

УДК 541.6

# МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ

Виноградов Г. А.

Рассмотрены механизмы полимеризации дизамещенных сопряженных диацетиленов при различных способах инициирования, а также факторы, влияющие на кинетику полимеризации, выход полимера, молекулярно-массовое распределение, структуру конечного продукта. На примере наиболее изученных полидиацетиленов обсуждены их различные физические свойства: оптические, в том числе термо- и сольватохромизм, нелинейные оптические свойства, парамагнитные, электрофизические, механические и др. Приведены возможные области практического применения полидиацетиленов.

Библиография — 289 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	135
II. Принципы топохимической полимеризации	136
III. Механизм и кинетика полимеризации диацетиленов	139
IV. Электронная структура полидиацетиленов	148
V. Оптические свойства полидиацетиленов	151
VI. Электронный парамагнитный резонанс в полидиацетиленов	161
VII. Электрофизические свойства полидиацетиленов	163
VIII. Спектроскопия комбинационного рассеяния полидиацетиленов	166
IX. Другие экспериментальные методы изучения полидиацетиленов	167
X. Возможные области применения диацетиленов и полидиацетиленов	168
XI. Моно- и мультислон на основе диацетиленов	169

## I. ВВЕДЕНИЕ

В полимерной химии давно существовал интерес к получению полимерных монокристаллов макроскопических размеров. В настоящее время для полимеров с сопряженными связями эта задача может быть решена, как показано в работе [1], лишь в случае полидиацетиленов — полимеров на основе дизамещенных диацетиленов (ДА) с сопряженными тройными связями, имеющих строение  $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$  (в настоящем обзоре под ДА будем понимать только диацетилены такого строения).

За сравнительно короткое время, прошедшее с момента опубликования Вегнером в 1969 г. первого сообщения на эту тему, удалось синтезировать несколько сотен ДА с заместителями различных типов, во многих случаях полимеризирующих с образованием кристаллов и мультислоев различной морфологии. Полученные материалы обладают рядом интересных свойств, определяющих области их возможного практического применения (например, нелинейными оптическими свойствами, термо- и сольватохромизмом, высокой подвижностью носителей тока, высокой механической прочностью, термостойкостью и др.). Кроме того, исследование ДА, механизма и кинетики их полимеризации, изучение связи электронной и молекулярной структуры со свойствами полимера способствует решению многих общих вопросов химии и физики полисопряженных систем, изучение которых в большинстве известных случаев осложнялось их структурной и молекулярной неоднородностью. В этом смысле полидиацетилены (ПДА) как модельные объекты дают уникальную возможность исследовать общие закономерности полисопряженных систем, так как образец всегда представляет собой совокупность макро-

молекул достаточно большой длины, имеющих одну и ту же конформацию. Некоторые ПДА растворимы, что позволяет изучать их равновесные свойства в условиях, не зависящих от внешних молекулярных напряжений.

В настоящем обзоре в качестве объектов будут рассмотрены лишь те ДА, которые в мономерной фазе дают монокристаллы или моно- или мультислой и полимеризируются далее с сохранением топологического соответствия молекулярных структур мономерной и полимерной фаз. Обзор посвящен в основном вопросам кинетики и механизма полимеризации ДА, связи структуры ПДА с их физическими свойствами (оптическими, механическими, электрофизическими) и их практическому использованию; методы синтеза исходных ДА рассматриваться не будут. В зарубежной литературе имеется ряд обзоров, посвященных различным вопросам синтеза и изучению физических свойств ДА и ПДА [2—12]<sup>1</sup>. В настоящем обзоре отражены последние достижения в области изучения физических свойств ПДА. В тех случаях, когда по поводу некоторых вопросов не существует единой точки зрения, излагаются альтернативные подходы.

## II. ПРИНЦИПЫ ТОПОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Твердофазная полимеризация ДА относится к классу топохимических реакций. По определению Вегнера [2, 11], под топохимической полимеризацией понимается такой бездиффузный переход монокристалла мономера в соответствующий монокристалл полимера, при котором центры масс мономерных единиц сохраняют свое изначальное кристаллографическое положение, и симметрия мономерных единиц в монокристаллах мономера и полимера остается одинаковой. Реакция полимеризации ДА, являющаяся по сути дела реакцией 1,4-*транс*-присоединения, осуществляется за счет специфических поворотов мономерных единиц относительно положений их центров масс, определяется упаковкой мономера в кристаллической решетке и протекает без выделения побочных продуктов (рис. 1). В результате данной стереоспецифической полимеризации образуется стереорегулярный полимер с линейным расположением макромолекул и с малым количеством дефектов; в ряде случаев длина цепи полимера соизмерима с размерами монокристалла.

Твердофазная полимеризация диацетиленов, как показано методом топографии на синхротронном излучении<sup>2</sup>, является истинно топохимической полимеризацией, которая осуществляется в недеформированной решетке монокристалла мономера в отсутствие дефектов, в отличие от других известных твердофазных реакций, которые могут происходить лишь вблизи дефектов, дислокаций и примесей.

Конкретные требования к протеканию топохимической реакции были сформулированы Богмэном [10, 13, 14]. Он предложил несколько критериев, выполнение которых необходимо для осуществления подобных реакций полимеризации.

1. Критерий наименьших перемещений, заключающийся в том, что фактическим путем реакции должен быть путь, на котором реализуются наименьшие среднеквадратичные перемещения атомов. Если эту величину для четырех атомов углерода мономерной единицы ДА при переходе от мономерной к полимерной фазе определить как

$$R = \left\{ \sum_{i=1}^4 [(x_i, y_i) - (x'_i, y'_i)]^2 \right\}^{1/2}$$

<sup>1</sup> Кроме того, за время подготовки настоящей работы к печати были опубликованы еще следующие обзоры: Bloor D. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, v. 93, p. 183; Bloor D. In: Developments in Crystalline Polymers-1./Ed. by D. C. Bassett. London: Applied Sci. Publ., 1982, p. 151.

<sup>2</sup> См. Dudley M., Sherwood J. N., Ando D. J., Bloor D. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, v. 93, p. 223.

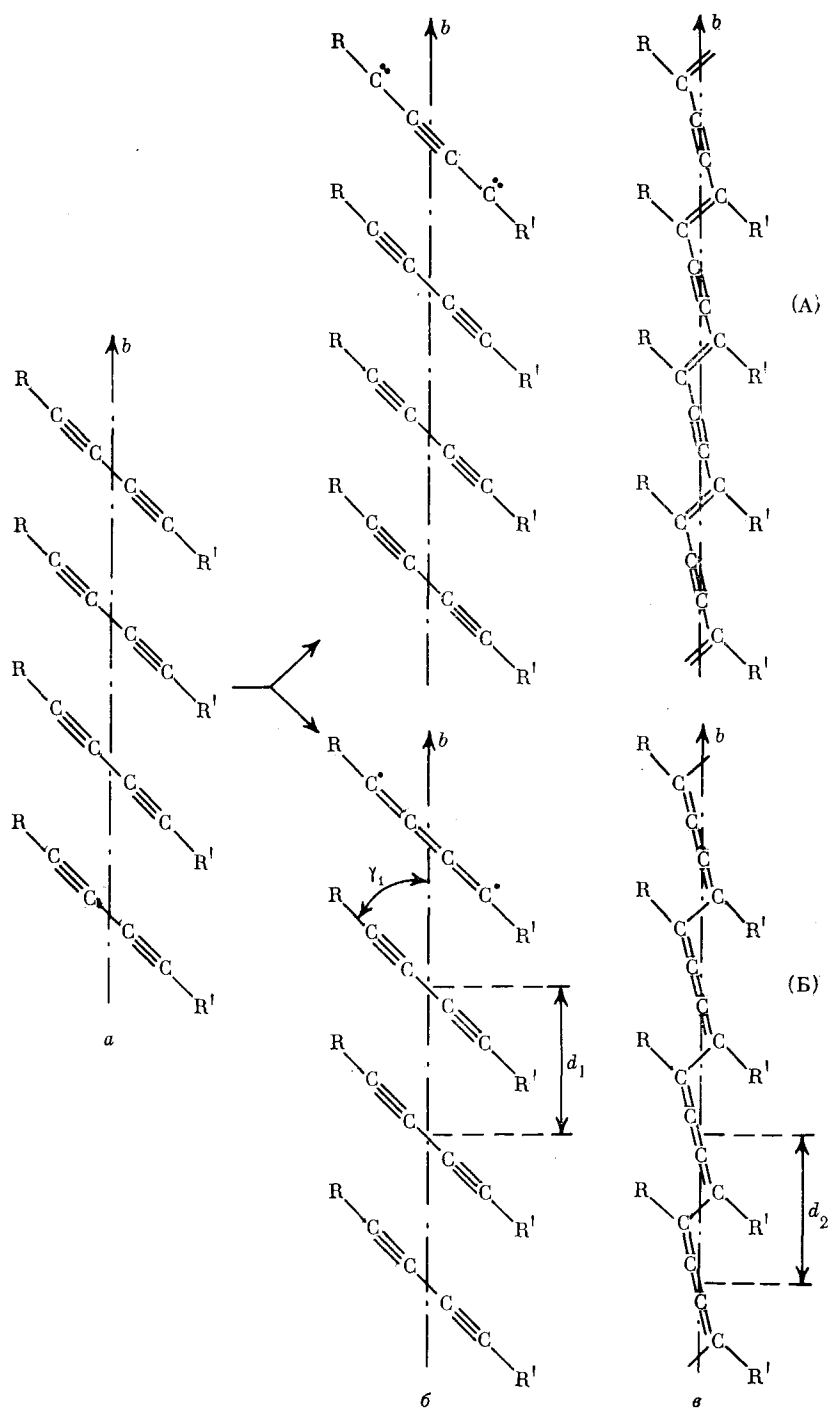


Рис. 1. Схема топохимической полимеризации ДА [2]:  $a$  — расположение мономеров ДА в монокристалле;  $b$  — структура иницирующих частиц при карбеновом (вверху) и радикальном (внизу) иницировании:  $c$  — ПДА может существовать в зависимости от типа иницирования и структурных факторов в ениновой (А) или бутатриеновой (Б) мезомерных формах;  $b$  — ось полимерной цепи

(где  $x_i$ ,  $y_i$  и  $x_i'$ ,  $y_i'$  — координаты атомов в мономерной и полимерной фазах), то, согласно Богмэну, реакционноспособными оказываются лишь те ДА, для которых величина  $R$  при переходе от мономера к полимеру меньше  $\sim 1,08$  Å. Как правило, для реакционноспособных ДА угол  $\gamma_1 \approx 45^\circ$ , а относительная контракция решетки  $(d_1 - d_2)/d_2$  в ходе полиме-

ризации не должна превышать  $\sim 0,1$  (см. рис. 1), хотя из этого эмпирического правила имеются и исключения [2]. На рис. 2 показаны изменения геометрического расположения атомов мономерной единицы TS (см. далее табл. 1) при переходе от мономера к полимеру. Видно, что эти изменения действительно малы и отражают поворот диацетиленовой группы, незначительное смещение и поворот фенильных ядер [2]. Согласно критерию наименьших перемещений, вклад решетки в энергию активации реакции полимеризации монотонно возрастает с увеличением среднеквадратичного смещения атомов, необходимого для протекания реакций.

2. Теоретико-групповой критерий, по которому для того, чтобы путь реакции был единственным, требуется выполнение следующих условий: а) точечная группа симметрии мономера должна являться возможной точечной группой симметрии мономерного звена в полимере и б) пространственная группа симметрии, связывающая реагирующие мономеры, должна являться возможным элементом симметрии между соответствующими мономерными звеньями в полимерной цепи. Другими словами, при переходе от мономера к полимеру степень симметрии (точечной и пространственной) не должна понижаться, т. е. во время реакции должны сохраняться все кристаллографические элементы симметрии мономерной фазы.

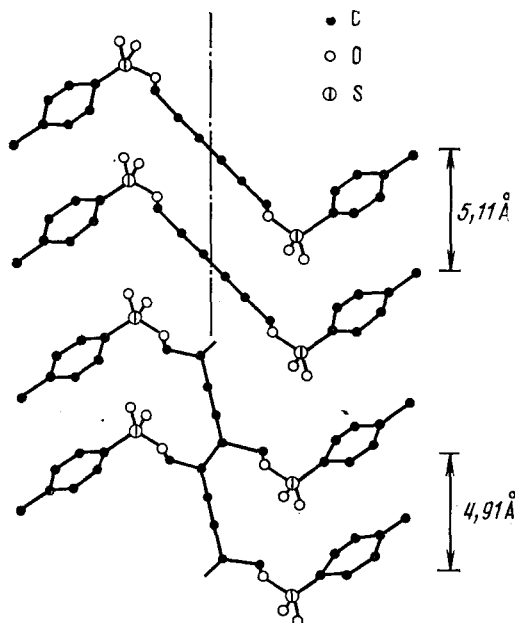


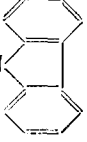
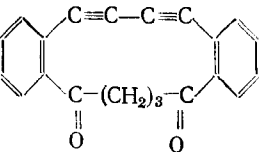
Рис. 2. Проекция кристаллической структуры TS (вверху) и поли-TS (внизу) на плоскость, совпадающую с осевым полимером [2]

3. Критерий единственности фазовых превращений, состоящий в том, что образующийся полимер должен входить в мономерную матрицу в виде твердого раствора при всех степенях конверсии мономера. Согласно последнему требованию, фазы мономера и полимера должны находиться в равновесии при любых степенях превращения мономера [15].

Имеющиеся в литературе сведения о неудачных попытках провести полимеризацию того или иного ДА или сообщения о невозможности достичь 100%-ной конверсии мономера

в ходе полимеризации свидетельствуют о нарушении хотя бы одного из названных критериев. Очевидно, что перечисленные требования налагают весьма жесткие ограничения на размер и взаимодействие заместителей. Роль заместителей в топахимической полимеризации велика и сводится к следующему [16]: заместители контролируют упаковку мономера; стерически влияют на реакционную способность, определяя единственный путь реакции; взаимодействия заместителей контролируют изменение геометрических размеров кристаллической решетки во время полимеризации; «смягчают» механические напряжения, возникающие в ходе полимеризации за счет несоответствия параметров кристаллических решеток мономера и полимера. Частные требования к заместителям в молекуле ДА заключаются в том, что они, как правило, должны обладать либо высоким дипольным моментом, либо способностью к образованию внутри- или межмолекулярных водородных связей [17]. Обязательным условием является наличие в заместителе одной или нескольких метиленовых групп, которые разделяют тройную связь и функциональные группы заместителей и задача которых — обеспечить необ-

Структурные формулы и сокращенные названия  
некоторых наиболее изученных ДА вида  $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$ 

$R=R'$	Сокращенное название*
$-\text{CH}_2\text{OH}$	HD
$-\text{CH}_2\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ , $\text{X}=\text{CH}_3$ $\text{X}=\text{OCH}_3$ $\text{X}=\text{F}$	TS MBS PFBS
$-\text{CH}_2-\text{N}$ 	DCHD
$-\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5$ $-(\text{CH}_2)_4\text{OCONHC}_6\text{H}_5$ $-(\text{CH}_2)_4\text{OCONHC}_2\text{H}_5$ $-(\text{CH}_2)_n\text{OCONHCH}_2\text{COOA}$ : $n=3$ , $\text{A}=\text{C}_2\text{H}_5$ $n=3$ , $\text{A}=\text{C}_4\text{H}_9$ $n=4$ , $\text{A}=\text{C}_2\text{H}_5$ $n=4$ , $\text{A}=\text{C}_4\text{H}_9$	HDU TCDU ETCD $n$ ACMU 3ECMU 3BCMU 4ESMU 4BCMU
	BPG**

\* Для облегчения знакомства с оригинальной литературой сокращенные названия ДА приведены в наиболее распространенной английской транскрипции.

\*\* Циклический мономер.

ходимую гибкость при повороте диацетиленовых групп во время полимеризации при сохранении в то же время необходимого взаимодействия заместителей.

Из нескольких сотен синтезированных в настоящее время ДА лишь несколько десятков оказались способными к топохимической полимеризации. Однако и не из всех этих мономеров удается получить монокристалл полимера большого размера с высокой степенью совершенства. В некоторых случаях реакция ни при каких условиях не доходит до 100%-ной конверсии. Более того, известны ДА, способные существовать в различных кристаллических модификациях, из которых некоторые обладают высокой реакционной способностью, а другие, напротив, не могут быть запolyмеризованы ни при каких условиях [1, 18—21]. Иногда мономер дает при кристаллизации до пяти кристаллических модификаций [15, 22]. Все это говорит о том, что геометрическая упаковка молекул в монокристалле мономера, задающая расстояния между реагирующими центрами, а также направление и величину перемещений атомов для протекания реакции, является одним из решающих факторов, определяющих реакционную способность.

В табл. 1 приведены структурные формулы и сокращенные названия тех полимеризующихся с количественным выходом диацетиленов, для полимеров которых проведено наибольшее количество кинетических и физических исследований.

### III. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЦЕТИЛЕНОВ

При полимеризации большинства ДА наблюдаются следующие закономерности:

1) полимеризация инициируется термически, с помощью УФ- или рентгеновского облучения, при приложении гидростатического давле-

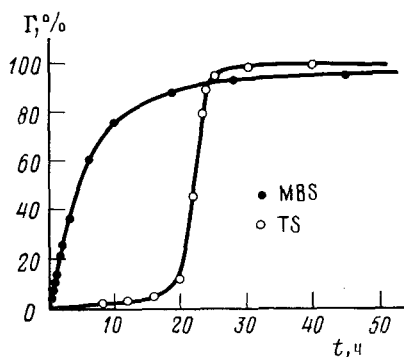


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации TS и MBS при 333 К [19]. По оси абсцисс — время полимеризации, по оси ординат — конверсия мономера

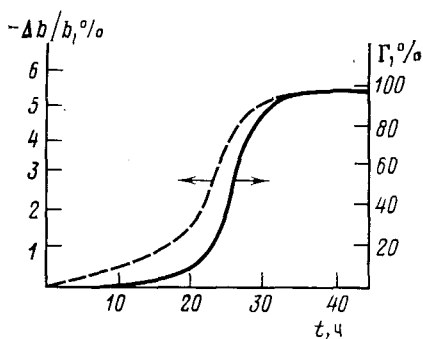


Рис. 4

Рис. 4. Кинетическая кривая полимеризации и относительная линейная контракция монокристалла TS вдоль оси  $b$  в ходе термической полимеризации при 332,2 К [40]

ний, а также под действием активных газов, например галогенов, двуокиси азота, озона и других;

2) по типу кинетических кривых можно выделить автокаталитическую (TS) и асимптотическую (MBS) полимеризации<sup>3</sup> (рис. 3). При автокаталитической полимеризации наблюдается довольно длительный индукционный период (до 60 дней при комнатной температуре для TS), когда конверсия достигает ~10%, после чего наблюдается автокаталитическая стадия, во время которой скорость полимеризации возрастает в несколько сот раз [24—27]; эта стадия обычно завершается с достижением 100%-ной конверсии мономера;

3) диапазон изменения энергии активации при термической полимеризации довольно узок и составляет 80÷105 кДж/моль [25]. Например, энергия активации 94,3 кДж/моль отлично описывает кинетику термической полимеризации TS в диапазоне температур 291÷364 К, где скорость полимеризации отличается в 2400 раз [28];

4) полимеризация, инициированная рентгеновским или УФ-облучением, протекает с энергией активации ~10 кДж/моль;

5) энергия активации термической полимеризации имеет постоянное значение в широком диапазоне конверсий (до 95%) [29];

6) в этом же интервале конверсий реакция имеет первый порядок по мономеру;

7) предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости первого порядка термической полимеризации на автокаталитической стадии равен  $10^{-8} \div 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  [27, 28];

8) способность кристалла мономера к полимеризации определяется его предысторией, в частности условиями кристаллизации [1, 30] и чистотой [25];

9) реакция полимеризации не инициируется радикальными инициаторами. Так, перекись дикумила скорее ингибирует, а не инициирует полимеризацию [31];

10) во многих случаях ДА обнаруживают две и более кристаллические модификации, резко отличающиеся реакционной способностью [15, 22].

