-связей.

На рис. 3а - 3в приведены для сравнения спектры  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР для  $\text{ПДГС : ПДПС} = 90 : 10$ ,  $\text{ПДГС : ПДМБС} = 96 : 4$  и  $\text{ПДЭПС}$ . Транс-конформациям ПДГС соответствуют кремниевые химические смещения  $-20.4$  м. д. при комнатной температуре [1]. Химические смещения сополимеров в кристаллической фазе (КФ) составляют для  $\text{ПДГС : ПДПС} = 90 : 10$ :  $20.4$  м. д. ( $290$  К); для  $\text{ПДГС : ПДБС} = 90 : 10$ :  $-21$  м. д. ( $270$  К); для

Таблица 3. Мезоморфные переходы ПДПС сополимеров

Сополимер	$T$ , °C	$\Delta H$ , кДж/моль
ПДПС	73	2.0 [6]
ПДПС : ПДМБС 95 : 5	72	1.7
90 : 10	73	1.2
85 : 15	60	0.5
80 : 20	64	0.4
70 : 30	-	-
50 : 50	-	-
<b>Несимметричные хиальные сополимеры</b>		
ПДПС : ПМБПС 98 : 2	63	1.9
95 : 5	69	1.7
92 : 8	69	1.0
84 : 16	59	0.8
70 : 30	79	0.3

ПДГС : ПДБС = 96 : 4; -20.5 ... -24 м. д. (широкий сигнал); для ПДЭПС: -20 ... -23 м. д., максимум локализован при -22.7 м. д. (широкий сигнал); для ПДГС : ПДЭПС = 90 : 10: -20.9 м. д.

Сравнивая данные  $^{29}\text{Si}$ -MAS твердотельного ЯМР для сополимеров с соответствующими результатами для ПДГС, можно заметить некоторые очевидные различия (рис. 3). Если в случае ПДГС никаких сигналов без кросс-поляризации обнаружить не удается на 20 К ниже фазового перехода (т.е. подвижная фракция отсутствует), то для всех сополимеров узкий сигнал мезофазы удается зафиксировать существенно ниже истинной точки фазового превращения. Этот факт указывает на существование некой доли материала, находящегося в мезоморфном состоянии.

Постепенное разупорядочение и укорачивание  $\sigma$ -сопряженных хромоформ ниже реальной температуры превращения является наиболее вероятной причиной постепенного смещения  $\lambda_{max}$  в сополимере с 10%  $n$ -бутильных групп, описанном выше. Этот эффект особенно ярко выражен в случае сополимера ПДГС : ПДМБС = 96 : 4 (рис. 3б), где мезоморфная фаза сохраняется ниже температуры перехода, демонстрируя сильное изменение структуры, вызванное наличием разветвленных боковых групп.

Для ПДЭПС зафиксированы некоторые изменения конформации. Однако в целом *транс*-конформация сохраняется, как это можно видеть из анализа значений  $\lambda_{max}$  и УФ-данных. В мезоморфном состоянии все сополимеры показывают один и тот же узкий сигнал между -24.5 и -25.2 м. д. ПДЭПС обладает самым узким сигналом при -24 м. д.

В заключение можно констатировать, что результаты, полученные методом твердотельного ЯМР, хорошо коррелируют со спектроскопичес-

кими и калориметрическими данными, обсуждаемыми ранее. Нами установлено, что наличие разветвленных боковых групп препятствует образованию упорядоченных кристаллитов с цепями, обладающими *транс*-конформацией, и вызывает гораздо более выраженное снижение энталпии перехода, несмотря на относительно низкую концентрацию инородных звеньев. Это также приводит к значительному уменьшению температуры перехода, уширению температурной области превращения и смещению положения УФ-максимума в сторону меньших длин волн, в то время как полоса поглощения мезофазы УФ-спектра продолжает сохраняться при низких температурах, указывая на существование разупорядоченных областей. Линейные боковые фрагменты не обладают столь сильным воздействием на фазовое поведение. Можно сравнить этот эффект с ситуацией, присущей гребнеобразным полимерам, в которых малые количества разветвленных боковых групп вызывают полное разрушение упорядочения боковых цепей [27]. Введение малых количеств сомономеров с линейными боковыми группами в ПДГС позволяет модифицировать материал, существенно изменяя его оптические свойства и фазовое поведение.