Следует отметить, что при полимеризации некоторых ДА могут наблюдаться отклонения от перечисленных выше закономерностей. Так, например, иногда реакция прекращается при конверсии 50÷70% [16, 32—34].

<sup>3</sup> Названия «автокаталитическая» и «асимптотическая» полимеризация используются для краткости в определении двух различных типов кинетических закономерностей по форме их кинетических кривых. На самом деле полимеризация по своей природе не автокаталитическая [23].

Кинетическая схема твердофазной полимеризации ДА была предложена Богмэном [35]. Качественно для автокаталитической полимеризации эта схема выглядит следующим образом. На стадии индукционного периода полимеризации происходит образование олигомерных молекул с длиной цепи в несколько десятков мономерных единиц [28, 36—38]. Из-за того, что при переходе от кристалла мономера к кристаллу полимера обычно происходит уменьшение расстояния между мономерными единицами на  $5 \div 8\%$ , образующиеся олигомерные молекулы и мономерная матрица находятся в напряженном состоянии: связи в олигомерных молекулах растянуты относительно своих равновесных размеров, а в мономерной матрице, напротив, сжаты. Устранение этих напряжений сопровождается быстрой полимеризацией. В этот момент весь кристалл довольно быстро уменьшает свой размер в направлении растущих цепей (ось  $b$  кристаллической решетки) и создаются благоприятные энергетические условия для протекания полимеризации.

Дальнейшее развитие теории топохимической полимеризации ДА получила в работе [39], в которой был учтен ряд появившихся в печати замечаний и поправок. Подтверждением этой теории может служить обнаруженная связь между величиной контракции вдоль оси  $b$  и конверсией мономера (рис. 4) [40]. Аналогичные результаты получены при дилатометрических исследованиях процесса термической полимеризации TS [41]. Методами дилатометрии [40, 41] и рентгеноструктурного анализа [38] установлено, что параметр решетки вдоль направления  $b$  с ростом конверсии меняется непрерывно. Напротив, методом рассеяния нейтронов [42] найдено, что этот параметр изменяется скачком. Поток нейтронов, в отличие от  $\gamma$ -лучей, не инициирует полимеризацию, и в этом смысле метод рассеяния нейтронов более надежен; однако экспериментальные ошибки этого метода больше, чем предыдущих. Во всяком случае, всегда наблюдается корреляция между параметром кристаллической решетки вдоль направления  $b$  и конверсией мономера. Взаимодействие мономерных молекул не сопровождается изменением по ходу полимеризации условий относительно кристаллографических направлений  $a$  и  $c$ . Эти результаты полностью согласуются с теорией [35]. Вообще говоря, небольшое изменение параметров кристаллической решетки при переходе от мономера к полимеру не влияет на осуществимость реакции полимеризации, а определяет лишь ее кинетику и качество конечных полимерных продуктов.

При анализе кинетической схемы полимеризации были сделаны следующие предположения [35]: 1) активные центры образуются со скоростью (в пересчете на концентрацию непрореагировавшего мономера), не зависящей от степени конверсии мономера; 2) скорость дезактивации активных центров не зависит от степени конверсии мономера и гораздо больше скорости конкурирующей реакции инициирования цепей; 3) время жизни активного центра, ведущего полимеризацию, не зависит от конверсии. В этой схеме величинами, зависящими от конверсии, являются энергетические составляющие свободной энергии активации инициирования и роста цепи. Это влияние обусловлено энергетическим напряжением матрицы реакционной смеси, находящейся в твердом состоянии.

Помимо энергии активации определялась также теплота полимеризации различных диацетиленов. В широком диапазоне температур для большинства ДА эта величина равна  $-(120 \div 150)$  кДж/моль [24, 43]. Кроме того, в работе [25] теплота полимеризации была рассчитана с помощью соотношений Дьюара «длина связи — прочность связи» и получены значения  $\Delta H_p = -132$  кДж/моль для структуры (Б) полимерной цепи и  $\Delta H_p = -123$  кДж/моль для структуры (А) (см. рис. 1). Экзотермический тепловой эффект связывают с актом присоединения мономера к реакционноспособному концу полимерной цепи.

Позднее на примере 4ВСМУ было установлено<sup>4</sup>, что теплота полимеризации тех ДА, которые полимеризуются преимущественно лишь под

<sup>4</sup> См. Eckhardt H., Prusik T., Chance R. R. *Macromolecules*, 1983, v. 16, p. 732.

действием облучения светом и  $\gamma$ -лучами, значительно меньше обычных значений и равна  $\sim 100$  кДж/моль ( $\sim 0,95$  эВ). Из-за малой величины теплоты полимеризации 4ВСМУ почти не полимеризуется термически. Малое значение теплоты полимеризации связывают с энергетически неблагоприятным взаимодействием боковых групп в полимере по сравнению с мономером.

При обсуждении механизма термической полимеризации в качестве возможных инициирующих частиц рассматриваются в основном две структуры: бикарбеновая  $\text{RC}\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CR}=\text{RC}-\text{C}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}\text{R}$ , впервые предложенная Вегнером [22], и бирадикальная  $\text{RC}\dot{\text{C}}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}-\text{RC}=\text{C}=\text{C}=\dot{\text{C}}\text{R}$ . С энергетической точки зрения образование бирадикалов выгоднее, чем бикарбенов, и существует большое количество данных, что за акт инициирования ответственен бирадикальный димер [24, 25, 44, 45]. Так, оценки энергий образования бикарбенов и бирадикалов по соотношениям Дьюра дают значения 235 и 85 кДж/моль соответственно [25]. Однако на автокаталитической стадии термической полимеризации обнаружены сигналы ЭПР, принадлежащие бикарбеновой структуре [46—48]. Возможно, что сначала образуется бирадикал, который затем изомеризуется в бикарбен [49].

Сравнительно низкое значение  $\Delta H$ , является косвенным подтверждением бирадикального механизма инициирования [29]. Вообще говоря, процесс инициирования и структура конечного продукта между собой не связаны, так как во время полимеризации, видимо, происходят переходы с нарушением мультиплетности между промежуточными олигомерными молекулами. При этом тип структуры определяется в основном энергетическими факторами, электронной энергией и энергией напряжения кристалла. Практически только заместители определяют порядок чередования связей в полимерной цепи.

Теоретическое рассмотрение процесса мономолекулярного инициирования полимеризации с применением правил Вудворда — Хоффмана [50] позволило установить, что образование мономерной бикарбеновой инициирующей частицы является фотохимически разрешенным, но термически запрещенным процессом, и наоборот, образование бирадикала разрешено термически, но запрещено фотохимически. Если бы при дальнейших превращениях не происходило нарушений мультиплетности, то термическое инициирование приводило бы исключительно к форме (Б) полимеров, а фотохимическое — к форме (А). При рассмотрении инициирования посредством димера выводы относительно разрешенности образования бирадикала и бикарбена при различных типах инициирования будут, по-видимому, противоположными тем, которые установлены для мономера.

Недавно появились работы, авторы которых отмечают, что предложенная в [35] модель полимеризации не всегда позволяет описать некоторые экспериментальные результаты. Например, при изучении термической полимеризации TS под давлением [40, 51] было установлено, что уменьшение продолжительности индукционного периода реакции с ростом давления происходит гораздо быстрее, чем это предсказывается теорией. Далее, при изучении термической полимеризации того же мономера, дейтерированного в различных положениях [52], на стадии индукционного периода полимеризации наблюдали необычно большой обратный изотопный эффект, трудно объяснимый с помощью теории [35]. На автокаталитической стадии наблюдается нормальный изотопный эффект.

Была предложена альтернативная модель термической полимеризации [52], согласно которой в матрице мономера постоянно создаются возбужденные состояния. Предполагается, что миграция энергии возбуждений по решетке является случайным процессом с большим рассеянием [53]. Возбужденные состояния на своем диффузионном пути встречают случайно распределенные, но локализованные дефекты и захватываются ими. Если время жизни возбужденного состояния в такой ловушке достаточно велико, то это состояние может служить инициато-



ром полимеризации цепи. Здесь возможны следующие варианты: а) в матрице из чистого мономера концентрация дефектов мала и, следовательно, скорость инициирования также мала; б) при средней степени конверсии концентрация дефектов большая и, следовательно, образуется много инициаторов цепей, что приводит к возрастанию суммарной скорости полимеризации. Такой подход объясняет изотопный эффект, согласуется с наблюдаемым видом кинетической кривой полимеризации и с ранее сделанным предположением о том, что термическая полимеризация иницируется на дефектах кристалла [49, 54]. Правильность выбора подобного механизма полимеризации подтверждается данными о влиянии предыстории образца, в частности его чистоты, на продолжительность индукционного периода и величину констант скорости полимеризации [29]. Были сделаны также попытки учесть влияние ангармонизма колебаний связей и электрон-фононного взаимодействия при объяснении механизма и кинетики полимеризации [55].

Несмотря на некоторые успехи в понимании механизма и кинетики термической полимеризации, остается ряд нерешенных вопросов. В частности, неясно, каким образом переносится энергия к реакционному центру и захватывается им, непонятен детальный механизм инициирования и природа молекулярного возбуждения при термической полимеризации. Действительно, энергия активации термической полимеризации  $\Delta E_a \approx 1,0$  эВ [49], тогда как энергия низшего известного триплетного состояния в ДА составляет  $\sim 3,1$  эВ [56]. Ситуация даже несколько усложнилась, когда было установлено, что некоторые ДА фотополимеризуются при фотосенсибилизации феназином [57, 58] и цианиновыми красителями [59, 60]. По сравнению с ДА феназин имеет более низкую энергию возбужденного состояния [58] и, следовательно, он должен скорее инициировать, а не инициировать фотополимеризацию ДА.

Не до конца ясно и влияние напряжения кристалла на кинетику полимеризации. При изучении полимеризации двух мономеров, MBS и TS, имеющих очень близкую молекулярную структуру, было установлено, что MBS полимеризуется асимптотически [19, 61], тогда как для полимеризации TS характерно наличие ярко выраженной автокаталитической стадии (см. рис. 3). Результаты оптической спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что за время полимеризации изменения в кристаллической решетке у MBS и TS одинаковы [62], а напряжение кристалла MBS больше, чем TS [61, 63]. Следовательно, при полимеризации MBS автокаталитическая стадия должна быть выражена более ярко, чем у TS. Для этих же мономеров проводили полимеризацию их смешанных кристаллов при различных соотношениях мономеров [64]. С ростом содержания MBS происходит уменьшение индукционного периода. В связи с тем, что кристаллическая структура этих мономеров практически идентична, вряд ли различия в кинетике полимеризации связаны лишь с различием молекулярной упаковки и напряжений этих кристаллов. Аналогичные результаты были получены при изучении полимеризации смешанных кристаллов TS и диацетиленов с  $R=R'=\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$  [20, 65]. Это кажущееся противоречие удается обойти, если предположить, что различия в кинетике полимеризации TS и MBS связаны с большим временем жизни активного центра в MBS и, соответственно, с большим значением предэкспоненциального множителя [63]. Вообще говоря, оба фактора — напряжение кристалла и время жизни активного центра, взаимосвязаны. Так, при полимеризации TS методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено, что кинетические закономерности полимеризации на стадии индукционного периода для монокристаллов различного качества практически неразличимы, тогда как скорости полимеризации на автокаталитической стадии при неизменной энергии активации ( $93,4 \pm \pm 3,8$  кДж/моль) могут отличаться почти на порядок, что связывают с различием предэкспоненциальных множителей за счет различных напряжений монокристаллов [66].

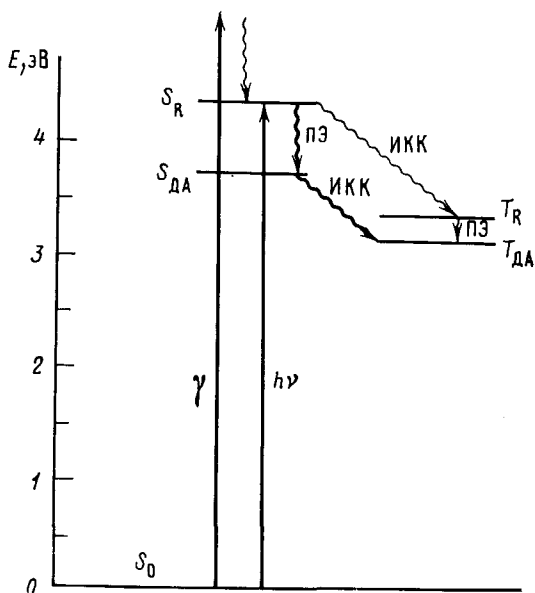
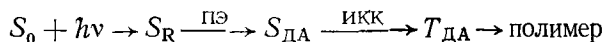


Рис. 5. Диаграмма электронных уровней ДА и заместителя R [49]. Возможные пути переноса энергии обозначены тонкими волнистыми линиями; наиболее вероятный путь обозначен жирной волнистой линией

По-видимому, модель процесса полимеризации, включающая в себя вращения жестких диацетиленовых связей в плоскости остова полимера, не вполне соответствует действительности и способна описать полимеризацию лишь в общих чертах. Возможно, что тонкости топохимической полимеризации диацетиленов могут быть поняты с учетом влияния фоонов малой энергии, а также при рассмотрении реакции, осуществляемой при вращении нежестких диацетиленовых связей с выходом атомов углерода из плоскости остова<sup>5</sup>.

Непонятно также, почему кинетические закономерности подчиняются первому порядку по мономеру до столь высоких значений конверсии.

Особенностью УФ- и радиационной полимеризации является то, что эта полимеризация осуществляется вне зависимости от того, возбуждается ли электронное состояние молекулы ДА или электронное возбуждение первоначально локализовано на заместителе [22, 67]. В работе [49] приведена схема электронных уровней замещенного ДА (рис. 5). Авторы предлагают следующую схему образования активных центров:



где  $S$  и  $T$  — соответствующие спиновые состояния ДА и заместителя (R), ПЭ — перенос энергии, ИКК — интеркомбинационная конверсия. Все значения энергий электронных термов ДА и заместителя, за исключением энергии триплетного состояния ДА, приведены в работе [49]. Исходя из схемы было лишь сделано предположение, что  $T_{\text{ДА}}$  лежит ниже  $T_R$ . Позднее это предположение подтвердилось и было установлено, что  $T_{\text{ДА}} = 3,1 \div 3,2$  эВ [56]. В этой связи интересно отметить, что в случае мономера DCHD реакция полимеризации не инициируется при УФ-облучении [68, 69]. Объяснение, по-видимому, состоит в том, что в случае DCHD низшим энергетическим возбужденным состоянием мономера является триплетное состояние карбазольной группы, т. е. меняется порядок следования уровней  $T_R$  и  $T_{\text{ДА}}$  (рис. 5), и конечной стадией деградации энергии является триплетное состояние карбазола, не способное к инициированию полимеризации. Можно считать, что фотополимеризо-

<sup>5</sup> См. Bloor D. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983, v. 93, p. 183.

ваться будут те ДА, для которых  $T_R > 3,1$  эВ (при соблюдении, конечно, топологического соответствия).

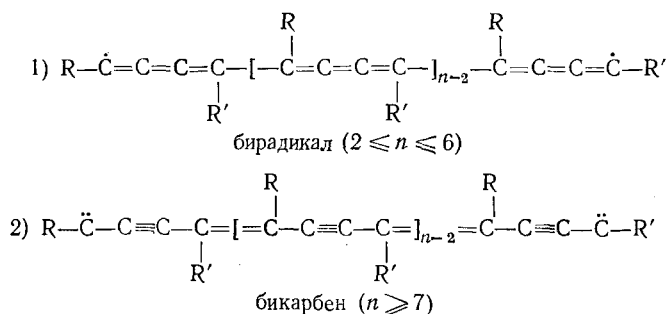
Кинетика УФ- и радиационно-инициированной полимеризации рассмотрена в работе [49]. Для этих типов инициирования, как правило, наблюдаются обе стадии полимеризации: индукционный период и автокаталитическая стадия [49, 70]. В результате изучения низкотемпературной фотополимеризации ДА удалось детально установить механизм инициирования и роста цепи, определить химическую структуру промежуточных олигомерных цепей, а также мультиплетность и взаимные переходы между различными радикальными состояниями растущих концов олигомерных цепей.

Методами ЭПР и оптической спектроскопии поглощения при 4,2 и 77 К в процессе фотонициированной полимеризации были обнаружены бирадикалы [45, 71], симметричные и несимметричные карбены [45, 46, 71—76]. Эти состояния были идентифицированы как промежуточные триплетные состояния. Для димеров и коротких олигомеров взаимодействующие карбены на концах цепей образуют квинтетные [72, 74, 77, 78] и синглетные [74] состояния. Различные типы промежуточных частиц, а также кинетика их образования и гибели рассмотрены в [67].

Процесс инициирования полимеризации и протекания ее начальной стадии лучше всего изучен при низких температурах, когда времена жизни возбужденных инициирующих частиц и активных центров полимеризации достаточно велики, чтобы их возможно было регистрировать экспериментально. При низких температурах ( $T < 200$  К) процесс инициирования является двухквантовым процессом [67, 78], что следует из экспериментально наблюдаемой квадратичной зависимости скорости образования активных центров от интенсивности облучающего света. Первый поглощенный квант ( $\lambda \leq 310$  нм) переводит мономер в электронно-возбужденное состояние, которое за счет интеркомбинационной конверсии переходит в мономерный бирадикал [78]. Поглощение второго кванта приводит к переходу находящейся рядом молекулы мономера в колебательно-возбужденное состояние за счет внутренней конверсии. Объединение этих молекул в бирадикальный димер, способный дальше вести цепь, и является актом инициирования полимеризации. Дальнейшие фотопревращения, состоящие в наращивании полимерной цепи на одну мономерную единицу при поглощении каждого кванта света, возможны при облучении светом с большими длинами волн, например, 446 или 498 нм [67].

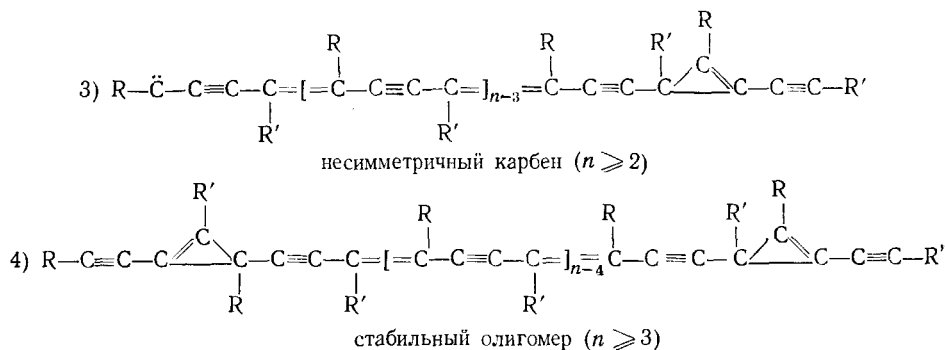
При высоких температурах ( $T > 200$  К) наблюдается линейная зависимость скорости образования димеров от интенсивности света<sup>6</sup>; следовательно, молекулы мономера в колебательно-возбужденном состоянии образуются термически.

Методом ЭПР удалось идентифицировать многочисленные промежуточные триплетные состояния олигомеров при низкотемпературной фотонициированной топохимической полимеризации [74]. Оказалось, что существует всего четыре типа продуктов с различной длиной цепи<sup>7</sup>:



<sup>6</sup> См. Gross H., Neumann W., Sixl H. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 95, p. 584.

<sup>7</sup> См. Gross H., Sixl H. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 91, p. 262.



Из всех деталей изображенных структур лишь существование псевдоциклопропенового кольца является гипотетическим и основано на допущении о внутримолекулярной дезактивации активного центра. Предполагается, что псевдоциклопропеновые структуры стабилизированы молекулярным полем кристалла.

Аналогичные исследования по выявлению промежуточных продуктов фотополимеризации и установлению их природы были проведены при фотополимеризации TS при высоких температурах [79]. Применялась специальная разработанная методика записи спектров оптического поглощения короткоживущих ( $\leq 50$  мкс) промежуточных частиц. Суть методики заключается в том, что регистрируются дифференциальные спектры поглощения, являющиеся разностью спектров поглощения после облучения лазерным импульсом ( $\tau = 15$  нс,  $\lambda = 308$  нм) и до облучения. Запись нескольких подобных спектров осуществляется за время  $\sim 10^{-5}$  с. Эта методика позволяет, во-первых, исследовать спектры лишь вновь образованных фотопродуктов, и их регистрации не мешают следы имеющегося в образце полимера, и, во-вторых, возможно регистрировать чрезвычайно короткоживущие частицы и исследовать кинетику их образования, взаимных превращений и гибели.

Наблюдали минимум пять промежуточных продуктов, из которых лишь один, имеющий наиболее коротковолновый максимум в спектрах поглощения, является прямым следствием облучения светом и идентифицирован как димер. Остальные четыре являются продуктами последовательных присоединений мономеров, что осуществляется уже термически. Энергия активации присоединения мономера составляет  $0,25 \div 0,30$  эВ, а предэкспоненциальный множитель равен  $\sim 10^{11}$  с $^{-1}$ . При низких температурах квантовый выход образования димеров  $\Phi \sim 10^{-2}$ , и эта величина уменьшается до  $10^{-3} \div 10^{-4}$  с ростом температуры. Наибольшее значение  $\Phi$  имеет для чистого бездефектного монокристалла мономера, когда отсутствуют каналы передачи энергии на дефекты и растущую полимерную цепь.

Что касается общего квантового выхода (числа запolyмеризованных мономерных единиц на поглощенный квант света), то он меняется в широких пределах: от 0,06 для TS [80] до 50 [80] и 90 [81] для 4ВСМУ. Здесь прослеживается своего рода компенсационный эффект: те ДА, которые имеют высокий ( $\gg 1$ ) квантовый выход фотополимеризации, плохо полимеризуются термически, а хорошо полимеризующиеся термически ДА имеют низкий ( $\ll 1$ ) квантовый выход при фотополимеризации. Для определения квантового выхода использовались методы химической актинометрии [80] и фотоакустической спектроскопии [81, 82]. В случае фотоинициированной полимеризации оказалось, что скорость полимеризации ДА значительно уменьшается с ростом конверсии [83], что объясняется переносом энергии с возбужденного состояния мономера на полимерную цепь. Этот перенос энергии является важным лимитирующим фактором при фотополимеризации, и его необходимо учитывать при определении квантового выхода.

Кинетическая длина цепи полимеризации зависит от напряжения, прикладываемого к решетке мономера [53]. С помощью метода фото-

акустической спектроскопии показан цепной характер процесса фотополимеризации [82]. При оценке времени жизни возбужденных состояний получены значения, отличающиеся на несколько порядков: от  $10^{-3}$  с в работах [52, 53] до  $\sim 10^{-6}$  с в работе [82].

Фотoinицированную полимеризацию изучали при облучении кристаллов TS светом через сетку с малым размером ячеек в нормальных условиях [84] и при приложении гидростатического давления [85]. Далее с помощью сканирующей электронной микроскопии исследовали профиль фронта реакции в области тени. Пространственно-изотропный рост полимерных цепей в области тени, а не только вдоль направлений цепи, свидетельствует об иницировании вторичных цепей вслед за ростом первично иницированных цепей. Действительно, при присоединении одной молекулы мономера высвобождается энергия в 1,6 эВ [24], что превышает энергию активации реакции ( $\Delta E_a \approx 1,0$  эВ). Высвобождающаяся избыточная энергия изотропно распространяется из зоны реакции и колебательно возбуждает находящиеся рядом молекулы ДА, иницируя таким образом вторичную полимеризацию.

Аналогичным образом можно объяснить и фотосенсибилизированную реакцию полимеризации дииновой кислоты в смеси с феназином [57, 58], и автосенсибилизированную фотополимеризацию мультислоев [86]. Приложение электрического поля не вызывает изменения скорости или профиля фронта реакции; следовательно, предположение [86] о вторичном иницировании с помощью свободных носителей, получаемых при дезактивации электронно-возбужденных состояний, является необоснованным. Ряд особенностей сенсибилизированной цианиновыми красителями фотополимеризации [59], в частности независимость максимальной конверсии от концентрации красителя и большой ( $\sim 90$  Å) радиус сенсибилизации [60], можно объяснить в рамках модели термического иницирования за счет избыточной тепловой энергии, высвобождаемой в ходе УФ-иницированной полимеризации.

Похожие результаты были получены при сенсибилизации фотополимеризации акридиновыми и антрахиноновыми красителями<sup>8</sup>, которые в отличие от цианиновых красителей являются электронодонорами. Авторы указанной работы придерживаются все же точки зрения об определяющей роли переноса заряда в сенсибилизированной донорными и акцепторными красителями фотоиницированной полимеризации. Квантовый выход фотополимеризации, сенсибилизированной цианиновыми красителями, составляет  $0,7 \cdot 10^{-3} < \Phi < 17 \cdot 10^{-3}$ ; та же величина для акридинового и антрахинонового красителей равна соответственно  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $7 \cdot 10^{-3}$ .

Радиационно-иницированная полимеризация различных ДА характеризуется большим отличием в числе заполимеризованных мономерных единиц на 100 эВ энергии облучения ( $G(-m)$ ). Так,  $G(-m) \sim 2 \cdot 10^5$  для 4ВСМУ [87] и  $G(-m) = 66$  для TS [37, 87]. При изменении заместителей чувствительность ДА к ионизирующему излучению при полимеризации может изменяться на 6–7 порядков [87]. Предполагается, что иницирующей частицей при  $\gamma$ -иницированной полимеризации является бирадикальный димер [44, 71]. Отличие в типах иницирующих частиц на фото- и  $\gamma$ -полимеризации связано, по-видимому, с различными правилами отбора для электронных переходов при различных типах иницирования.

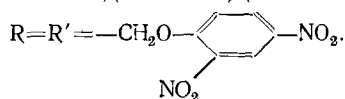
При изучении полимеризации в условиях гидростатического давления установлено [40, 51], что так же, как и при полимеризации в нормальных условиях, реакция имеет первый порядок по мономеру вплоть до 90%-ной конверсии, причем давление не изменяет величин энергии активации иницирования и роста цепей. Однако с ростом давления уменьшается продолжительность индукционного периода, который исчезает при  $p > 3$  кбар; константа скорости полимеризации при увеличении давления возрастает экспоненциально. Увеличение константы ско-

<sup>8</sup> См. Bubeck C., Weiss K., Tieke B. Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 103.

рости реакции связывают в основном с составляющей гидростатического давления, действующей перпендикулярно направлению растущих цепей и вызывающей сближение углеродных атомов соседних мономерных единиц, что способствует протеканию реакции. Уменьшение и даже исчезновение индукционного периода при увеличении давления связано, по-видимому, с тем, что в этих условиях выравниваются параметры кристаллических решеток в мономерной и полимерной фазах.

На начальной стадии полимеризации при всех видах инициирования происходит быстрое образование довольно длинных олигомерных цепей [88]. Степень полимеризации изменяется от  $n \sim 20$  в начале индукционного периода до  $n \sim 40$  к концу этого периода и достигает  $n \sim 140$  на автокаталитической стадии [28]. К моменту завершения полимеризации значение  $n$  еще больше увеличивается.

Исследование молекулярно-массового распределения на начальной стадии полимеризации проводили<sup>9</sup> независимым методом — с помощью рентгеноструктурного анализа для TS и ДА с заместителями



Последний мономер под действием  $\gamma$ -лучей полимеризуется довольно медленно, и для него в ходе полимеризации удалось определить кривые молекулярно-массового распределения и средние степени полимеризации, которые близки к ранее определенным и при разных конверсиях ( $\Gamma$ ) равны  $n=22$  ( $\Gamma=0,65\%$ ),  $n=38$  ( $\Gamma=4,5\%$ ),  $n=47$  ( $\Gamma=16\%$ ). Аналогичные результаты получены и при полимеризации TS.

Для растворимых ПДА (поли-(3)4ВСМУ) методом гель-проникающей хроматографии определяли молекулярно-массовое распределение [89, 90]: получены значения  $M_n=49 \cdot 10^5$  г/моль (поли-3ВСМУ,  $n \sim 10^3$ ) [90] и  $M_n=1,2 \cdot 10^6$  г/моль (поли-4ВСМУ,  $n \sim 2,4 \cdot 10^3$ ) [89]; показатель полидисперсности  $M_w/M_n \sim 5$ .

Позднее [91] более детально исследовали ММР для поли-3ВСМУ при  $\gamma$ -инициированной полимеризации с различными дозами облучения в диапазоне от 0,09 до 45 Мрад, и получили довольно высокие значения молекулярных масс и узкие ММР при малых значениях доз ( $M_n=1,33 \cdot 10^6$  г/моль,  $M_w=3,9 \cdot 10^6$  г/моль,  $M_w/M_n=2,93$ , доза — 0,09 Мрад). Значения  $M_n$  и  $M_w$  существенно уменьшаются с увеличением дозы облучения, а показатель полидисперсности очень сильно возрастает; например, при дозе 15 Мрад получены значения  $M_n=1,79 \cdot 10^5$  г/моль,  $M_w=2,31 \cdot 10^6$  г/моль,  $M_w/M_n=12,8$ . При изменении доз облучения от 0,09 до 45 Мрад конверсия мономера возрастает от 21% до 49%. Уменьшение молекулярной массы полимера связывают с происходящей во время облучения деструкцией полимера. Высокие значения молекулярных масс получены для ПДА с  $R=R'=(CH_2)_9OC(O)X$  в работе [92]:  $M_n=2,4 \cdot 10^5$  г/моль;  $3,4 \cdot 10^5$  г/моль и  $3,2 \cdot 10^5$  г/моль,  $M_w/M_n=3,33$ ; 3,94; и 3,75 для  $X=CH(CH_3)_2$ ,  $CH_2C_6H_5$  и  $CH_2$ - $\alpha$ -нафтил соответственно.

Аналогичные исследования были проведены для поли-TS при конверсии от 0 до 12%, когда этот полимер еще растворим [37]. В этом диапазоне значение конверсии ММР довольно широкое и не изменяется с конверсией, причем  $n \sim 20$ . Возможно, что столь малое значение  $n$  получено за счет деструкции полимера в сильном растворителе (диметилформид, хлороформ) во время определения ММР [93], так как величина  $\bar{M}_n$ , определенная другими способами, имеет гораздо большие значения [24, 38].

#### IV. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ

Полидиацетилены представляют собой удобный и единственный в своем роде объект для теоретического описания и изучения электронной структуры полисопряженных систем. Для некоторых ПДА имеются

<sup>9</sup> См. Albouy P. A., Patillon J. N., Pouget J. P. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, v. 93, p. 239.

исчерпывающие данные о строении, длинах связей и валентных углах. Имеется также обширный экспериментальный материал по оптическим свойствам этих полимеров [4, 5]. На основании этих данных определена энергия и поляризация электронных переходов, а из данных ИК- и КР-спектроскопии определены колебательные энергии возбуждения различных связей [6]. Рассматриваемые полимеры представляют интерес еще и потому, что они являются по существу модельной одномерной системой практически бесконечной длины, составленной из строго повторяющихся мономерных единиц без нарушений структуры и конформации цепи. Эта простота строения, однако, кажущаяся. Расчет электронной структуры и, в конечном итоге, понимание физических свойств осложняются взаимодействием боковых групп одной цепи, а также межмолекулярным взаимодействием цепей.

Имеющиеся работы по исследованию электронной структуры ПДА посвящены в основном выяснению природы длинноволнового оптического поглощения с энергией  $\sim 2$  эВ, влиянию заместителей и внешних условий на электронную структуру ПДА, а также некоторым электрофизическим свойствам.

При рассмотрении электронной структуры ПДА многие нерешенные вопросы являются общими для всех типов сопряженных систем, например, вопрос о природе энергетической щели запрещенной зоны в спектре одноэлектронных возбуждений. До сих пор нет единого мнения относительно происхождения этой щели, даже для полиеновых систем. Крайние точки зрения заключаются в том, что эта величина связывается или с альтернированием длин связей (пайерлсовская неустойчивость одномерного металла по отношению к удвоению периода кристаллической решетки), или имеет корреляционную природу (мотт-хаббардовский электронный фазовый переход, обусловленный взаимодействием электронов). Для сопряженных систем эта проблема была подробно исследована [94], и предположение о корреляционной природе энергетической щели является, по-видимому, наиболее аргументированным.

Для ПДА вопрос о природе энергетической щели маскируется тем, что альтернирование длин связей является неотъемлемым свойством этих систем, и это свойство можно легко принять за причину появления энергетической щели. При описании электронной структуры ПДА необходимо, имея в виду весь накопленный теоретический материал по исследованию сопряженных систем, проводить исследования с учетом взаимодействия электронов. Специально для ПДА вопрос о природе щели был исследован в работе [95] с помощью модифицированного гамильтониана Хаббарда; показано, что вклад кулоновских корреляций в величину энергетической щели равен  $\sim 1,9$  эВ, а экситонная зона отщепляется от зоны проводимости лишь при учете взаимодействия электронов на соседних атомах.

Диапазон применяемых методов при изучении электронной структуры ПДА довольно широк: от простых методов свободного электрона в потенциальном ящике и метода Хюккеля до неэмпирических расчетов. Основное внимание в расчетах уделялось правильному описанию энергии наиболее длинноволнового оптического перехода. Именно удовлетворительное описание этой величины обычно считают одним из основных критериев применимости того или иного метода расчета. Результаты расчетов ширины запрещенной зоны приведены в табл. 2. Видно, что удовлетворительные значения энергии оптического возбуждения получаются, как и следовало ожидать, лишь в расчетах, которые включают конфигурационное взаимодействие, учитывающее частично взаимодействие электронов. Большое внимание уделено также вопросам относительной устойчивости структур (А) и (Б) и правильному описанию поведения энергетической щели в спектре возбуждений при переходе (А)  $\rightarrow$  (Б). Основным состоянием для цепи ПДА является структура (А). Неэмпирический расчет [110] с оптимизацией длин связей и углов в базисе  $7s/3p$  показал, что структура (А) на  $\sim 50$  кДж/моль (на звено  $C_4H_2$ ) бо-

ТАБЛИЦА 2

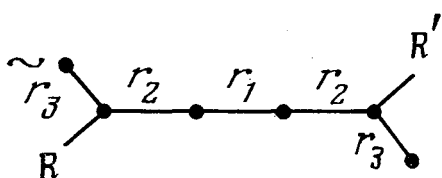
Результаты расчетов ширины запрещенной зоны  $\Delta E$  для ПДА

Метод расчета	Свободного электрона <sup>а</sup>	Хюккеля	Расширенный метод Хюккеля <sup>б</sup>	$\chi^в$	ППП + КВ <sup>г</sup>	МО ЛКАОССПА	МО ЛКАО + КВ <sup>е</sup>	ППД/С + КВ	Базис STO-3Г	Базис 7s/3p	Эффективный гамма-тоннан	$\Delta E_{\text{экс.}}$ эВ
$\Delta E$ , эВ	2,0	1,36	1,0; 1,22	2,21	1,31÷ 1,42 <sup>ж</sup>	0,25÷ 0,51	2,0÷ 4,0 <sup>ж</sup>	4,09÷ 4,38	4÷11	—	2,1	1,9÷ 2,6 <sup>з</sup>
$R=R'$	—	—	$C \equiv C -$ Н; Н	—	Н	$NH_2$ ; $CH_2OH$	—	Н	Н; F	Н	Н	и
Ссылки	[96]	[97]	[98, 99]	[100, 101]	[102]	[103]	[104, 105]	[106]	[107— 109]	[110]	[111, 112]	

Примечания: <sup>а</sup> использовался модифицированный метод свободных электронов с синусоидальной модуляцией потенциала; <sup>б</sup> численные значения приведены по данным [98]; <sup>в</sup> расчет проведен для модельного соединения — 1,5,9-тридегидро(12)аннулена; <sup>г</sup> параметризация Оно; <sup>д</sup> в работе [103] рассчитана ширина щели для семи заместителей, здесь приведены минимальное и максимальное значения; <sup>е</sup> в [104] использована экспериментально определенная геометрия, соответствующая поли-ТС и поли-ТСДУ; <sup>ж</sup> разброс значений связан с различным выбором геометрии рассчитываемой молекулы; <sup>з</sup> приведены значения ширины щели, определенные по положению максимума оптического поглощения; ширина запрещенной зоны на несколько десятых эВ больше; <sup>и</sup> литературные данные приведены в гл. V данного обзора.

ТАБЛИЦА 3

Длины связей углерод — углерод в основной цепи различных ПДА, определенные с помощью рентгеноструктурного анализа (по данным [110]) и рассчитанные методом *ab initio* в базисе STO-3Г для «идеальных» структур (А) и (Б) [108]



Полимер	$r_1$ , Å	$r_2$ , Å	$r_3$ , Å
Поли-PTS	1,19	1,43	1,36
Поли-DCND	1,21	1,44	1,33
Поли-HDU	1,21	1,41	1,36
Поли-ТСДУ	1,24	1,37	1,44
Поли-BPG	1,29	1,38	1,42
Структура (А)	1,20	1,45	1,34
Структура (Б)	1,26	1,35	1,48

лее устойчива, чем структура (Б). Для понимания природы этого перехода необходимо выйти за пределы приближения Хартри — Фока.

В качестве иллюстрации относительности введенных понятий о структурах (А) и (Б) цепи ПДА в табл. 3 приведены экспериментально измеренные и рассчитанные длины связей в реальных и модельных ПДА. Видно, что хотя поли-PTS, поли-DCND и поли-HDU условно отнесены к (А)-типу, а поли-ТСДУ и поли-BPG к (Б)-типу, тем не менее длины связей в полимерах обоих типов довольно далеки от теоретических значений, рассчитанных для модельных соединений.

Теоретические исследования привели к некоторым общим выводам. Длинноволновое оптическое поглощение по своей природе — экситонное. Трудности, связанные с правильным описанием поведения энергетиче-



ской щели при переходе (А)→(Б), свидетельствуют о ряде неучтенных факторов, таких, как влияние внутри- и межмолекулярных сил при взаимодействии цепей, а также влияние заместителей. Если общую энергию кристалла условно разделить на две части — электронную энергию и энергию кристаллического поля, — то названные эффекты можно отнести именно к энергии кристаллического поля.

В настоящее время не существует теоретических методов, позволяющих одновременно и самосогласованно рассчитывать обе составляющие энергии. Поэтому нужны обоснованные модельные представления, позволяющие учесть, в первую очередь, межмолекулярные взаимодействия и их влияние на электронную структуру ПДА. Многочисленные экспериментальные результаты говорят о том, что силы этих взаимодействий достаточно велики.