#### Варьирование структуры ПДПС, обладающего спиральной конформацией цепей

Сомономеры с линейными боковыми группами. Вторая часть данного исследования касается обсуждения структуры сополимеров, являющихся производными ПДПС. В отличие от ПДГС ПДПС имеет лишь относительно слабый эндотермический пик при 70°C, тепловой эффект которого  $\Delta H = 2.0$  кДж/моль. Столь низкое значение энталпии соответствует процессу разупорядочения цепей со спиральной 7/3 конформацией (т.е. обладающих более рыхлой упаковкой, чем кристаллы ПДГС), характерной для макромолекул полимера при низких температурах. Вообще говоря, спиральные структуры более индифферентны к введению "структурных примесей" [33] в цепь полимера по сравнению с *транс*-конформационными системами.

Во второй части работы так же, как и в первой, будут обсуждаться две серии сополимеров, являющихся производными ПДПС: два сополимера с линейными боковыми группами на одну метиленовую группу длиннее или короче соответственно, чем  $n$ -пентильный заместитель: ПДГС : ПДПС = 50 : 50, поли(ди- $n$ -гексил/ди- $n$ -пентил)силилен и ПДБС : ПДПС = 50 : 50, поли(ди- $n$ -бутил/ди- $n$ -пентил)силилен, а также сополимеры, полученные из ПДПС замещением 50% боковых групп на разветвленные группировки. Статистическая микроструктура и мономодальное ММР этих сополимеров – характеристики, необходимые для сравнительного анализа, описаны в литературе [33].

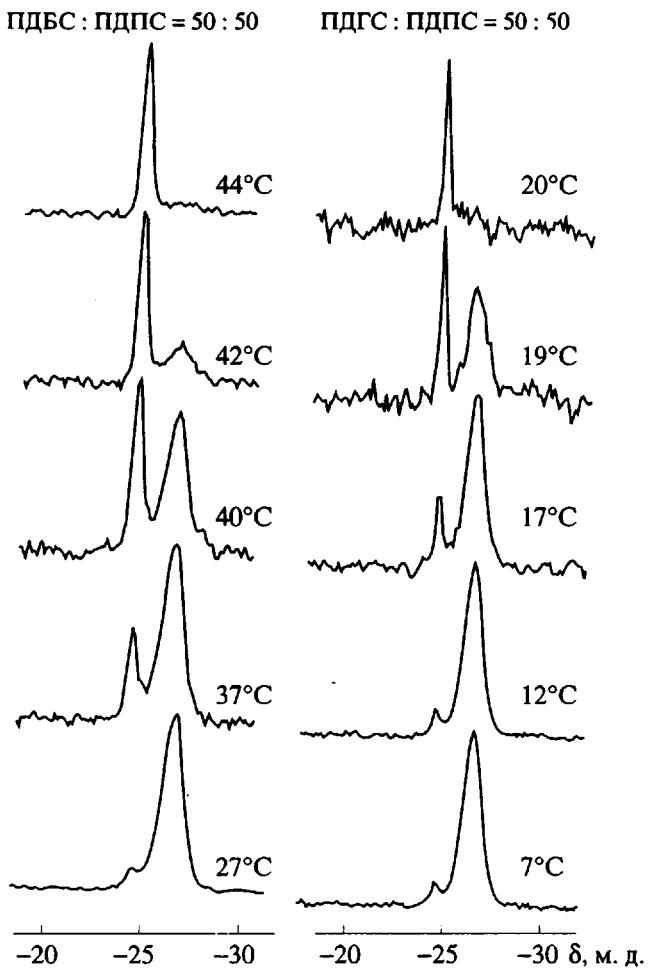


Рис. 4. Спектры  $^{29}\text{Si}$ -MAS твердотельного ЯМР сополимеров на основе ПДПС : ПДБС : ПДПС = = 50 : 50; ПДГС : ПДПС = 50 : 50, полученные при различных температурах.

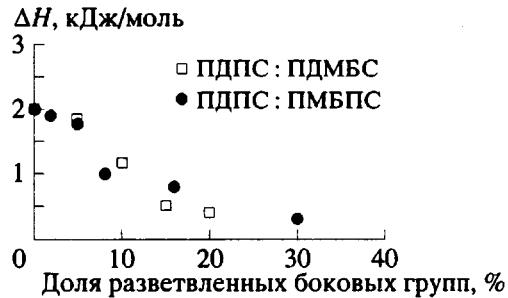


Рис. 5. Диаграмма зависимости энталпии перехода  $\Delta H$  от состава ПДПС-сополимеров с разветвленными 2-метилбутилгруппами.

Основываясь на данных ДСК (энталпии переходов), УФ-спектров (максимумы поглощения) и твердотельного  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР, ранее нами было установлено, что макромолекулы сополимера ПДГС : : ПДПС = 50 : 50 кристаллизуются с образованием 7/3 спиральной конформации и при нагревании претерпевает фазовое превращение в кон-

формационно разупорядоченную мезофазу при 18°C [20]. Параллельно другие авторы также исследовали сополимер того же состава, правда, с несколько иной микроструктурой (из-за иных условий синтеза). Они подтвердили наши ЯМР-данные [30], однако рентгеноструктурные эксперименты показали, что спиральная конформация цепей сополимера не соответствует 7/3 спирали. По нашему мнению, подобные несоответствия связаны с различной микроструктурой образцов в этих случаях.

На рис. 4 представлены ЯМР-спектры обоих объектов исследования, полученные ниже и выше точки перехода. Для сополимера ПДПС : ПДБС = = 50 : 50 опять-таки предполагается спиральная конформация цепей в кристаллической фазе. Величина химического смещения  $\sigma = -27$  м. д. типична для спиральной структуры в кристаллической фазе. Разупорядочение с переходом в мезофазу имеет место при 40°C с относительно низким тепловым эффектом, близким к энталпии перехода ПДБС и примерно соответствующим ожидаемой величине для 7/3 спирали остава цепи [10]. Хотя данные ЯМР находятся в хорошем согласии с недавним сообщением для того же материала, полученного по иной методике синтеза [30], температура перехода оказалась несколько ниже, чем в нашем случае. И опять это расхождение может быть связано с различной микроструктурой исследованных сополимеров.

УФ-спектры, полученные при комнатной температуре на относительно толстых пленках сополимеров ПДГС : ПДПС = 50 : 50 и ПДБС : ПДПС = = 50 : 50, содержат полосы поглощения между 317 и 320 нм (здесь не показаны), которые также хорошо соответствуют 7/3 спиральной конформации. Переход в мезофазу, о котором свидетельствует обычное уширение линий поглощения, наблюдается при 18 и 43°C соответственно. Термохроизм не столь выражен, как это имело место для ди- $n$ -гексилсиленовых сополимеров. В заключение мы констатируем, что при замещении 50%  $n$ -пентильных боковых групп  $n$ -бутильными заместителями 7/3 спиральная конформация цепей сохраняется.

**Эффект разветвленных боковых групп.** Мы также исследовали влияние разветвленных боковых групп на структуру ПДПС. В этом случае наше внимание было сконцентрировано на вопросе, можно ли регулировать спиральную конформацию цепей в кристалле или, иными словами, может ли быть индуцирована энантоселективная кристаллизация введением хиральных групп, структурно аналогичных  $n$ -пентильным фрагментам. Подробный обзор по хироптическим свойствам пленок хирально замещенных полисилиленовых сополимеров представлен в работе [35]. Здесь хиральные сополимеры обсуждаются лишь в одном аспекте, как введение разветвленных заместителей влияет на кристалли-

ческий порядок и формирование мезофазы. В табл. 3 приведены калориметрические данные для хиральных сополимеров. Очевидно, что температуры переходов остаются относительно постоянными, тогда как энталпии превращений уменьшаются. Для сополимеров, в которых содержится свыше 20% симметричных хиральных групп и 30% несимметричных разветвленных группировок, переход кристалл-мезофаза зафиксировать не удается.

Уменьшение энталпии перехода с уменьшением содержания разветвленных групп иллюстрирует рис. 5. Согласно данным ЯМР (рис. 6) фазовый переход еще имеет место. Однако когда концентрация разветвленных боковых групп превышает 15%, низкотемпературная фаза содержит некоторую долю вещества с повышенной подвижностью, а высокотемпературная фаза все еще содержит часть материала в неразупорядоченном состоянии, характеризуемого длинными временами релаксации. Таким образом, при переходе не просматривается четкого фазового разделения: кристаллическая фаза лишь обладает повышенной дефектностью, а мезоморфное состояние обладает значительным упорядочением, не обладая конформационным беспорядком.

При анализе полученных нами данных возникает вопрос: с чем связано исчезновение мезоморфного состояния в материале – с понижением ли доли упорядоченного материала (низкой кристалличностью), или со снижением сегментальной подвижности цепей из-за наличия громоздких разветвленных боковых групп? В рамках данной работы мы не видим возможности ответить на этот вопрос. Однако дифракционные данные, здесь не приведенные, свидетельствуют о том, что материал с 20- или 30%-ным содержанием симметричных хиральных сополимеров все еще способен кристаллизоваться.