## V. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ

Интенсивное оптическое поглощение фотонов с энергией  $\sim 2$  эВ ( $\lambda_{\text{max}} \sim 620$  нм) определяется наличием системы сопряжения в ПДА, и в этом смысле они очень схожи с полиенами [96]. Однако в отличие от оптических спектров известных полимеров с сопряженными связями, имеющими широкий бесструктурный максимум и длинноволновый «хвост» поглощения [113], спектры ПДА имеют характерные особенности, основные черты которых видны из рис. 6 [114]. Анизотропия кристаллической структуры ПДА определяет анизотропию практически всех

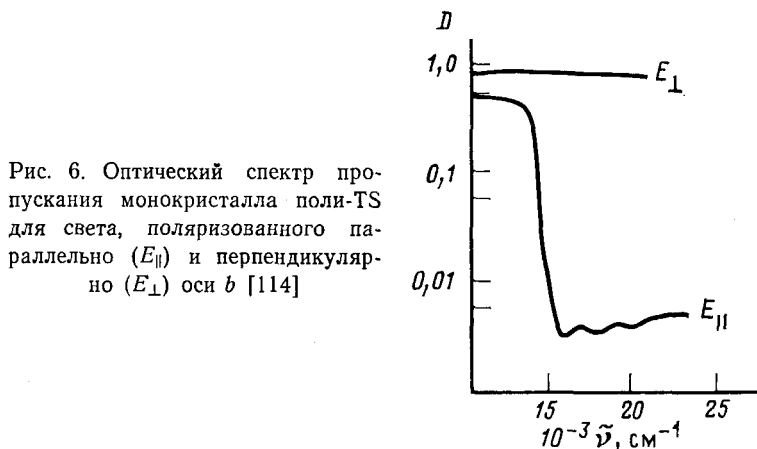


Рис. 6. Оптический спектр пропускания монокристалла поли-TS для света, поляризованного параллельно ( $E_{||}$ ) и перпендикулярно ( $E_{\perp}$ ) оси  $b$  [114]

физических свойств, в том числе и оптических. Поэтому оптическое поглощение зависит от поляризации света относительно кристаллографических осей. Для света, поляризованного параллельно плоскости цепи сопряжения, наблюдается резкий край поглощения в области  $\sim 2$  эВ, в этой же области наблюдается довольно узкий максимум в спектрах отражения. Наименьшее значение энергии оптического перехода ПДА в твердом состоянии ( $\sim 1,89$  эВ) получено для поли-DCHD [115]. Степень дихроизма монокристаллов ПДА весьма велика; так, в случае поли-TS для света, поляризованного приблизительно параллельно каждой из трех главных кристаллографических осей, значения коэффициентов поглощения при  $h\nu \sim 2$  эВ равны соответственно  $9 \cdot 10^5$ ,  $2 \cdot 10^3$  и  $5$  см $^{-1}$  [5]. Для других ПДА получены аналогичные результаты [89, 115, 118]. Для частично полимеризованных образцов край полосы поглощения и максимум отражения более размыты [114], однако их положение связано с кинетической кривой полимеризации: в момент, когда начинается автокаталитическая стадия, происходит и резкое батохромное смещение частоты края поглощения и максимума отражения [119].

Исходные ДА обычно бесцветны или слабо окрашены. Измерения цвета частично полимеризованных ДА наблюдаются уже при конверсии мономера  $\sim 0,01\%$ , так как молярный коэффициент поглощения ПДА

очень высок ( $\epsilon \geq 1,7 \cdot 10^4$  дм<sup>3</sup>/моль·см) [120, 121]. По мере протекания полимеризации окраска углубляется, и в конце полимеризации ПДА чаще всего имеют металлический блеск с различными цветовыми оттенками. По цвету и другим оптическим характеристикам ПДА можно разделить на две категории. К первой относятся ПДА, окрашенные в красновато-золотистый цвет, ко второй — ПДА, окрашенные в зеленые и синие цвета. К первой категории относятся ПДА с сульфонатными заместителями (поли-TS, поли-MBS), ко второй — с уретановыми заместителями (поли-TCDU, поли-ETCD и др.) [122]. По-видимому, более важным, чем тип заместителя, для цвета ПДА является число метиленовых групп в диациллене  $X-(CH_2)_n-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_n-X$ , разделяющих функциональные группы X (уретановые, сульфонатные и др.) и тройную связь [8]. Так, большинство частично полимеризованных ДА с  $n=1,2$  — красные, а с  $n=3,4$  — синие.

Для расширения диапазона изменений цвета были синтезированы ДА с хромоформными азобензольными группами  $-C_6H_4N=NC_6H_5$  в боковых цепях [43]. При малой степени конверсии цвет ДА определяется хромофорами. Частично полимеризованные ДА имеют цвет, определяемый и хромофорами, и поглощением цепи сопряжения. При конверсии  $\geq 10\%$  цвет определяется в основном поглощением сопряженной цепи образовавшейся макромолекулы.

Для исследования ПДА применяли различные оптические методы, в основном спектроскопию пропускания и отражения. Для полностью полимеризованного образца глубина проникновения света в наиболее интересной спектральной области составляет всего  $\sim 100$  Å [16], что накладывает определенные ограничения на применимость методики исследования с помощью спектроскопии пропускания. С помощью этой методики наибольшая достоверность результатов достигается при изучении образцов с малой ( $\sim 1\%$ ) степенью конверсии. При этом такие параметры, как форма линии поглощения, коэффициент поглощения и другие измеряются непосредственно.

Возможности спектроскопии отражения наилучшим образом проявляются, напротив, при исследовании образцов с высокой степенью конверсии. Определение спектроскопических параметров сопряжено в этом случае с применением дисперсионного соотношения Крамерса — Кронига, связывающего действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости. Процедура воссоздания спектра поглощения по спектру отражения с помощью дисперсионного соотношения не является однозначной, так как имеется неопределенность, связанная с необходимостью экстраполяции. Однако результаты, полученные с помощью спектроскопии пропускания и отражения, совпадают между собой [116].

Длинноволновое оптическое поглощение первоначально связывали с прямым межзонным переходом электрона из валентной зоны в зону проводимости, что, казалось, подтверждалось анализом формы линии оптического поглощения некоторых ПДА [114, 123—126]. Этот анализ свидетельствовал о существовании одномерной сингулярности Ван Хофа, которая возникает при вертикальном межзонном переходе, когда на дисперсионной кривой зависимости энергии от волнового вектора имеется плоский участок.

С другой стороны, существует большое количество свидетельств в пользу того, что длинноволновый край полосы оптического поглощения связан с экситонным поглощением. Одним из важнейших косвенных аргументов в пользу подобной точки зрения является отсутствие фотопроводимости на краю оптического поглощения ПДА [127, 128] и сдвиг максимума в спектрах фотопроводимости в коротковолновую область по отношению к максимуму спектра поглощения. Величина такого сдвига равна  $3000$  см<sup>-1</sup> для поли-TS [127] и составляет аномально большую величину  $\sim 15000$  см<sup>-1</sup> для поли-TCDU [117]. Следовательно, длинноволновое оптическое поглощение создает нетоковое возбужденное состояние. Скорее всего, этим возбужденным состоянием является экситон. Свидетельствами в пользу экситонной природы поглощения являются

также боковые фоновые полосы в оптических спектрах поглощения и резонансное комбинационное рассеяние [114]. Помимо косвенных, существуют и прямые экспериментальные данные, доказательства того, что длинноволновое оптическое поглощение в ПДА по своей природе экситонное. Для поли-TS наблюдали поверхностные экситонные состояния [129, 130], а метод модулированной электрическим полем спектроскопии отражения дал аналогичные результаты: ширина запрещенной зоны  $\Delta E = 2,44$  эВ для поли-TS [131, 132] и  $\Delta E = 2,335$  эВ для поли-DSHD [133]. Для обоих полимеров при энергии на 0,48 эВ меньше ширины запрещенной зоны в спектре отражения наблюдается сигнал, обусловленный экситонным поглощением [134]. Идентичные результаты были получены при изучении поли-TS в поляризованном термоотражении<sup>10</sup>. В этой методике модулируется температура образца (частота  $\sim 1$  Гц, амплитуда  $\sim 1$  К) и регистрируются производные от спектра поглощения в поляризованном свете. Эта методика чрезвычайно чувствительна, и в особенности к температурно-зависящим областям спектра TS. С ее помощью получены следующие данные: экситонное поглощение начинается с энергии 2,00 эВ, а ширина запрещенной зоны равна 2,44 эВ. В последнее время пересмотрены также результаты анализа формы линии оптического поглощения вблизи его края. Оказалось, что асимметричная лоренцова форма, соответствующая экситонной модели, лучше описывает экспериментальную линию [5, 116, 135]. Подобная неоднозначность в трактовке формы линии возникла в связи с узкой энергетической областью, в которой проводили линеаризацию, и связанными с этим ошибками.

Интересной особенностью мономера TS и его частично и полностью полимеризованных образцов является то, что при низких температурах в оптических спектрах поглощения и отражения [123, 126, 136—138], в пьезомодулированных спектрах поглощения [136], в спектрах комбинационного рассеяния [138] и ЭПР [76] все линии, наблюдаемые при комнатной температуре, разбиваются на дублеты. Это расщепление наблюдается вплоть до самых низких конверсий (1%) [138] и даже для чистого мономера [38]. Величина расщепления в оптических спектрах при 300 К практически равна нулю и монотонно возрастает с понижением температуры, составляя величину 30 мэВ при гелиевых температурах. Расщепления линий в оптических спектрах не наблюдается для других ПДА [115, 117, 124, 125]. Для объяснения этого явления требуется ответить на два основных вопроса: во-первых, какова природа расщепления полос, и во-вторых, почему оно наблюдается лишь для TS и его полимера.

Первые попытки объяснить расщепление полос были сделаны на основе данных рентгеноструктурного анализа. Было установлено, что в низкотемпературной фазе происходит удвоение размера элементарной ячейки TS и его полимера вдоль кристаллографического направления  $a$  [135, 140, 141]; при этом удваивается число мономерных звеньев в элементарной ячейке кристалла, что объясняется попарным изменением расстояний между мономерными звеньями за счет переориентации заместителей [141, 142]. Это приводит к тому, что каждая из молекул двух типов имеет различное окружение, и в такой ситуации логично ожидать расщепления всех наблюдаемых линий на дублеты.

Предполагается, что наблюдаемый переход является фазовым переходом второго рода [142, 144]. При изучении этого фазового перехода спектральными методами [142, 143] определяли критические показатели и сделали попытку определить параметры порядка. Сопоставлением с известными точными результатами из теории критических явлений было установлено, что, по-видимому, при низких температурах реализуется двухмерный фазовый переход, приобретающий вблизи критической температуры трехмерный характер. Широкая температурная область

<sup>10</sup> См. *Stizza S., Davoli I., Prantera V., Bianconi A., Glinski J., Kalinowski J. J. Phys., C., Solid State Phys.*, 1983, v. 16, p. 2165.

перехода указывает на важную роль флуктуаций. Области с измененной ориентацией групп возникают случайно по объему образца и носят флуктуационный характер, так что переориентация вряд ли происходит одновременно. Характер зависимости величины расщепления линий в спектрах от температуры (логарифм энергии расщепления линейно зависит от параметра решетки вдоль кристаллографического направления  $c$ ) указывает на то, что расщепление по своей природе двух- или трехмерное [145].

Для ответа на вопрос о природе расщепления полос в поли-TS был синтезирован изоморфный с TS мономер — PFBS [146], в котором межмолекулярное взаимодействие было больше за счет наличия атома фтора, имеющего к тому же ван-дер-ваальсов радиус, близкий к радиусу метильной группы. Оказалось однако, что хотя при 300 К оптические и КР-спектры поли-TS и поли-PFBS практически совпадают, но расщепление полос для поли-PFBS даже при низких температурах отсутствует [139]. Ясно, что расщепление полос не связано с межмолекулярными взаимодействиями полимерных цепей [147—148], а обусловлено существованием двух типов полимерных цепей, имеющих различное окружение.

Ситуация усложнилась и стала еще более трудно объяснимой, когда при конверсии  $< 50\%$  в TS была обнаружена еще одна, третья стабильная фаза, соответствующая несоизмеримо модулированной структуре [150—152] (рис. 7). Температурный диапазон существования этой фазы максимален при малой ( $\sim 1\%$ ) конверсии и находится в интервале  $163 \div 206$  К, причем он постепенно сужается при увеличении степени конвер-

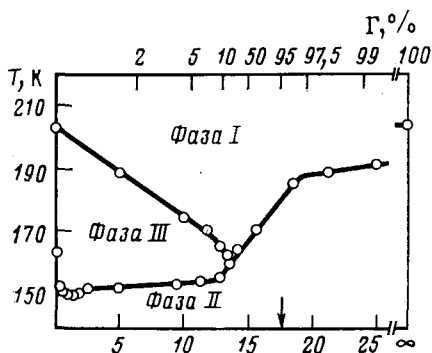


Рис. 7. Фазовая диаграмма частично полимеризованного TS [154]. Стрелкой обозначен момент наибольшей скорости полимеризации (температура  $60^\circ\text{C}$ ) во время автокаталитической стадии; фаза I — фаза монокристалла с двумя мономерными единицами ( $z=2$ ) в элементарной ячейке; фаза II —  $z=4$ ; фаза III — несоизмеримая фаза

сии, исчезая на автокаталитической стадии. По данным рентгеноструктурного анализа, несоизмеримая фаза модулирована с волновым вектором  $\mathbf{q} = \frac{1}{2}\mathbf{a}^* + \delta(T)\mathbf{b}^*$  [153, 154], где период вдоль направления  $b$  зависит от температуры. Интенсивность соответствующих сателлитных линий в дифракции рентгеновских лучей изменяется по закону  $(T_c - T)^\beta$ , где  $\beta = 0,43$  и  $T_c = 199,2$  К. Для удельной теплоемкости критический показатель равен  $\sim 0,7$ , что слишком велико для какой-либо простой модели [150].

Методом низкочастотного поляризованного КР для несоизмеримой фазы обнаружено две особенности: 1) при температурах ниже критической на  $\sim 15$  К обнаружено существование мягкой моды (амплитон), которая смягчается при приближении к  $T_c$  со стороны низких температур; 2) наблюдаемая при  $13\text{ см}^{-1}$  линия является характерной только для несоизмеримой фазы [153]. Первая особенность указывает на то, что при  $T < T_c$  происходит взаимное смещение мономерных единиц или их частей друг относительно друга. Когда величина подобных статических смещений становится соизмеримой со средней амплитудой колебаний фононов, многофононный процесс рассеяния преобразуется в рамановское рассеяние первого порядка, чем и обусловлено появление линии при  $13\text{ см}^{-1}$  [153].

При исследовании пирозлектрического эффекта для TS вдоль направления  $b$  в широком диапазоне конверсий найдено, что при изменении тем-

пературы пьезоэлектрический коэффициент имеет максимальные значения именно вблизи температур фазового перехода [155]. Температуры фазовых переходов хорошо согласуются с полученными ранее [154]. Наличие пьезоэлектрического эффекта указывает на то, что кристалл теряет центр симметрии, причем степень утраты центральной симметрии максимальна вблизи критических температур, возможно, из-за возникновения макроскопических флуктуаций.

Обнаружены также аномалии в скорости распространения звука<sup>11</sup>, которые указывают на то, что для мономерного монокристалла TS фазовые переходы происходят при 159 и 192 К, а для полимера — при 196 К.

С помощью перечисленных выше методов зафиксированы резкие фазовые переходы при изменении температуры; однако величина оптического расщепления с температурой меняется плавно. Причины подобного поведения пока неясны. Неясна также детальная природа возникновения самой несоизмеримой структуры в TS и в его частично полимеризованном кристалле. Возможно, что совпадение длины волны модуляции несоизмеримой структуры ( $b^*/\delta$ ) с длиной цепи полимера во время индукционного периода не является случайным [28].

#### а) Термохромизм и сольватохромизм

Явление термохромизма, т. е. изменение цвета при изменении температуры, как правило, наблюдается исключительно для бис-уретановых полимерных производных диацетилена: поли-TCDU [117, 156, 157], поли-ETCD [158, 159] и других. Например, кристалл поли-ETCD в отраженном свете при температуре ниже температуры цветового перехода имеет зеленую окраску, а выше температуры перехода обратимо принимает красный цвет [158]. Изменения в спектре отражения появляются при 115° и прекращаются при 130°. В дальнейшем при нагревании до 180° никаких изменений в спектрах не происходит. Сдвиг максимума в спектрах отражения для поли-ETCD происходит в коротковолновую область и составляет  $\sim 2750 \text{ см}^{-1}$ . При понижении температуры обратное изменение цвета происходит при температуре ( $\sim 70^\circ$ ), сильно отличающейся от температуры прямого перехода. Столь сильный гистерезис типичен для термохромизма в ПДА и является свидетельством наличия фазового перехода первого рода. Наблюдаемый термохромный переход многократно обратим. Термохромизм наблюдается не только для монокристаллов [33, 160], но и для аморфных пленок и растворов [89, 161—163].

Для частично полимеризованных  $n$ АСМУ ( $n=3, 4, A=E, B$ ) при конверсии  $\sim 5\%$  изменения цвета от темно-синего до красного при увеличении температуры до температуры плавления происходят плавно. Для полностью полимеризованных образцов изменения цвета происходят резко, в интервале  $\sim 5^\circ$ , и наблюдается всего два цветовых перехода (табл. 4). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено также два эндотермических пика при температурах, соответст-

ТАБЛИЦА 4

Термохромизм поли- $n$ АСМУ с заместителями  
 $R=R'=(\text{CH}_2)_n \text{ OCONHCOO}(\text{CH}_2)_m \text{ H}$  [33]

Полимер	$m$	$n$	Температура цветового перехода, °C	
			золотисто-зеленый → красный	красный → желтый
Поли-4ВСМУ	4	4	112	136
Поли-3ВСМУ	4	3	160	183
Поли-4ЕСМУ	2	4	118	137
Поли-3ЕСМУ	2	3	192	—

<sup>11</sup> См. Rehwalд W., Vonlanthen A., Meyer W. Phys. Stat. Solidi 1983, B. A75, S. 219.

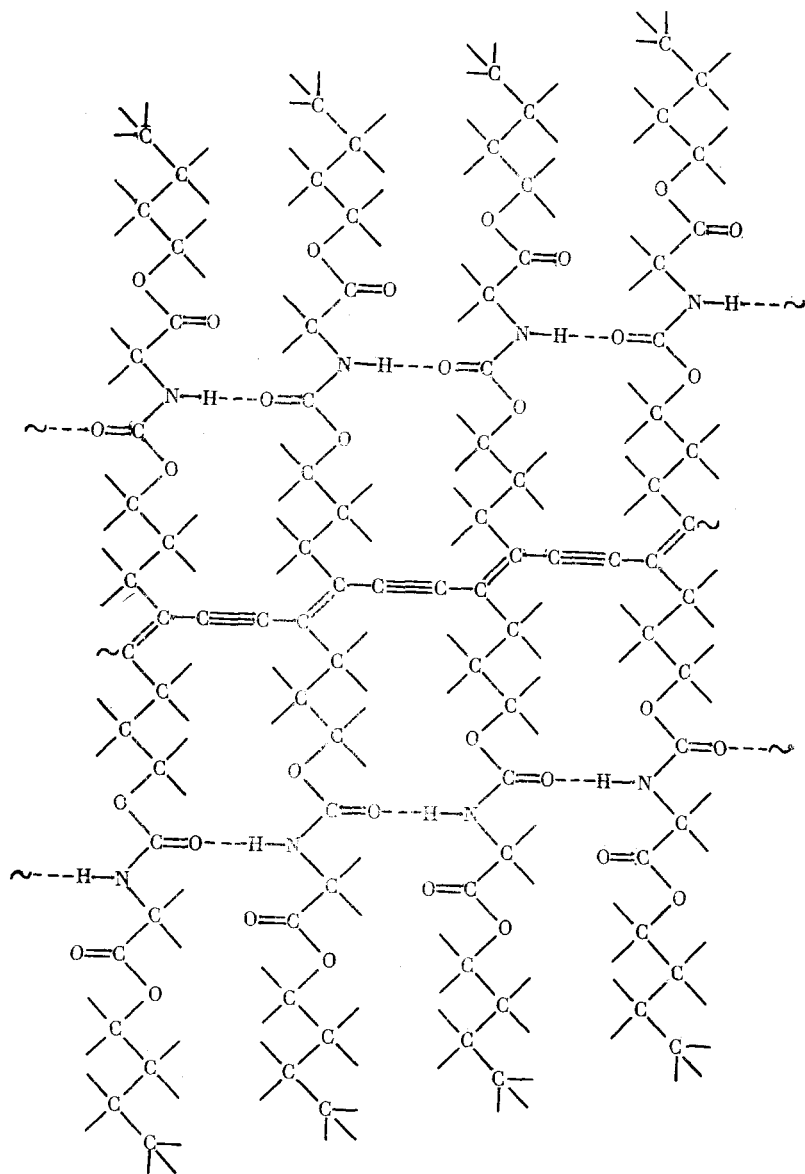


Рис. 8. Фрагмент цепи поли-3ВСМУ в плоской конформации; внутримолекулярные водородные связи изображены пунктиром [121]

вующих изменению цвета [164]. Первый эндотермичный пик связан с плавлением полимера, который остается ориентированным за счет водородных связей. Второй эндотермичный пик связан с разрушением водородных связей и полным плавлением ПДА [165]. На рис. 8 в качестве примера приведен фрагмент цепи поли-3ВСМУ с внутримолекулярными водородными связями. Обычно для бис-уретановых замещенных ПДА сдвиг максимумов в спектрах отражения при термохромных переходах составляет  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ , и с повышением температуры положение максимума изменяется от  $15\,500$  до  $18\,500 \text{ см}^{-1}$  [89, 117, 158]. Иногда величина сдвига максимума составляет даже  $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$  [121].

Температурная область, в которой наблюдаются термохромные переходы для ПДА, довольно широка и не ограничивается положительными температурами. Для ряда ПДА наблюдаются изменения цвета вплоть до  $\sim -200^\circ$  [8]. Например, большинство окрашенных в красный цвет ПДА постепенно изменяет свой цвет до синего при охлаждении до температуры жидкого азота. Эти переходы, однако, не являются фазовыми переходами, в отличие от переходов в высокотемпературной области.

Следует отметить, что здесь имеется одно исключение. Монокристалл DCHD имеет фазовый переход первого рода при атмосферном давлении при температуре 142 К с резким изменением цвета [160]. При этой температуре кристалл уменьшает свой размер вдоль оси  $b$  на  $\sim 8\%$ , а плотность увеличивается на  $\sim 5\%$ <sup>12</sup>. Из-за большого изменения плотности в точке фазового перехода последний очень чувствителен к давлению: температура перехода возрастает до  $\sim 300$  К при давлении 300 МПа.

На основе ДА с уретановыми заместителями получены растворимые ПДА. Для растворов этих полимеров в зависимости от изменения внешних условий (температура, растворитель, pH среды) также получены многочисленные цветовые переходы, которые названы «деревом превращений» [166]. Общее число переходов с изменением цвета составляет  $\sim 15$ . В ряду растворимых ПДА наиболее хорошо изучены цветовые переходы для поли-*n*АСМУ [33, 120, 167].

Сольватохромизм растворов этих полимеров изучался при изменении объемного соотношения растворитель/нерастворитель, например, хлороформ/гексан [33, 89, 120, 121, 162, 167]. Цвет раствора поли-3ВСМУ в чистом хлороформе желтый. При добавлении гексана вплоть до 75 об.% хлороформа цвет не изменяется. При дальнейшем уменьшении относительного содержания хлороформа в области  $< 75$  об.% происходит резкое изменение цвета до синего и выпадает синий осадок (изменения цвета резкие, так что можно применять метод титрования). Максимум спектра поглощения сдвигается в случае поли-3ВСМУ от  $21\,300\text{ см}^{-1}$  (желтый раствор) до  $15\,900\text{ см}^{-1}$  (синий раствор) [167]. Максимум поглощения для синего раствора ( $15\,900\text{ см}^{-1}$ ) является пределом поглощения для полиена и ПДА бесконечной длины [96]. Аналогичные изменения цвета наблюдаются для раствора поли-ТСДУ [168]. Детальные исследования сольватохромных переходов поли-3ВСМУ в смеси хлороформ/гексан показали [91], что соотношения растворитель/нерастворитель, при которых происходят изменения цвета, отличаются при прямом и обратном титровании.

Другой возможностью влиять на цвет растворов является изменение pH среды для водорастворимых ПДА с заместителями  $(\text{CH}_2)_n\text{OCON}\cdot\text{HCH}_2\text{COO-K}^+$  ( $n=3,4$ ) и  $(\text{CH}_2)_n\text{COO-K}^+$  ( $n=1,2$ ) [169, 170]. При изменении pH от 9 до 3 цвет раствора изменяется от желтого до красного или пурпурного.

Очень часто для термо- и сольватохромных переходов наблюдают изобестическую точку, свидетельствующую об отсутствии промежуточных продуктов при переходах между двумя различно окрашенными формами [161, 162, 169].

Предполагается, что сольватохромные переходы растворов ПДА имеют следующую причину. В «плохом» растворителе или слабом электролите макромолекулы имеют плоское расположение остова, дополнительно стабилизируемое внутримолекулярными водородными связями (см. рис. 8). При добавлении «хорошего» растворителя или при возрастании концентрации ионов в растворе эти связи разрушаются, и плоская конформация цепи нарушается, что приводит к изменению оптических свойств [120, 121, 161, 167]. Предположения о существовании плоских конформаций цепи ПДА подтверждены экспериментально методами вискозиметрии [91] и светорассеяния [92]. Конформационные нарушения приводят к статистически распределенным нарушениям цепи сопряжения при поворотах полимерного остова относительно ординарных связей, и возникает распределение по длинам эффективного сопряжения  $l_{\text{эфф}}$  [121]. Из сравнения со спектрами модельных сопряженных молекул величина  $l_{\text{эфф}}$  оценивается в  $l_{\text{эфф}} \geq 30$  повторяющихся единиц для ПДА, имеющих синий цвет ( $600\text{ нм} < \lambda_{\text{max}} < 700\text{ нм}$ );  $20 < l_{\text{эфф}} < 30$  для красного цвета ( $500\text{ нм} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 600\text{ нм}$ );  $l_{\text{эфф}} < 6$  для ПДА желтого цвета ( $400\text{ нм} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 500\text{ нм}$ ) [8].

<sup>12</sup> См. Bloor D., Chalmers I. F., Kennedy R. J., Motevalli M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, v. 93, p. 215.

Для экспериментального обоснования этого предположения был использован метод фотоселекции с помощью КР [171, 172]. Считается, что одна конформационно-неупорядоченная полимерная цепь состоит из набора хромофоров, отличающихся по  $l_{эфф}$  и имеющих вследствие этого различные колебательные спектры. Наблюдаемая полоса поглощения представляет собой неоднородно уширенную линию с вкладами от различных хромофоров. Анализ формы линии в различных растворителях, в которых ПДА имеет различный цвет, позволил определить распределения по  $l_{эфф}$  для одного и того же полимера, имеющего, однако, различные конформации.

Очевидно, что объяснить термохромные переходы в кристаллическом состоянии ПДА изменением конформации макромолекул невозможно. Первоначальное объяснение термохромизма заключалось в предположении, что это явление связано с переходами между мезомерными структурами (А) и (Б) полимерной цепи [117, 118, 158]. Действительно, оптический спектр поглощения поли-ETCD при температуре ниже температуры перехода похож на спектр поли-TS, для которого установлена структура (А) полимерной цепи. Выше температуры перехода спектр поли-ETCD напоминает спектр поли-DCHD, который имеет структуру типа (Б).

Другой точкой зрения на причину изменения оптических свойств ПДА является предположение, что они определяются напряжением остова макромолекулы и, как следствие, его деформацией [173]. Подобные отклонения от равновесных длин связей в сопряженной цепи полимера возникают из-за взаимодействия заместителей. Энергия поглощения для «свободного» ПДА в растворе в равновесной конформации составляет ~2,4 эВ. Меньшее значение, наблюдаемое в дефектных образцах, пленках, кристаллах, обусловлено напряжением, которое накладывается на полимерную цепь за счет внутри- и (или) межмолекулярных взаимодействий боковых групп [4]. Наиболее важные причины, обуславливающие положение и форму линии оптического поглощения, это, во-первых, статистическая (усредненная по времени) деформация полимерного остова и, во-вторых, динамическая деформация. Если первая причина определяет положение линии и ее неоднородное уширение, то вторая — однородную (зависящую от температуры) ширину линии. Большая неоднородная ширина линии может наблюдаться в сильно напряженных или разупорядоченных системах [173], а изменение в оптическом поглощении происходит за счет однородного уширения линии [93]. Другими словами, предполагается, что сопряженная цепь ПДА является жесткой и не имеет конформационных нарушений, а при изменении внешних условий появляется лишь постепенная деформация длин связей в цепи. Возможно, термохромные переходы в твердом состоянии ПДА связаны с перориентацией или изменением упаковки заместителей, что приводит к деформации цепи сопряжения, изменению электронной структуры и изменению цвета.

Помимо описанных явлений термо- и сольватохромизма имеется ряд физических и химических превращений ДА и их полимеров, сопровождаемых изменением цвета [8]. К их числу относится плавление ПДА, экстракция мономера из частично полимеризованных ДА и другие. Причем почти всегда наблюдается корреляция между числом метиленовых групп  $N_{CH_2}$ , соединяющих тройную связь ДА с функциональной группой, и наблюдаемым цветовым переходом. Например, при экстракции мономера из частично запolyмеризованных ДА красные образцы с  $N_{CH_2}=1$  и 2 остаются красными, синие образцы с  $N_{CH_2}=1, 2, 4$  становятся красными ( $\lambda_{max}=530\pm 10$  нм). Таким образом, независимо от первоначального цвета экстракция мономера приводит к появлению красного цвета. Напротив, экстракция растворителя из частично полимеризованных ДА с  $N_{CH_2}=3$  оставляет их цвет без изменения. Помимо изменений цвета, отмечена корреляция числа метиленовых групп с растворимостью и плавкостью ПДА [8]. Почти все ПДА с  $N_{CH_2}=1$  неплавкие и разлагаются при нагревании без плавления; они также нерастворимы в обычных ор-



ганических растворителях. Увеличение числа метиленовых групп приводит к улучшению плавкости и растворимости. Практически все ПДА с  $N_{CH_2}=4$  плавятся, а большинство из них растворимо.

### б) Флуоресценция

Так же, как и длинные модельные полиены, полностью полимеризованные образцы ПДА не флуоресцируют. Исключениями являются радиационно-полимеризованный ВРГ [125], ПДА, имеющие дефекты [125, 174, 175], некоторые растворимые ПДА [169, 170], а также ПДА с хиральными заместителями лишь в одной из реакционноспособных фаз [121].

Причины отсутствия флуоресценции полностью полимеризованных образцов не ясны, но они могут быть следующими [68]: 1) высокая эффективность поглощения квантов излучаемого света (реабсорбция света) из-за малой глубины проникновения света, которая составляет всего  $10 \div 100$  нм; 2) безызлучательные процессы при дезактивации возбуждения; 3) передача возбуждения на низколежащие энергетические состояния, с которых происходит излучение, но которые экспериментально пока не обнаружены; этим процессом может быть, в частности, быстрая интеркомбинационная конверсия на триплетный уровень, энергия которого меньше половины ширины запрещенной зоны, и дальнейший безызлучательный распад с испусканием фононов.

Что касается мономерных ДА, то некоторые из них имеют фосфоресценцию. Например, DCHD фосфоресцирует с хорошо разрешенным спектром, соответствующим излучению из четырех ловушек, глубины которых равны 2,8; 8,7; 27,8; 45,7 мэВ [68]. Допускают [68], что эти ловушки заселяются и освобождаются через триплетную экситонную зону. Прямое излучение из этой зоны по каким-то причинам не может быть зарегистрировано. Расположение и концентрация ловушек не случайны, так как отношение интенсивностей полос фосфоресценции одинаково для различных образцов. Время излучения из ловушек меньше 7 с. Предполагается, что ловушки имеют триплетную спиновую поляризацию.

Почти ничего не известно о природе широких флуоресцентных полос мономера DCHD. С момента начала полимеризации и фосфоресценция, и флуоресценция полностью поглощается сопряженным остовом полимера [176]. Некоторые частично полимеризованные ПДА флуоресцируют. Так, частично полимеризованный образец TS дает довольно хороший спектр флуоресценции [175]. При возбуждении светом (при 4,2 К) наблюдали две полосы испускания при 20 486 и 20 802  $\text{см}^{-1}$ , сопровождаемые боковыми колебательными полосами. Частоты полос излучения сдвинуты приблизительно на 4000  $\text{см}^{-1}$  в коротковолновую область по отношению к краю оптического поглощения полимера. Кроме этого, наблюдается четыре дополнительные линии испускания, волновые числа которых ( $\tilde{\nu}_{\text{фл}}$ ) связаны с волновым числом возбуждающего света ( $\tilde{\nu}_{\text{возб}}$ ) простым соотношением  $\tilde{\nu}_{\text{фл}} = \tilde{\nu}_{\text{возб}} - \tilde{\nu}_i$ , где  $\tilde{\nu}_1 = 988,7$ ,  $\tilde{\nu}_2 = 1227$ ,  $\tilde{\nu}_3 = 1513$ ,  $\tilde{\nu}_4 = 2085$   $\text{см}^{-1}$ . Значения  $\tilde{\nu}_i$  приписаны колебательным энергиям возбужденного состояния флуоресцирующего центра. Удивительно, что эти величины, относящиеся к возбужденному состоянию, хорошо совпадают с колебательными энергиями основного состояния цепи, наблюдаемыми с помощью КР-спектроскопии: 955, 1205, 1487, 2088  $\text{см}^{-1}$  [177].

Спектральные характеристики флуоресценции для частично полимеризованного поли-TS не зависят от типа образца (моно-, поликристалла или порошка). Наблюдаемую флуоресценцию приписывают геометрически и энергетически локализованным состояниям. Понятие о геометрической локализации возникло из-за зависимости интенсивности флуоресценции от положения лазерного пятна возбуждающего света на поверхности кристалла. При этом при переходе от одного облучаемого места к другому интенсивность флуоресценции может изменяться в 100 раз, а наибольшая интенсивность наблюдается, когда облучаются границы между кристаллами. Энергетическая локализация понимается как от-

существование энергетической связи флуоресцирующих центров с полимерной цепочкой [174].

Чтобы выяснить роль дефектов в возникновении флуоресценции, авторы работы [174] изучали специально приготовленный образец поли-TS с большим количеством дефектов [174]. В спектрах поглощения, снятых при 4,2 К, наблюдаются новые (по отношению к бездефектному образцу) линии: две узкие ( $20\,665$  и  $21\,050\text{ см}^{-1}$ ) и две широкие ( $20\,500$  и  $20\,830\text{ см}^{-1}$ ). Положение двух последних линий совпадает с положением линий флуоресценции. Неясно, почему флуоресценция наблюдается только для одной пары линий, наблюдаемых в поглощении.

По поводу природы флуоресцирующих центров высказано предположение, что это могут быть застрявшие триплеты в основном состоянии, находящиеся на конце полимерной цепи. В этом случае поглощение и флуоресценция связаны с разрешенным  $T-T$ -переходом [175]. Флуоресценция из растворов определяется участками полимера с нарушенным сопряжением цепи [169].

### в) Нелинейные оптические свойства

Тензорная поляризуемость молекул ( $P$ ) и приложенное электрическое поле ( $E$ ) связаны между собой соотношением  $P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3$ , где  $\chi^{(1)}$  — коэффициент линейной, а  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(3)}$  — нелинейной оптической восприимчивости второго и третьего порядка соответственно. Для центрально-симметричных молекул, к которым относятся подавляющее большинство ПДА,  $\chi^{(2)} = 0$ . В расчетах по теории возмущений в модели свободных электронов  $\chi^{(3)} \sim L^3$ , где  $L$  — длина цепи сопряжения линейной молекулы [178], а в расчетах в  $\pi$ -электронном приближении  $\chi^{(3)} \sim N_d^3$ , где  $N_d$  — параметр делокализации электронов [179]. Экспериментально получено, что  $\chi^{(3)}$  с увеличением длины цепи сопряжения растет не так быстро, как предсказывается теорией. Это объясняется тем, что реальный потенциал для электронов — периодический, например, вследствие альтернирования длин связей, поэтому степень делокализации электронов меньше, чем в модели свободных электронов [178].

Значение коэффициента нелинейной оптической восприимчивости для монокристаллов ПДП довольно высоко. Так,  $\chi^{(3)} = 7 \cdot 10^{-11}$  ед. СГС для поли-TCDU, и  $\chi^{(3)} = 8,5 \cdot 10^{-10}$  ед. СГС ( $\lambda = 1,89\text{ мкм}$ ) для поли-TS [178, 180]. Такой параметр, как порог пробоя, для ПДА очень высок. Для поли-TCDU в пикосекундном режиме он равен  $50\text{ ГВт/см}^2$ , что в 20 раз выше, чем для германия. Если рассмотреть параметр качества, определяемый как  $\chi^{(3)}/n^2$  ( $n$  — показатель преломления), то он равен  $1,1 \cdot 10^{-11}$  для поли-TCDU и  $4,5 \cdot 10^{-10}$  для поли-TS по сравнению, например, с  $2,5 \cdot 10^{-11}$  для германия и  $0,45 \cdot 10^{-11}$  для арсенида галлия (все значения в ед. СГС). Нелинейной оптической восприимчивостью обладают и мульти-системы на основе ДА<sup>13</sup>. Для аммониевой соли  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{17} - \text{C} = \text{C} = \text{C} - \text{COO} - \text{NH}_4^+$  получено  $\chi^{(3)} = (0,67 \pm 0,20) \cdot 10^{-12}$  ед. СГС, что с учетом степени конверсии дает значение  $\chi^{(3)} \sim 1,34 \cdot 10^{-12}$  ед. СГС.

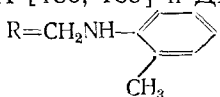
Нелинейные оптические свойства растворов поли-3(4)BCMU исследовали методом трехволнового смешивания (three-wave mixing), заключающегося в том, что на образец направляли два пучка света от лазерных источников с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  и наблюдали генерацию света с частотой  $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$  [181—184]. Оказалось, что имеется большой вклад прямого двухфотонного поглощения с сечением  $\beta$  в коэффициент нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка. Для раствора поли-4BCMU получено значение  $5 \cdot 10^{-48} \leq \beta \leq 10^{-46}\text{ см}^4 \cdot \text{с/фотон} \cdot \text{звено}$ , которое является наивысшим известным значением и гораздо больше, чем, например, значение для  $\text{CS}_2$ , где  $\beta \sim 5 \cdot 10^{-49}\text{ см}^4 \cdot \text{с/фотон} \cdot (\text{молекула})$ .

Наличие двухфотонного поглощения и большое значение его сечения могут ограничить применение ПДА в качестве активных элементов нелинейной оптики. С другой стороны, в результате исследований монокристаллов поли-TS и поли-TCDU сделано предположение, что наблю-

<sup>13</sup> См. Kajzar F., Messier J. Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 109.

даемое поглощение не является истинно двухфотонным процессом, а скорее оно двухступенчатое: поглощение первого фотона создает дефект цепи сопряжения, например, при переводе электрона на локализованную орбиталь; поглощение второго фотона связано с переходом, начальным или конечным состоянием которого является вновь образованный дефект [185]. Последующие эксперименты должны дать ответ на вопрос о роли двухфотонного поглощения, его природе и, следовательно, о практической значимости ПДА с точки зрения применения в нелинейной оптике.

Для расширения исследований нелинейных оптических свойств ПДА и области их возможного применения были синтезированы несимметричные ДА [186, 188] и ДА с хиральными заместителями [21, 189]. Для ДА с



блюдали генерацию второй гармоники [188]. Возможности применения мультислоев на основе ПДА в интегральной, нелинейной оптике, а также в световодах рассмотрены в [190].

## VI. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНАХ

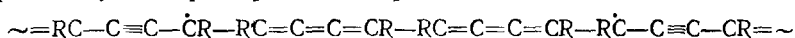
За время полимеризации диацетиленов происходят значительные изменения в спектре ЭПР. На начальной стадии полимеризации наблюдаются несколько линий, для многих из которых характерна анизотропия свойств при изменении взаимной ориентации внешнего магнитного поля и кристалла [46]. По мере завершения полимеризации число линий и суммарная парамагнитная восприимчивость уменьшаются до тех пор, пока при 100%-ной конверсии мономера не останется слабый одиночный сигнал, характерный для всех полисопряженных систем [48]. Подобное изменение спектра ЭПР при полимеризации объясняют тем, что на начальной стадии полимеризации основной вклад в поглощение дают активные частицы на концах растущих цепей, а по завершении полимеризации сигнал ЭПР определяется парамагнитными частицами, связанными с цепью полимера. В соответствии с таким делением исследование параметров спектра ЭПР на начальной стадии полимеризации может дать информацию о кинетике полимеризации и о строении активного центра, ведущего цепь, тогда как конформационное строение цепи полимера может быть исследовано при изучении спектра ЭПР после окончания полимеризации.