Подводя итоги анализа представленных данных, можно констатировать, что значительное количество разветвленных боковых групп, введенных в цепь сополимера со спиральной конформацией, существенно не оказывается на снижении температур переходов и потере способности материалов к кристаллизации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение различных статистических сополимеров, являющихся производными поли(ди-*n*-гексил)силилена и поли(ди-*n*-пентил)силилена имело целью ответить на вопрос, в какой степени малые количества линейных или разветвленных боковых групп влияют на кристаллическую структуру и формирование мезофазы.

До концентрации 10% линейные сопономерные боковые группировки могут быть введены в цепь ПДГС без каких-либо изменений кристаллизационной способности полимера. Идея целена-

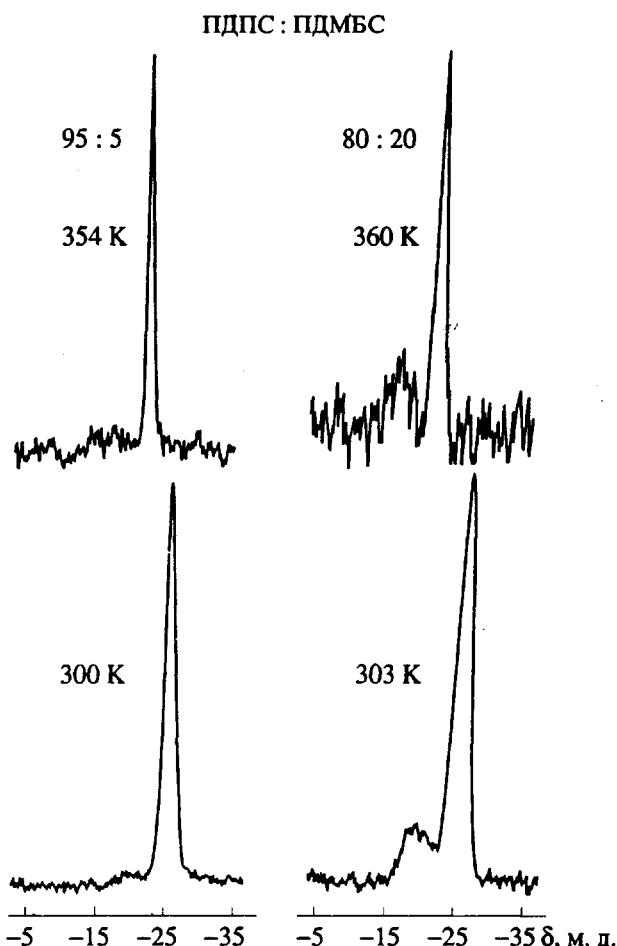


Рис. 6. Спектры  $^{29}\text{Si}$ -MAS твердотельного ЯМР двух сополимеров на основе ПДПС с разветвленными заместителями: а – ПДПС : ПДМБС = 95 : 5; б – ПДПС : ПДМБС = 80 : 20.

правленной сополимеризации, при которой в цепь вводятся фрагменты с линейными боковыми группами, может быть успешно использована для варьирования оптических свойств материала. Введение заместителей с разветвленными боковыми цепями приводит к структурным нарушениям *транс*-конформационного порядка системы. В случае ПДПС увеличение содержания разветвленных боковых групп ведет к исчезновению конформационно разупорядоченной мезофазы, что может быть связано со снижением сегментальной подвижности из-за стерических факторов, вызванных наличием разветвленных заместителей.

Результаты, полученные в этой работе для полисилиленовых сополимеров с малыми добавками структурно различных линейных и разветвленных боковых заместителей, вполне могут иметь универсальный характер. Первые данные по сравнительному анализу поли(ди-*n*-алкил) силоксановых сополимеров свидетельствуют о том, что упорядоченные кристаллы и мезофазы

могут формироваться в сополимерах с аналогичным составом бокового обрамления [38].