Наблюдаемый спектр ЭПР на начальной стадии полимеризации можно описать спиновым гамильтонианом  $H = \mu_B \mathbf{BgS} + D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$  [46].  $g$ -Тензор практически изотропен, и его главные значения почти не отличаются от  $g$ -фактора свободного электрона. Значения параметров расщепления в нулевом поле при полимеризации TS и BPG очень близки и имеют значения  $D/hc \approx 0,26 \div 0,27 \text{ см}^{-1}$ ,  $E/hc \approx -0,05 \div -0,08 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об одинаковом механизме иницирования и тождественности активных в полимеризации парамагнитных центров. Малость параметра  $E$  говорит о приблизительно равномерном распределении спиновой плотности вдоль осей  $x$  и  $y$  атома углерода в состоянии  $sp$ -гибридизации.

При УФ-инициированной полимеризации число линий в спектрах ЭПР и диапазон изменения значений параметров расщепления в нулевом поле увеличиваются. Например, для TS наблюдаются линии от девяти неэквивалентных триплетных центров, для которых получены значения  $0,275 \text{ см}^{-1} \leq D/hc \leq 0,367 \text{ см}^{-1}$ ,  $-0,008 \text{ см}^{-1} \leq E/hc \leq -0,006 \text{ см}^{-1}$  [76]. Именно исследование зависимости интенсивности линий в спектре ЭПР и значений параметров расщепления в нулевом поле от степени полимеризации вместе с параллельным изучением оптических свойств позволило сделать обоснованные выводы относительно природы иницирующих частиц и структуры активных центров полимеризации. Во время УФ-полимеризации BPG наблюдается оптическая спиновая поляризация [191]. Предполагаемый механизм этого явления заключается в погло-

щении света ( $280 \text{ нм} \leq \lambda \leq 370 \text{ нм}$ ) фенильным кольцом заместителя и последующем триплетном переносе энергии на цепь сопряжения за счет интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_0$ , где  $S_1$  — возбужденное синглетное состояние фенильного кольца заместителя,  $T_0$  — триплетное состояние молекулы ДА. В результате в спектрах ЭПР наблюдаются две новые эмиссионные линии. Оптическая электронная спиновая поляризация ( $\lambda < 590 \text{ нм}$ ) наблюдается и для основного триплетного состояния цепи поли-ТСДУ строения  $\sim \dot{\text{C}}\text{R}-\text{RC}=\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CR}$  [88]. Объяснение этому явлению авторы дали с помощью диаграммы Яблонского.

По мере протекания полимеризации линии в высоком поле, характерные для триплетного состояния, уменьшаются по интенсивности вплоть до исчезновения в конце быстрой стадии реакции. После завершения полимеризации остается одиночная линия с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона. Так же, как и при обсуждении механизма образования парамагнитных центров в полисопряженных системах, предполагают, что в основном за парамагнитные свойства ПДА ответственны делокализованные дефекты структуры полимерной цепи [114], которые могут, например, иметь строение:



Легко изобразить различные мезомерные формы этого бирадикала, соответствующие перемещению свободного спина по цепи. Менее вероятно, что парамагнетизм обусловлен неактивными радикалами на концах растущих полимерных цепей [47].

Параметры сигнала ЭПР в полностью полимеризованных образцах ПДА очень похожи на известные характеристики сигнала ЭПР для других полисопряженных систем. В частности,  $g$ -фактор имеет значение  $g = 2,0023 \pm 0,0002$  [46], форма линии в центре лоренцова, крылья имеют гауссову форму [16, 46], ширина линии, измеренная между точками максимального наклона, изменяется от 5 Гс для поли-ТС [46] до  $\sim 10$  Гс для поли-НД [16]. Концентрация парамагнитных частиц зависит от природы мономера и составляет  $1,6 \cdot 10^{17}$  спин/г для поли-НД [36] и  $8 \cdot 10^{15}$  спин/г для поли-ТС [48]. Так же как и для других полисопряженных систем, сигнал ЭПР для ПДА легко насыщается при малых значениях мощности СВЧ-поля, и наблюдается связь интенсивности сигнала ЭПР со степенью кристалличности (со степенью упаковки в случае полисопряженных систем): чем больше кристалличность, тем меньше концентрация парамагнитных центров [192].

Аналогично полисопряженным системам для ПДА обнаружено влияние предистории образца на поведение параметров ЭПР. По-видимому, это связано с медленной релаксацией внутренних напряжений в кристалле и, как следствие, с изменением количества парамагнитных дефектов цепи, обусловленных этим процессом. Для поли-ТС в дополнение к обычному сигналу ЭПР обнаружен узкий ( $\Delta B = 0,9 \div 1,2$  Гс) сигнал ЭПР [192]. Для ПДА с  $\text{R}=\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$  при облучении образца светом с длиной волны  $\lambda \sim 700 \text{ нм}$  в «хвосте» оптического поглощения обнаружен узкий сигнал ( $< 3$  Гс). Этот сигнал неизвестной природы обратимо появляется и исчезает при всех температурах от гелиевой до комнатной. Время его жизни составляет часы при 4,2 К и секунды при 300 К [15].

Изучение температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР в поли-ТС привело к следующим результатам [193]. В диапазоне  $90 \div 220 \text{ К}$  парамагнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри, что говорит о постоянной плотности дефектов в этом диапазоне температур, если парамагнетизм ПДА связывать с дефектами структуры. Выше 220 К начинаются активационные процессы, приводящие к увеличению числа парамагнитных частиц. В диапазоне температур 233—353 К интенсивность сигнала ЭПР определяется выражением  $\chi'' = \chi_0'' [\exp(-\Delta E/2kT)] \cdot \hbar\omega/2kT$ , где  $\Delta E = 75 \pm 25 \text{ мэВ}$ ; эту величину связывают с энергией активации образования подвижных парамагнитных дефектов [46]. В этом же диапазоне температур измеряли произведение времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ( $T_1 T_2$ ) и установили, что при температуре

250 К происходит довольно резкая смена закона температурной зависимости произведения обратных времен релаксации:  $1/T_1 T_2 \sim T^{1,8}$  при температуре  $< 250$  К и  $1/T_1 T_2 \sim T^{9,3}$  при  $T > 250$  К, т. е. по-видимому, происходит смена механизма релаксации от прямого при низких температурах (теоретическое значение показателя степени температуры  $n=2$ ) до двухфононного рамановского ( $n=9$ ). Ниже температуры перехода молекулярные движения цепей «заморожены», при этом достигается их плотнейшая упаковка, и количество дефектов цепей постоянно. Выше этой температуры «размораживается» подвижность, и число дефектов определяется температурой. Видимо, не случайно именно в этом температурном диапазоне наблюдается фазовый переход, связанный с переориентацией заместителей [126, 135, 138, 140, 141].

Совокупность экспериментальных результатов свидетельствует о зависимости параметров сигнала ЭПР от природы исходного мономера, способа выделения полимера, температурной и морфологической истории образца [194]. Так, интенсивность сигнала ЭПР во время полимеризации при конверсии  $> 10\%$  может или уменьшаться (TS) [114], или возрастать (HD) [16]. Подобное поведение связывают с различной степенью напряженности образующихся полимерных цепей, которая больше в случае HD [16]. Об этом же говорит и большая ширина линии поглощения для HD. Предполагают также, что лишь незначительная часть всех дефектов цепи парамагнитна, большинство же дефектов непарамагнитны, а образование дефектов связывают с переходом непарамагнитного напряженного состояния полимерной цепи в более низкоэнергетическое состояние с нарушением конформации и образованием парамагнитных дефектов [192]. Различные, разрешенные по топологии и симметрии, дефекты теоретически рассмотрены в работе [195].

## **VII. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ**

По абсолютному значению темновой проводимости ПДА относятся к диэлектрикам. Величина темновой проводимости для полимеров, полученных из различных исходных мономеров, изменяется от  $10^{-16}$  до  $10^{-10}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  [69, 127, 128, 196]. Согласно кинетическому анализу носителей, темновая проводимость ПДА обусловлена ионизацией примесей [197]. Действительно, темновой ток определяется качеством кристалла, временем его выдержки под вакуумом перед измерениями и меняется от образца к образцу. Например, уменьшение величины темновой проводимости при переходе от измерений на воздухе к измерениям в вакууме составляет несколько порядков [10].

Позднее было установлено, что как темновая проводимость, подчиняющаяся закону Ома, так и темновой ток, ограниченный пространственным зарядом, определяются локализованными уровнями, находящимися на расстоянии  $0,80 \pm 0,02$  эВ от края зоны, и их концентрацией, соответствующей  $\leq 1$  центру на метр длины цепи полимера [198]. Уровень с энергией 0,80 эВ является донором для омической темновой проводимости и служит ловушкой для инжектированных носителей. При всех ориентациях монокристалла полимера относительно внешнего электрического поля и во всех режимах исследований темновой ток подчиняется закону  $i \sim \exp(-\Delta E/kT)$ , где  $\Delta E = 0,80$  эВ. Знак носителя определить не удалось.

По аналогии с известными результатами по допированию полиацетилена, образцы ПДА также подвергали обработке парами галогенов [199]. Так, поли-гексадин-2,4-ол-1 поглощал пары иода в количестве до 1,2 атомов на звено, образуя блестящий черный материал. Темновая проводимость увеличивалась на 6÷7 порядков, и по величине ее возрастания эффект оказался почти таким же, как и для (СН) $_x$ . Поли-октадин-3,5-диол-1,8 не изменял окраску и не прибавлял в весе при обработке его парами или раствором иода, что объясняется плотной молекулярной упаковкой связанных водородными связями макромолекул, между которыми сильно затруднена диффузия крупных молекул иода. Допирование

иодом проводили для двухслойных пленок полидиацетиленкарбоновых кислот. В этом случае увеличение темновой проводимости не столь велико, и  $\sigma$  возрастает от  $10^{-10}$  до  $10^{-7}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ . Возрастание проводимости обратимо: после удаления иода проводимость возвращается к своему начальному значению [200]. Несколько лучшие результаты были получены, когда допирование проводили до полимеризации. Например, получили удельную проводимость  $\sigma = 10^{-4}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  для кристалла TS, допированного иодом и заполимеризованного при комнатной температуре [201]. Аналогичные исследования были проведены для других ДА, изучалось влияние различных факторов на удельную проводимость допированных полимеров.

Значительное число работ посвящено изучению фотопроводимости ПДА. В качестве общей закономерности установлено, что максимум спектральной кривой фотопроводимости всегда сдвинут в область более высоких энергий по отношению к максимуму в спектре оптического поглощения. Абсолютное значение фототока для ПДА сильно зависит от природы мономера и может изменяться на несколько порядков [2, 10, 117]. Выход фотоносителей тока обоих знаков одинаков, что свидетельствует о биполярной генерации носителей [202]. Для фототока наблюдается приблизительно линейная зависимость силы тока от интенсивности возбуждающего света [127]. Для фотопроводимости так же как и для других физических свойств, наблюдается анизотропия: для света, поляризованного параллельно цепи, фототок в  $\sim 10$  раз [128], а квантовый выход образования носителей в  $\sim 100$  раз [203] выше, чем для света, поляризованного перпендикулярно цепи. Отношение фототока к темновому току при 300 К равно  $\sim 300$ ; эта величина увеличивается с понижением температуры до  $\sim 600$  при 120 К и напряженности электрического поля 1300 В/см [127].

Подвижность носителей — одна из важнейших характеристик фотопроводников — является необычайно высокой для органических материалов, и по данным, полученным различными методами, для разных образцов изменяется в широких пределах: от  $1 \div 5$  см $^2$ /В·с [202—206] до  $10^2$  [207],  $2,8 \cdot 10^3$  [133],  $6 \cdot 10^3$  [208] и даже  $2 \cdot 10^5$  см $^2$ /В·с [209]. Значения подвижности, рассчитанные методами квантовой химии, имеют значения  $10^3$  [97] и  $1,7 \cdot 10^3$  см $^2$ /В·с [107]. Другие авторы [206, 210] продолжают принимать для подвижности значение  $1 \div 10$  см $^2$ /В·с. Более тщательные эксперименты и теоретическое рассмотрение механизма образования и кинетики носителей должны указать истинную величину подвижности и дать ответ о причинах столь сильных расхождений в экспериментальных значениях.

Для подвижности, как и для других физических свойств, наблюдается анизотропия:  $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} = 10^2 \div 10^3$  [128, 198, 203, 204]. Еще большее значение анизотропии ( $> 10^4$ ) определено для микроскопической подвижности<sup>14</sup>. Дрейфовая скорость движения носителей имеет значения в диапазоне от 240 [204] до 900 м/с [202], а в работе [209] получен неожиданный результат, что эта скорость имеет постоянное значение  $2 \cdot 10^3$  м/с, которое не зависит от напряженности электрического поля, вплоть до самых малых значений ( $E \leq 1$  В/см) и которое соизмеримо с оценкой скорости звука, равной  $5 \cdot 10^3$  м/с [42].

Время жизни носителей по разным оценкам составляет от  $10^{-6} \div 10^{-8}$  с [128, 202, 205] до  $10^{-13}$  с [133]. Из-за различия в оценках подвижности и времени жизни носителей, длина их свободного пробега оценивается в широком диапазоне: от  $\sim 10$  нм для моно- и мультислоев Cd-солей полидиацетиленкарбоновых кислот [211] до 1 мм в монокристалле поли-TS [207, 209]. Последнее значение удивительно хорошо совпадает со средней длиной ненарушенных участков цепи сопряжения полимера ( $0,1 \div 1$  мм), полученной из измеренной плотности дислокаций ( $\sim 10^{13}$  м $^{-2}$ ) [212], и, если это совпадение не случайно, то длина свободного пробега

<sup>14</sup> См. Seiferheld U., Ries B., Büssler H. J. Phys., C., Solid State Phys.. 1983, v. 16, p. 5189.

лимитируется лишь дислокациями монокристалла, которые являются ловушками для носителей. Средняя длина пробега носителя между взаимодействиями с акустическими фононами оценена в 8 мкм [209]. Эффективная масса носителя имеет удивительно маленькое значение ( $m^* = 0,05 m_0$ ) для органических кристаллов [133].

При изучении фотопроводимости в широком диапазоне энергий квантов света (от 0,62 до 3,1 эВ) выяснены основные качественные закономерности поведения спектральной кривой [207, 213]. Одной из главных особенностей оказался быстрый спад фотопроводимости при  $\hbar\omega < 0,8$  эВ, что находится в соответствии с данными [198] о существовании в ПДА локализованных примесных уровней с той же энергией. Спектральную кривую фотопроводимости можно разделить на три области: 1) в области  $\hbar\omega < 2,0$  эВ фотопроводимость осуществляется за счет ионизации примесей; 2) в области  $2,0 < \hbar\omega < 2,4$  эВ она возникает за счет экситонного поглощения с последующей автоионизацией экситонов; 3) в области  $\hbar\omega > 2,4$  эВ наблюдается прямая генерация носителей тока при межзонном переходе. Квантовая эффективность облучения высока в первой и третьей областях и мала во второй. Максимум фотопроводимости в первой области при 1,64 эВ [197] объяснить довольно трудно. Неясно также, случайно ли то, что энергетическое положение этого максимума приблизительно равно удвоенной энергии ловушек.

Для тока, текущего вдоль полимерной цепи, справедлива модель одномерной проводимости [213—217]. По своим электронным свойствам ПДА принадлежат к классу полупроводников с широкими зонами. Для них с помощью расчета и методами электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), инжекции [208] и фотоэмиссии [218] электронов установлено существование зон шириной в несколько электрон-вольт. Однако непонятно, каким образом эти результаты согласуются с наблюдаемой для ПДА высокой подвижностью носителей тока, характерной лишь для полупроводников с узкими зонами.

По сравнению со многими полимерами с сопряженными связями, ПДА имеют довольно низкие электрофизические характеристики. Причин для этого несколько. Во-первых, структура цепи этих полимеров существенно одномерная, что приводит к эффективной рекомбинации носителей, находящихся на одной цепи, и, как следствие, к их малой концентрации. Действительно, не наблюдается больше двух носителей на одну полимерную цепь [209]. Во-вторых, чистый монокристалл ПДА содержит очень малое количество примесей и дефектов, следовательно, примесная проводимость мала. В-третьих, особенностью оптического поглощения ПДА является то, что вероятность перехода на экситонные уровни значительно выше, чем прямой межзонный переход. Экситонные состояния расположены на  $\sim 0,5$  эВ ниже дна зоны проводимости, а время их жизни очень мало. Поэтому вероятность термической ионизации экситонов с образованием свободных носителей ничтожно мала. Эти обстоятельства создают серьезные препятствия для практического использования ПДА в качестве фотопроводников.

С другой стороны, величина подвижности носителей в ПДА очень большая. Поэтому, если бы удалось создать высокую концентрацию носителей (одним из препятствий для осуществления чего является одномерный характер цепи полимера), то можно было бы надеяться на получение высоких электрофизических характеристик ПДА. Другой путь увеличения фотопроводимости заключается в сенсibilизации фотопроводимости либо за счет хромофоров, являющихся частью боковых заместителей цепи ПДА, либо путем введения хромофоров, способных к сокристаллизации с мономерами ПДА с дальнейшим образованием ПДА. В обоих случаях следует добиваться расположения хромофора как можно ближе к цепи полимера с тем, чтобы перенос заряда осуществлялся наиболее эффективно. Кроме того, введение хромофоров не должно препятствовать проведению твердофазной полимеризации, а их электронная структура должна наилучшим образом способствовать сенсibilизации фотопроводимости ПДА. Первая попытка подобного рода была предпри-

нята при изучении фотопроводимости поли-DCHD, содержащего боковые карбазольные группы [219].

Возможно, улучшения электрофизических свойств можно достичь путем использования изоструктурного (т. е. не меняющего структуру кристалла или мультислоев ПДА) допирования.

### VIII. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ

Применение метода комбинационного рассеяния для изучения ПДА является одним из примеров, иллюстрирующих широкие возможности этого метода [6]. В отличие от других методов, спектроскопия КР может дать прямую информацию о порядке чередования связей в полимере, о степени их напряженности, о влиянии окружающей мономерной матрицы на растущую полимерную цепь [4, 5]. Несмотря на то что, согласно анализу, общее число активных в КР колебаний в ПДА довольно велико, лишь небольшая их часть резонансно усиливается, и вследствие этого спектры КР сильно упрощаются. Объясняется это тем, что интенсивное оптическое поглощение, наблюдаемое в видимой области за счет возбуждения системы  $\pi$ -электронного сопряжения полимерной цепи, приводит к резонансному усилению лишь тех колебаний, которые вызывают модуляцию электронной плотности вдоль цепи. Эффект резонансного усиления настолько велик, что спектры КР без шумов возможно регистрировать всего лишь от 20 монослоев ДА [220], или при конверсии мономера много меньше 1% [221]. Нормальные колебания основной цепи, не вызывающие модуляцию электронной плотности вдоль цепи, и колебания боковых групп практически неактивны в спектрах КР.

В спектрах КР образцов ДА и ПДА наблюдается от четырех до десяти линий в области  $600 \div 2200 \text{ см}^{-1}$  [177]. Излучение сильно поляризовано для всех линий, причем вектор электрического поля параллелен направлению полимерной цепи [138]. Положение и форма линий зависят от природы заместителей, температуры, механического напряжения, прикладываемого к образцу, длины волны возбуждающего света.

Наибольшее количество исследований проведено для TS и для его частично и полностью полимеризованных образцов. Для полностью полимеризованных кристаллов поли-TS наблюдается всего четыре интенсивные линии в спектрах КР:  $\tilde{\nu}_1 = 2086$ ,  $\tilde{\nu}_2 = 1485$ ,  $\tilde{\nu}_3 = 1203$  и  $\tilde{\nu}_4 = 952 \text{ см}^{-1}$ . Исследовали изменение положений этих линий во время полимеризации [221]. На стадии индукционного периода полимеризации (конверсия мономера  $< 10\%$ ) частоты в спектрах КР от степени полимеризации не зависят. При дальнейшей полимеризации значения частот увеличиваются; сдвиг для  $\tilde{\nu}_1$  и  $\tilde{\nu}_2$  много больше, чем для  $\tilde{\nu}_3$  и  $\tilde{\nu}_4$  и составляет, например, для  $\tilde{\nu}_1$  величину  $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, установлено, что полимеризация пространственно неоднородна. Это проявляется, в частности, в уширении линий, появлении дополнительных линий и в том, что интенсивность и частота линий чувствительны к положению лазерного луча относительно поверхности облучаемого образца [221].

Была исследована зависимость сдвига частот при приложении внешних механических напряжений к поли-TS [222, 223]. Линии КР сдвигаются при этом в область более высоких частот, а максимум оптического поглощения при 2 эВ, напротив, сдвигается в область меньших энергий со «скоростью»  $\sim 7 \text{ мэВ/кбар}$ . Оба этих результата находятся в удовлетворительном согласии с предсказаниями по методу молекулярных орбиталей. Предполагается, что изменения частот линий КР в процессе полимеризации и сдвиг частот в случае приложения к образцу внешних механических напряжений имеют общую основу, а именно, они обусловлены возникновением напряжений полимерной цепи и изменением силовых постоянных связей.

Методом КР была исследована термическая полимеризация MBS — мономера, изоморфного с TS [19, 63]. Положение линий в спектрах КР для MBS практически совпадает с их положением для TS, хотя в MBS



начальное молекулярное напряжение полимерной цепи больше. Этот избыток напряжения, однако, устраняется уже на самых ранних стадиях полимеризации MBS за счет более легкой по сравнению с TS переориентации боковых заместителей, что приводит к большему времени жизни активного центра и большему значению предэкспоненциального множителя, а в результате определяет существенное отличие кинетических кривых полимеризации TS и MBS.

Методом КР были исследованы и другие ПА. Для частично и полностью полимеризованного ВРГ спектры богаче линиями, чем для TS [125], что может объясняться наличием не имеющих центра симметрии структур, резонансным взаимодействиям Ферми, или, наконец, существованием колебаний в заместителях, связанных с остовом полимера. Сдвиг частот в спектрах КР для ВРГ при переходе от мономера к полимеру больше, чем для TS [224].

Для поли-HDU в отличие от поли-TS частоты линий КР при растягивающих напряжениях линейно уменьшаются с удлинением образца [225]. Методом КР-спектроскопии показано, что фазовый переход в DCHD обусловлен перестройкой боковых групп, что приводит к изменению напряжения кристалла [160]. Сдвиг частот при введении феназина в сокристаллизующуюся композицию с диацетиленмонокарбоновой кислотой мал, что свидетельствует о хорошей сокристаллизации, не вызывающей дополнительных напряжений [34].

Наблюдали очень интенсивную узкую линию в спектре КР при абсорбции молекул  $O_2$  на поверхности монокристаллов некоторых ПА [226]. Резонансное усиление в этом случае осуществляется за счет значительного переноса заряда от сопряженного остова к молекуле  $O_2$  при электронном переходе в ПА с энергией 2,39 эВ. Для монокристалла поли-TS получено значение рамановской частоты  $\tilde{\nu} = 1521 \text{ см}^{-1}$ .

В связи с большим количеством наблюдаемых линий от боковых функциональных групп в ИК-спектрах диацетиленов и их полимеров и сложностью интерпретации этих линий, исследования проводили лишь в ближней ( $\tilde{\nu} = 3500 \div 12\,000 \text{ см}^{-1}$ ) [227] и дальней ( $\tilde{\nu} = 5 \div 120 \text{ см}^{-1}$ ) [143] ИК-областях.

#### IX. ДРУГИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ

Полидиацетилены обладают довольно высокими механическими свойствами. Например, для поли-HDU предел прочности на разрыв  $\sim 1,7 \cdot 10^7 \text{ Па}$ , а динамический модуль  $\sim 4,7 \cdot 10^6 \text{ Па}$  [228]. Если рассчитать модуль на одну молекулу ПА, то он имеет почти такое же значение, как у алмаза. Максимальное разрушающее напряжение зависит от размера образца: оно тем больше, чем меньше размер кристалла, что свидетельствует об определяющей роли дислокаций или иных дефектов в разрушении образца. Анизотропия механических свойств ПА выражена очень сильно [229]. Подробнее механические свойства рассмотрены в работе [230].

Температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha$  для исследованных ПА имеет отрицательное значение в широком диапазоне температур [231—233], что связывают в основном с увеличением амплитуды вращательных колебаний при росте температуры и с обусловленным этим эффектом уменьшением длины цепи полимера. Типичные значения  $\alpha$  составляют  $-10^{-5} \div -10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

Определены значения и температурная зависимость удельной теплоемкости монокристалла поли-TS в диапазоне температур от 3 до 300 К [144]. Экспериментальные результаты хорошо описываются моделью длинных цепей с наличием акустических и оптических фононов.

Для поли-TS наблюдали пьезоэлектрический эффект [155, 234], что весьма странно, так как теория предсказывает его существование лишь для молекулярных кристаллов, не имеющих центральной симметрии. При проведении измерений вдоль оси  $b$  пьезоэлектрическая константа с изменением температуры несколько раз изменяет свой знак, а ее мак-

симальное значение равно  $\sim 10^{-10}$  ед. СГС. Пироэлектрические свойства наблюдались и для других ПДА [235].

Для изучения растворов поли-3(4) ВСМУ использовали метод ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  [92, 236] и установили, что эти полимеры обладают (А)-структурой цепи, и в гелеобразном состоянии имеется жесткая плоская конформация цепи.

Метод ЭСХА использовали для определения положения и ширины валентной зоны и зоны проводимости [237—240]. Потенциалы ионизации для нескольких исследованных ПДА имеют близкие значения и составляют  $7 \pm 1$  эВ. К сожалению, применение ЭСХА осложнено значительным вкладом от фотоэлектронов, испускаемых заместителями, что не дает возможности определить другие параметры электронного строения цепи полимера.

В отличие от ЭСХА, метод фотоэмиссии электронов [218] не имеет проблем, связанных с движением заряда внутри материала, и полученные с его помощью результаты, возможно, являются более надежными. Так, для потенциала ионизации получено значение  $7 \pm 1$  эВ, сродство к электрону равно  $5 \pm 1$  эВ, ширина запрещенной зоны составляет  $2,1 \pm \pm 0,1$  эВ. Согласно измерениям диамагнитной восприимчивости, сопряжение в ПДА носит существенно одномерный характер с большой областью делокализации электронов [241].

## Х. ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВ И ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ

Специфика реакционной способности ДА, особенности строения, изменения физических свойств при переходе от мономера к полимеру и ряд физических свойств полимеров на основе ДА определяют возможные области использования этих соединений.

Например, ДА с  $R=R'=\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  (HDDBU) и  $R=R'=\text{CH}_2\text{OCONHC}_2\text{H}_5$  ускоряют радиационную сшивку полиэтилена (ПЭ) [242]. Доза облучения смеси ПЭ+HDDBU, необходимая для достижения гель-точки, в 15 раз меньше, чем для чистого ПЭ. Причина, по которой радиационную сшивку ПЭ ускоряют лишь указанные выше ДА, заключается в том, что эти мономеры гомогенно сокристаллизуются с ПЭ, тогда как другие при смешивании образуют свою собственную фазу.

Многообразные изменения цвета ДА во время полимеризации предложено использовать для непосредственной визуальной индикации радиационной и термической предыстории образцов [87, 243, 244]. При этом как индивидуальные ДА, так и их многочисленные сокристаллизующиеся композиции являются очень чувствительными и визуально наблюдаемыми индикаторами доз облучения  $\gamma$ -лучами в диапазоне от 50 рад до 50 Мрад.

Обратимые термохромные переходы, происходящие для разных ПДА в температурном интервале от  $-180^\circ$  до  $220^\circ$ , возможно использовать в качестве индикаторов температур, а также в индицирующих устройствах [245].

Диацетилены и полимеры на их основе могут быть использованы в качестве индикаторов на озон [246], так как уже малые количества этого газа вызывают обесцвечивание материалов за счет нарушения цепи сопряжения.

Растворимость некоторых ПДА, а также их способность изменять цвет при изменении внешних условий позволяет создать на их основе однокомпонентные чернила и красители [247].

Сокристаллизующиеся композиции из HDU и симметричного ДА с  $R=R'=\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$  предложено использовать для регистрации отпечатков пальцев [248]: на поверхности, содержащей следы жира, полимеризации не происходит, тогда как на чистой поверхности осуществляется термическая полимеризация с изменением цвета до красного или фиолетового в течение  $\sim 10$  мин при комнатной температуре, или  $\sim 1$  мин при  $120^\circ\text{C}$ .

Способность ДА изменять свой цвет при полимеризации под воздействием внешних источников (облучение УФ-светом,  $\gamma$ -лучами, электронами) вызвало многочисленные предложения по их использованию в качестве носителей информации. При этом возможно получить высокую плотность записи. Например, достигнутое для монокристалла TS разрешение ( $\geq 1000$  линий/мм) лучше, чем у высокоразрешающих фотопленок на основе AgBr и фоторезистов [249]. На том же монокристалле TS, видимо впервые для органических кристаллов получены амплитудные и фазовые голограммы [249, 250], также с высоким разрешением. Некоторым недостатком монокристалла TS является его хрупкость. Технологичность использования ДА в целях записи информации может быть улучшена при использовании мультислоев [251]. Важным преимуществом при применении ДА с этой целью может явиться тот факт, что не требуется проводить процесс проявления для получения изображения или информации.

Весьма перспективным может оказаться применение ДА, в особенности мультислоев, в качестве фото- и электронных резистов в литографии. Общими требованиями, предъявляемыми к используемым с этой целью материалам, является высокое разрешение, контрастность, высокая чувствительность, однородность покрытия и др. [252]. Первые полученные результаты (разрешение  $\sim 50$  нм, чувствительность  $\leq 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>) свидетельствуют о перспективности применения мультислойных покрытий в электронной и фотолитографии [252—254].

Еще одной возможностью записи и хранения информации является реализация предложения об использовании мультислоев, каждый из которых может нести электрический заряд [255]; заряд фотоинжектируется в пленку во временной последовательности, соответствующей вводимой информации, и далее с помощью управляющего электрического поля пространственно распределяется и упорядочивается.

Не менее многообещающими являются перспективы применения ДА и их полимеров в нелинейной оптике. Помимо рассмотренного выше высокого значения коэффициента нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка, что само по себе является важным для практических приложений, сообщается [188, 256] о возможности генерации второй гармоники излучения на ДА и их полимерах, причем характеристики намного улучшены по сравнению с известными значениями для таких, например, неорганических материалов, как ниобат лития. Существуют предложения об использовании ДА и полимеров на их основе в качестве плоских волноводов и других нелинейных оптических элементов [190], причем потери в волноводах очень малы и имеют значения  $0,01 \div \div 0,1$  дБ/км [256].

Следует, однако, отметить, что несмотря на отличные прогнозы в использовании ДА и их полимеров в практических целях, имеется ряд существенных препятствий для их широкого применения. Дело в том, что зачастую мономерные диацетилены можно получить только в результате довольно сложных многостадийных синтезов; они должны храниться в специальных условиях (в растворе или при низких температурах в темноте); монокристаллы приходится выращивать по специальным методикам; также непросто получить и мультислои. Перспективы использования ДА и ПДА, однако, настолько широки и многообещающи, что эти временные трудности наверняка будут преодолены.

## **XI. МОНО- И МУЛЬТИСЛОИ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВ**

Выше были рассмотрены вопросы кинетики и механизма полимеризации, физические свойства и применение диацетиленов и полиацетиленов в основном на примере их монокристаллов в связи с тем, что способность образовывать монокристаллы является их особенностью и определяет многие экспериментально наблюдаемые параметры и свойства. Практически, за исключением нескольких иллюстративных примеров, не были рассмотрены диацетилены, способные образовывать моно- и мультислои. Этот класс диацетиленов в последнее время привлекает к

себе особое внимание в связи с перспективами их использования на практике (см. гл. IX настоящего обзора).

К классу диацетиленов, способных образовывать моно- и мультислои, относятся несимметрично замещенные ДА, один из заместителей которых имеет ярко выраженный гидрофобный, а другой — гидрофильный характер и имеющие наиболее часто строение  $\text{H}(\text{CH}_2)_m-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , где  $m, n \geq 0$ , а  $\text{X}=\text{H}$  или катион щелочного металла. Эти диеновые кислоты, помещаемые из растворителя на поверхность воды, ориентируются на ней строго определенным образом. Если в жидкую фазу начать погружать подложку, поверхность которой обработана специальным образом для увеличения ее взаимодействия с гидрофобным концом молекулы ДА, то мономолекулярный слой ДА может быть «снят» с поверхности воды и перенесен на подложку с сохранением ориентации заместителей; при этом определенным образом ориентируются и сами диацетиленовые связи. Таким образом, монослой, находящийся на подложке, структурно подготовлен для последующей топохимической полимеризации. Подобную процедуру по переносу монослоя с поверхности воды на подложку можно проводить многократно; количество нанесенных слоев определяется числом погружений подложки в воду. Этот способ получения моно- и мультислоев носит название метода Ленгмюра—Блоджетт<sup>15</sup>.

Не рассматривая подробно из-за ограниченного объема обзора всех вопросов, связанных с моно- и мультислоями ДА, упомянем все же ряд важнейших работ. Синтез и полимеризация диеновых кислот описаны в работах [257—266], структура и морфология образующихся моно- и мультислоев — в [267—275], свойства — в [276—280], а практические применения рассмотрены в работах [190, 252, 253, 281, 282]. Естественно, что в некоторых работах рассматриваются и смежные вопросы.

На основе диацетиленов созданы моно- и мультислои, являющиеся моделями биологических мембран и отличающиеся по сравнению с другими подобными объектами улучшенными свойствами. Синтез и свойства ряда подобных соединений описаны в работах [283—289].

В настоящее время область полимерной и физической химии, связанная с изучением ДА и полимеров на их основе, переживает период роста: расширяются классы вновь синтезируемых ДА, увеличивается спектр физических свойств, появляются новые интересные качества, расширяются области их практического применения. Проводимые исследования представляют интерес еще и потому, что получаемые результаты и сделанные выводы имеют отношение ко всем полимерам с системой сопряжения вообще. То обстоятельство, что многие диацетилены получают в виде монокристаллов, дает уникальную возможность применять для их исследования новейшие экспериментальные методики, многие из которых впоследствии могут быть перенесены на изучение и других полимеров с сопряженными связями.

В результате проведенных исследований стали понятными многие ранее невыясненные вопросы, например, влияние системы сопряженных связей на физические свойства, особенности оптического поглощения и роль экситонов, характер и механизм темновой и фотопроводимости, вопросы инициирования, механизма и кинетики полимеризации и ряд других. Естественно, что в этих областях существует и ряд нерешенных вопросов. Большой интерес представляет также и изучение фазовых переходов в полидиацетиленах, которые сопровождаются изменением ряда физических свойств. Здесь предстоит определить параметры порядка, критические показатели и сопоставить наблюдаемые переходы с какой-

---

<sup>15</sup> Недавно состоялась Первая международная конференция по пленкам Ленгмюра — Блоджетт, материалы которой опубликованы в *Thin Solid Films*, 1983, 99, № 1—3 (Proc. I Int. Conference on Langmuir—Blodgett Films. Durham, 1982). В этом же сборнике приведена история вопроса; в сборнике содержатся методы получения подобных пленок, в частности, и на основе ДА, методики и результаты их исследований, ряд практических применений.

то известной моделью из теории критических явлений, а, возможно, построить и свою собственную теорию.

Чисто научный интерес и в особенности перспективы практического использования полидиацетиленов являются хорошим стимулом для изучения полидиацетиленов и общего прогресса в этой области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wegner G. Z. Naturforsch., 1969, B. B24, S. 824.
2. Wegner G. In: Molecular Metals/Ed. by W. E. Hatfield. New York: Plenum Press, 1979, p. 209.
3. Baughman R. H., Yee K. C. Macromol. Rev., 1978, v. 13, p. 219.
4. Bloor D. In: Lecture Notes in Physics, 1980, № 113, p. 14.
5. Bloor D. Amer. Chem. Soc., Symposia, 1981, № 162, p. 81.
6. Блур Д., Престон Ф. Х., Андо Д. Дж., Батчелдер Д. Н. В сб.: Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. Пер. с англ. под ред А. Л. Бучаченко. М.: Химия, 1980, с. 85.
7. Enkelmann V. In: Lecture Notes in Physics, 1980, № 113, p. 1.
8. Patel G. N., Miller G. G. J. Macromol. Sci.-Phys., 1981, v. B20, № 1, p. 111.
9. Wegner G. Faraday Disc., 1979, № 68, p. 494.
10. Baughman R. H., Chance R. R. Annals of the N. Y. Acad. Sci., 1978, v. 313, p. 705.
11. Wegner G. In: Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals/Ed. by H. J. Keller. New York: Plenum Press, 1977, p. 297.
12. Williams J. O. Advances in Physical Organic Chemistry, v. 16. London: Acad. Press 1978, p. 159.
13. Baughman R. H. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 1511.
14. Baughman R. H. In: Contemporary Topics in Polymer Science, v. 2/Ed. by E. M. Pearce, J. R. Schaeigen. New York: Plenum Press, 1977, p. 205.
15. Kaiser J., Wegner G., Fisher E. W. Isr. J. Chem., 1972, v. 10, № 2, p. 157.
16. Bloor D., Stevens G. C. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 703.
17. Wegner G. Makromol. Chem., 1972, B. 154, S. 35.
18. Patel G. N., Duesler E. N., Curtin D. Y., Paul I. C. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 461.
19. Bloor D., Ando D. J., Fisher D. A., Hubble C. L. In: Molecular Metals/Ed. by W. E. Hatfield. New York: Plenum Press, 1979, p. 249.
20. Enkelmann V. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, p. 951.
21. Wilson R. B., Duesler E. N., Curtin D. Y., Paul I. C., Baughman R. H., Preziosi A. F. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 509.
22. Takeda K., Wegner G. Makromol. Chem., 1972, B. 160, S. 349.
23. Rao M. Ch., Balasubramanian D. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 939.
24. Chance R. R., Patel G. N., Turi E. A., Khanna Y. P. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1307.
25. Patel G. N., Chance R. R., Turi E. A., Khanna Y. P. Ibid., 1978, v. 100, p. 6644.
26. McGhie A. R., Kalyanaraman P. S., Garito A. F. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1978, v. 16, p. 335.
27. Albouy P. A., Keller P., Pouget J. P. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6556.
28. Chance R. R., Yee K. C., Patel G. N., Lyons A. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, № 2, p. 148.
29. Garito A. F., McGhie A. R., Kalyanaraman P. S. In: Molecular Metals/Ed. by W. E. Hatfield. New York: Plenum Press, 1979, p. 255.
30. Yee K. C. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, № 2, p. 165.
31. Miller G. G., Patel G. N. Polym. J. (Tokyo), 1981, v. 13, p. 1075.
32. Day D., Lando J. B. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, p. 1009.
33. Patel G. N. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, № 2, p. 154.
34. Tieke B., Bloor D. Makromol. Chem., 1981, B. 182, S. 133.
35. Baughman R. H. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 3110.
36. Chance R. R., Sowa J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6703.
37. Patel G. N. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 1591.
38. Enkelmann V., Leyrer R. J., Wegner G. Makromol. Chem., 1979, B. 180, S. 1787.
39. Baughman R. H., Chance R. R. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 4113.
40. Lochner K., Bässler H., Hinrichsen Th. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979, B. 83, S. 899.
41. Lochner K., Bässler H. Ibid., 1980, B. 84, S. 880.
42. Grimm H. Phys. Rev., 1982, v. B25, p. 1709.
43. Patel G. N. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1170.
44. Hori Y., Kispert L. D. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3173.
45. Bubek C., Sixl H., Newmann W. Chem. Phys., 1980, v. 48, p. 269.
46. Eichele P., Schworer M., Huber R., Bloor D. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 42, p. 342.
47. Stevens G. C., Bloor D. Ibid., 1976, v. 40, p. 37.
48. Stevens G. C., Bloor D. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975, v. 13, p. 2411.
49. Chance R. R., Patel G. N. Ibid., 1978, v. 16, p. 859.
50. Burdett J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 5458.
51. Lochner K., Hinrichsen Th., Hofberger W., Bässler H. Phys. Stat. Solidi 1978, B. A50, № 1, S. 95.
52. Kröhnke C., Enkelmann V., Wegner G. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 71, p. 38.