Авторы благодарят фирму DSM за финансую поддержку, а также профессора К. Матьевского за полезные обсуждения работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller R.D., Michl J. // J. Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1359.
2. Miller R.D., Macdonald S.A. // J. Imaging Sci. 1987. V. 31. P. 43.
3. Kepler R.G., Zeigler J.M., Harrah L.A., Kurtz S.R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 2818.
4. Kido J., Nagai K., Okamoto Y., Skotheim T. // Chem. Lett. 1991. P. 1267.
5. Kakui M., Yokoyama K., Yokoyama M. // Chem. Lett. 1991. P. 867.
6. Kajzar F., Messier J., Rosilio C. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 3040.
7. Miller R.D., Thompson D., Sooriyakumaran R., Fickes G.N. // Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. P. 813.
8. Miller R.D., Hofer D., Rabolt J., Fickes G.N. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 2172.
9. Schilling F.C., Bovey F.A., Lovinger A.J., Zeigler J.M. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2660.
10. Schilling F.C., Lovinger A.J., Zeigler J.M., Davis D.D., Bovey F.A. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 3055.
11. Frey H., Möller M., de Haas M.P., Zenden N.J.P., Schouten P.G., van der Laan G.P., Warman J.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 89.
12. Godovsky Y.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
13. Kogler G., Loufakis K., Möller M. // Polymer. 1990. V. 31. P. 1539.
14. Out G., Möller M. (статья в стадии подготовки).
15. Schneider N.S., Desper C.R., Beres J.J. // Liquid Crystalline Order in Polymers. Ed. by Blumstein A. New York: Acad. Press, 1978.
16. Kojima M., Magill J.H. // Polymer. 1989. V. 30. P. 579.
17. Wunderlich B., Möller M., Grebowicz J., Baur H. // Adv. Polym. Sci. 1988. P. 87.
18. Weber P., Guillon D., Skoulios A., Miller R.D. // J. Phys. 1989. V. 50. P. 793.
19. Ungar G. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1992. V. 87. P. 53.
20. Frey H., Matyjaszewski K., Möller M., Oelfin D. // Colloid Polym. Sci. 1991. V. 269. P. 442.
21. Schillong F.C., Lovinger A.J., Davis D.D., Bovey F.A., Zeigler J.M. // Macromolecules. 1990. V. 25. P. 2854.
22. Mtnescal R., West R. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4492.
23. Sakamoto K., Yoshida M., Sakurai H. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4494.
24. Frey H., Möller M., Matyjaszewski K. (статья в стадии подготовки).
25. Frey H., Out G., Möller M., Greszta D., Matyjaszewski K. // Macromolecules (in press).
26. Frey H., Möller M., Matyjaszewski K. (статья послана в Macromolecules).
27. Platé N.A., Shibaev V.P. Comb-Shaped Polymers and liquid Crystals. New York; London: Plenum Press, 1986.
28. Rabolt J.F., Hofer D., Miller R.D., Fickes G.N. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 611.
29. Varma-Nair M., Cheng J., Jin Y., Wunderlich B. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 5442.
30. Schilling F.C., Lovinger A.J., Davis D.D., Bovey F.A., Zeigler J.M. // Macromolecules (in press).
31. Frey H., Möller M., Oelfin D., Matyjaszewski K. (статья в стадии подготовки).
32. Kleemann B., West R., Koutschy J.A. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1042.
33. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York; London: Acad. Press, 1973. V. 1.
34. Van der Laan G.P., Frey H., Warman J., de Haas M.P. Неопубликованные данные.
35. Frey H., Möller M., Matyjaszewski K., Lotz B. (статья в стадии подготовки).
36. Miller R.D., Wallraff G.M., Baier M., Thompson D., de Schryver F.C., Declercq D. // Polym. Prepr. V. 32. P. 2.
37. Cotts P.M., Miller R.D., Trefonas III P.T., West R., Fickes G.M. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1046.
38. Out G., Möller M. Неопубликованные данные.

## Crystalline Order and Mesophases of Poly(*di-n*-alkyl)silylene Copolymers

© 1993 г. Holger Frey\*, Martin Möller\*, Dieter Oelfin\*\*

\* Chemical Technology, P.O. Box 217, University of Twente, NL-7500 AE Enschede, The Netherlands

\*\* Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg, Stefan-Meier Str. 31,  
D-7800 Freiburg/Brsrg., Germany

**Abstract** – Various new poly(*di-n*-alkylsilylene) random copolymers derived from poly(*di-n*-hexylsilylene), (PDHS), and poly(*di-n*-pentylsilylene), (PDPS), have been prepared by the incorporation of small fractions of shorter linear or branched side chains and were compared with the corresponding homopolymers. Calorimetry, variable temperature UV spectroscopy, and <sup>29</sup>Si-MAS solid state NMR were employed to characterize the crystalline state and its disordering transitions of the materials. The all-*trans* crystal structure of PDHS was preserved when small amounts of linear substituents were built in, whereas branched units led to strong structural perturbation. The more loosely packed helical structure of PDPS allowed the incorporation of branched units without impeding the formation of ordered crystalline phases. Increasing content of branched units led to the disappearance of disordering transitions due to enhanced immobility of the macromolecules. Absorption properties of poly(*di-n*-alkylsilylene) copolymers could be deliberately varied by the composition.