53. Leyrer R. J., Wegner G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979, B. 83, S. 470.
54. Schermann W., Wegner G., Williams J. O., Thomas J. M. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975, v. 13, № 4, p. 753.
55. Flytzanis Chr. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1982, v. 23, № 2, p. 153.
56. Bertault M., Fave J. L., Schott M. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 62, p. 161.
57. Tieke B., Wegner G. Makromol. Chem., 1978, B. 179, S. 2573.
58. Braunschweig F., Bässler H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, B. 84, S. 177.
59. Fouassier J. P., Tieke B., Wegner G. Isr. J. Chem., 1979, v. 18, № 3—4, p. 227.
60. Bubeck C., Tieke B., Wegner G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1982, B. 86, S. 499.
61. Ando D. J., Bloor D., Hubble C. L., Williams R. L. Makromol. Chem., 1980, B. 181, S. 453.
62. Williams R. L., Ando D. J., Bloor D., Hursthouse M. B. Polymer, 1980, v. 21, p. 1269.
63. Bloor D., Ando D. J., Hubble C. L., Williams R. L. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 779.
64. Ando D. J., Bloor D., Tieke B. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1980, v. 1, p. 385.
65. Enkelmann V. Makromol. Chem., 1978, B. 179, S. 2811.
66. McGhie A. R., Kalyanaraman P. S., Garito A. F. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 50, № 1—4, p. 287.
67. Newmann W., Sixl H. Chem. Phys., 1980, v. 50, p. 273.
68. Enkelmann V., Schleier G., Wegner G., Eichele H., Schwoerer M. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 52, p. 314.
69. Yee K. C., Chance R. R. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, p. 431.
70. Enkelmann V., Leyrer R. J., Schleier G., Wegner G. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, № 1, p. 168.
71. Hori Y., Kispert L. D. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 3826.
72. Bubeck C., Hersel W., Newmann W., Sixl H., Waldmann J. Chem. Phys., 1980, v. 51, p. 1.
73. Huber R., Schwoerer M., Bubeck C., Sixl H. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 53, p. 35.
74. Hartl W., Schwoerer M. Chem. Phys., 1982, v. 69, p. 443.
75. Hersel W., Sixl H., Wegner G. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 73, p. 288.
76. Bubeck C., Sixl H., Wolf H. C. Chem. Phys., 1978, v. 32, p. 231.
77. Huber R., Schwoerer M. Chem. Phys. Letters., 1980, v. 72, p. 10.
78. Newmann W., Sixl H. Chem. Phys., 1981, v. 58, p. 303.
79. Niederwald H., Richter K. H., Güttler W., Schwoerer M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, v. 93, p. 247.
80. Bhattacharjee H. B., Patel G. N. J. Photochem., 1981, v. 16, № 2, p. 85.
81. Shand M. L., Chance R. R. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 5834.
82. Chance R. R., Shand M. L. Ibid., 1980, v. 72, p. 948.
83. Prock A., Shand M. L., Chance R. R. Macromolecules, 1982, v. 15, p. 238.
84. Mondong R., Bässler H. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 78, p. 371.
85. Braunschweig F., Bässler H. Ibid., 1982, v. 90, p. 41.
86. Bubeck C., Tieke B., Wegner G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1982, B. 86, S. 495.
87. Patel G. N. Rad. Phys. Chem., 1981, v. 18, p. 913.
88. Gross H., Sixl H., Kröhnke C., Enkelmann V. Chem. Phys., 1980, v. 45, p. 15.
89. Chance R. R., Patel G. N., Witt J. D. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 206.
90. Patel G. N., Walsh E. K. J. Polym. Sci., Polym. Letters. Ed., 1979, v. 17, p. 203.
91. Se K., Ohmura H., Kotaka T. Polym. J. (Tokyo), 1982, v. 14, p. 895.
92. Plachetta C., Schulz R. C. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 815.
93. Bloor D., Batchelder D. N., Ando D. J., Read R. T., Young R. J. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1981, v. 19, p. 321.
94. Овчинников А. А., Украинский И. И., Квенцель Г. Ф. Успехи физ. наук, 1972, т. 108, с. 81.
95. Ukrainskii I. I. Phys. Stat. Solidi, 1981, B. B106, S. 55.
96. Baughman R. H., Chance R. R. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1976, v. 14, p. 2037.
97. Wilson E. G. J. Phys., C: Solid State Phys., 1975, v. 8, p. 727.
98. Parry D. E. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 43, p. 597.
99. Whangbo M.-H., Hoffmann R., Woodward R. B. Proc. Roy. Soc., 1979, v. A366, p. 23.
100. Boudreaux D. S., Chance R. R. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 51, p. 273.
101. Boudreaux D. S. Ibid., 1976, v. 38, p. 341.
102. Balasubramanian K., Yarkony D. R. Ibid., 1980, v. 70, p. 374.
103. Parry D. E. Ibid., 1977, v. 46, p. 605.
104. Yarkony D. R. Chem. Phys., 1978, v. 33, p. 171.
105. Philpott M. R. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 50, p. 18.
106. Dinur U., Karplus M. Ibid., 1982, v. 88, p. 171.
107. Kertész M., Koller J., Azman A. Chem. Phys., 1978, v. 27, p. 273.
108. Kertész M. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 56, p. 18.
109. Jagodic F., Koller J., Kertész M., Azman A. Prepr. Short Commun. IUPAC, 1979, Macro Mainz, v. 3, p. 1483.
110. Karpfen A. J. Phys., C: Solid State Phys., 1980, v. 13, p. 5673.
111. Brédas J. L., Chance R. R., Silbey R., Nicolas G., Durand Ph. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 255.
112. Brédas J. L., Chance R. R., Baughman R. H., Silbey R. Ibid., 1982, v. 76, p. 3673.
113. Berlin A. A., Vinogradov G. A., Ovchinnikov A. A. J. Macromol. Sci.-Chem., 1977, v. A11, p. 1701.

114. Bloor D., Ando D. J., Preston F. H., Stevens G. C. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 24, p. 407.
115. Hood R. J., Müller H., Eckhardt C. J., Chance R. R., Yee K. C. Ibid., 1978, v. 54 p. 295.
116. Bloor D., Preston F. H. Phys. Stat. Solidi, 1976, B. A37, S. 427.
117. Müller H., Eckhardt C. J., Chance R. R., Baughman R. H. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 50, p. 22.
118. Eckhardt H., Eckhardt C. J., Yee K. C. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 5498.
119. Bloor D., Koski L., Stevens G. C., Preston F. H., Ando D. J. J. Mater. Sci., 1975, v. 10, p. 1678.
120. Patel G. N., Chance R. R., Witt J. D. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1978, v. 16, p. 607.
121. Patel G. N., Chance R. R., Witt J. D. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 4387.
122. Eckhardt C. J., Müller H., Chance R. R. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1980, v. 52, № 1—4, p. 269.
123. Reimer B., Bässler H., Hesse J., Weiser G. Phys. Stat. Solidi, 1976, B. B73, S. 709.
124. Bloor D. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 42, p. 174.
125. Bloor D., Hersel W., Batchelder D. N. Ibid., 1976, v. 45, p. 411.
126. Bloor D., Preston F. H., Ando D. J. Ibid., 1976, v. 38, p. 33.
127. Chance R. R., Baughman R. H. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3889.
128. Reimer B., Bässler H. Phys. Stat. Solidi, 1975, B. A32, S. 435.
129. Philpott M. R., Swallen J. D. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2912.
130. Philpott M. R., Brillante A., Pockrand I. R., Swallen J. D. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 50, № 1—4, p. 139.
131. Хугая К. Каракы то корё 1980, т. 33, № 5, с. 349; РЖХИМ., 1980, 24С91.
132. Sebastian L., Weiser G. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 64, p. 396.
133. Sebastian L., Weiser G. Phys. Rev. Letters, 1981, v. 46, p. 1156.
134. Sebastian L., Weiser G. Chem. Phys., 1981, v. 62, p. 447.
135. Bloor D., Preston F. H. Phys. Stat. Solidi, 1977, B. A39, S. 607.
136. Eckhardt C. J., Müller H., Tylicki J., Chance R. R. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 4311.
137. Müller H., Eckhardt C. J. Ibid., 1977, v. 67, p. 5386.
138. Batchelder D. N., Bloor D. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 38, p. 37.
139. Chance R. R., Yee K. C., Baughman R. H., Eckhardt H., Eckhardt C. J. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 1651.
140. Enkelmann V., Wegner G. Makromol. Chem., 1977, B. 178, S. 635.
141. Enkelmann V. Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 2842.
142. Bloor D., Fisher D. N., Batchelder D. N., Kennedy R., Cottle A. C., Lewis W. F. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 52, № 1—4, p. 83.
143. Bloor D., Kennedy R. J. Chem. Phys., 1980, v. 47, p. 1.
144. Engeln I., Meissner M. J. Polymer. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 2227.
145. Reimer B., Bässler H., Debaerdemaeker T. Chem. Phys., Letters, 1976, v. 43, p. 85.
146. Yee K. C. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2571.
147. Cojan C., Agrawal G. P., Flytzanis C. Phys. Rev., 1977, v. B15, p. 909.
148. Agrawal G. P., Cojan C., Flytzanis C. Phys. Rev. Letters, 1977, v. 38, p. 711.
149. Flytzanis C., Cojan C., Agrawal G. P. Nuovo Cim., 1977, v. B 39, p. 488.
150. Hatta I., Nakayama T., Matsuda T. Phys. Stat. Solidi, 1980, B. A62, S. 243.
151. Robin P., Pouget J. P., Comes R., Moradpour A. J. Phys. 1980, t. 41, p. 415.
152. Robin P., Pouget J. P., Comes R., Moradpour A. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 71, p. 217.
153. Bertaul M., Krauzman M., Le Poctollec M., Rick R. M., Schott M. J. Phys., 1982, t. 43, p. 755.
154. Patillon J. N., Robin P., Albouy P. A., Pouget J. P., Comes R. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 76, № 3—4, p. 297.
155. Xiao D. Q., Ando D. J., Bloor D. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 90, p. 247.
156. Iqbal Z., Chance R. R., Baughman R. H. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 5520.
157. Müller H., Eckhardt C. J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1978, v. 45, № 3—4, p. 313.
158. Chance R. R., Baughman R. H., Müller H., Eckhardt C. J. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3616.
159. Exarhos G. J., Risen W. M., Baughman R. H. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 481.
160. Kennedy R. J., Chalmers I. F., Bloor D. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1980, v. 1, p. 357.
161. Patel G. N., Witt J. D., Khanna Y. P. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 1383.
162. Patel G. N., Khanna Y. P. Ibid., 1980, v. 18, p. 2209.
163. Patel G. N., Khanna Y. P. Ibid., 1982, v. 20, p. 1029.
164. Khanna Y. P., Patel G. N. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1979, v. 20, № 2, p. 457.
165. Patel G. N. Ibid., 1979, v. 20, № 2, p. 452.
166. Krieger J. H. Chem. Eng. News, 1980, v. 58, № 31, p. 24.
167. Patel G. N., Chance R. R., Witt J. D. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 160.
168. Chance R. R. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 396.
169. Bhattacharjee H. B., Preziosi A. F., Patel G. N. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 1478.
170. Bhattacharjee H. B., Preziosi A. F., Patel G. N. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1980, v. 21, № 2, p. 168.

171. *Chance R. R., Shand M. L., Le Poctollec M., Schott M. J.* Polym. Sci., Polym. Letters, Ed., 1981, v. 19, p. 529.
172. *Shand M. L., Chance R. R., Le Poctollec M., Schott M.* Phys. Rev., 1982, v. B25, p. 4431.
173. *Bloor D., Hubble C. L.* Chem. Phys. Letters, 1978, v. 56, p. 89.
174. *Bloor D., Batchelder D. N., Preston F. H.* Phys. Stat. Solidi, 1977, B. A40, S. 279.
175. *Jankowiak R., Kalinowski J., Reimer B., Bässler H.* Chem. Phys. Letters, 1978, v. 54, p. 483.
176. *Enkelmann V.* Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, № 2, p. 142.
177. *Lewis W. F., Batchelder D. N.* Chem. Phys. Letters, 1979, v. 60, p. 232.
178. *Дюкунг Ж.* В сб.: Нелинейная спектроскопия (пер. с англ.). М.: Мир, 1979, с. 369.
179. *Agrawal G. P., Cojan C., Flytzanis C.* Phys. Rev., 1978, v. B17, p. 776.
180. *Sauteret C., Hermann J., Frey R., Pradere F., Ducuing J., Baughman R. H., Chance R. R.* Phys. Rev. Letters, 1976, v. 36, p. 956.
181. *Shand M. L., Chance R. R., Silbey R.* Chem. Phys. Letters, 1979, v. 64, p. 448.
182. *Shand M. L., Chance R. R. J.* Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4482.
183. *Chance R. R., Shand M. L., Hogg C., Silbey R.* Phys. Rev., 1980, v. B22, p. 3540.
184. *Chance R. R., Shand M. L., Baughman R. H.* Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., № 2, 1982, v. 23, p. 141.
185. *Lequime M., Hermann J. P.* Chem. Phys., 1977, v. 26, p. 431.
186. *Horner C. J., Garito A. F.* Makromol. Chem., 1981, B. 181, S. 19.
187. *Horner C. J., Garito A. F., Desai K. N.* Ibid., 1981, B. 182, S. 1363.
188. *Garito A. F., Singer K. D., Hayes K., Lipscomb G. F., Lalama S. J., Desai K. N.* J. Opt. Soc. Am., 1980, v. 70, p. 1399.
189. *Sohn J. E., Garito A. F.* Makromol. Chem., 1980, B. 180, S. 2975.
190. *Pitt C. W., Walpita L. M.* Thin Solid Films, 1980, v. 68, p. 101.
191. *Bubek C., Sixl H., Bloor D., Wegner G.* Chem. Phys. Letters, 1979, v. 63, p. 574.
192. *Stevens G. C., Bloor D.* Phys. Stat. Solidi, 1978, B. A45, S. 483.
193. *Stevens G. C., Bloor D.* Ibid., 1978, B. A46, p. 619.
194. *Bloor D.* In: Magnetic Resonance and Related Phenomena/Ed. by H. Brunner. Geneva: Gr. Ampere, 1977, p. 47.
195. *Bishop A. R.* Solid State Commun., 1980, v. 33, p. 955.
196. *Schermann W., Wegner G.* Makromol. Chem., 1974, B. 175, p. 667.
197. *Spannring W., Bässler H.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979, B. 83, S. 433.
198. *Siddiqui A. S., Wilson E. G. J.* Phys., C: Solid State Phys., 1979, v. 12, p. 4237.
199. *Bloor D., Hubble C. L., Ando D. J.* In: Molecular Metals/Ed. by W. E. Hatfield. New York: Plenum Press, 1979, p. 243.
200. *Day D. R., Lando J. B. J.* Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 1605.
201. *Nakanishi H., Hasumi K., Mizutani F., Kato M., Ichimura K., Shoen F.* Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho Kenkyu Happyokai Shiryo, 1981, № 120, p. 92; C. A., 1982, v. 96, 86250.
202. *Chance R. R., Baughman R. H., Reucroft R. J., Takahashi K.* Chem. Phys., 1976, v. 13, p. 181.
203. *Lochner K., Reimer B., Bässler H.* Chem. Phys. Letters, 1976, v. 41, p. 388.
204. *Reimer B., Bässler H.* Ibid., 1976, v. 43, p. 81.
205. *Reimer B., Bässler H.* Phys. Stat. Solidi, 1978, B. B95, S. 145.
206. *Siddiqui A. S. J.* Phys., C: Solid State Phys., 1980, v. 13, p. L1079.
207. *Donovan K. J., Wilson E. G.* Ibid., 1979, v. 12, p. 4857.
208. *Spannring W., Bässler H.* Chem. Phys. Letters, 1981, v. 84, p. 54.
209. *Donovan K. J., Wilson E. G.* Phil. Mag., 1981, v. B44, p. 9.
210. *Siddiqui A. S. J.* Phys., C: Solid State Phys., 1982, v. 15, p. L263.
211. *Hupfer B., Schupp H., Andrade J. D., Ringsdorf H. J.* Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 1981, v. 23, № 1, p. 103.
212. *Young R. J., Petermann J. J.* Polym. Sci. Polym. Phys., Ed., 1982, v. 20, p. 961.
213. *Siddiqui A. S. J.* Phys. C: Solid State Phys., 1980, v. 13, p. 2147.
214. *Wilson E. G.* Ibid., 1980, v. 13, p. 2885.
215. *Wilson E. G.* Chem. Phys. Letters, 1982, v. 90, p. 221.
216. *Donovan K. J., Wilson E. G.* Phil. Mag., 1981, v. B44, № 1, p. 31.
217. *Lochner K., Reimer B., Bässler H.* Phys. Stat. Solidi, 1976, B. B76, S. 533.
218. *Arnold S. J.* Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 3842.
219. *Lochner K., Bässler H., Sebastian L., Weiser G., Wegner G., Enkelmann V.* Chem. Phys. Letters, 1981, v. 78, p. 366.
220. *Bloor D.* Physics Bulletin, 1978, v. 29, p. 111.
221. *Bloor D., Kennedy R. J., Batchelder D. N. J.* Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 17, p. 1355.
222. *Cottle A. C., Lewis W. F., Batchelder D. N. J.* Phys., C: Solid State Phys., 1978, v. 11, p. 605.
223. *Batchelder D. N., Bloor D. J.* Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1979, v. 17, p. 569.
224. *Baughman R. H., Yee K. C. J.* Polym. Sci., Polym. Chem., Ed., 1974, v. 12, p. 2467.
225. *Mitra V. K., Risen W. M., Baughman R. H. J.* Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 2731.
226. *Batchelder D. N., Poole N. J., Bloor D.* Chem. Phys. Letters, 1981, v. 81, p. 560.
227. *Eichele H., Herath E., Kröhnke Ch.* Ibid., 1980, v. 71, p. 211.
228. *Baughman R. H., Gleiter H., Sendfeld N. J.* Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975, v. 13, p. 1871.
229. *Bloor D., Cottle A. C. J.* Mater. Sci., 1976, v. 11, p. 1160.
230. *Young R. J., Zachmann H. G.* Makromol. Chem., 1981, B. 182, S. 621.



231. *Batchelder D. N.* J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1976, v. 14, p. 1235.
232. *Baughman R. H., Turi E. A.* Ibid., 1973, v. 11, p. 2453.
233. *Baughman R. H.* J. Chem. Phys., 1973, v. 58, № 7, p. 2976.
234. *Kiess H., Clarke R.* Phys. Stat. Solidi, 1978, B. A49, № 1, S. 133.
235. *Lipscomb G. F., Garito A. F., Wei T. S.* Ferroelectrics, 1980, v. 23, p. 161.
236. *Babbitt G. E., Patel G. N.* Macromolecules, 1981, v. 14, p. 554.
237. *Bloor D., Stevens G. C., Page P. J., Williams P. M.* Chem. Phys. Letters, 1975, v. 33, p. 61.
238. *Knecht J., Reimer B., Bässler H.* Ibid., 1977, v. 49, p. 327.
239. *Knecht J., Bässler H.* Chem. Phys., 1978, v. 33, p. 179.
240. *Stevens G. C., Bloor D., Williams P. M.* Ibid., 1978, v. 28, p. 399.
241. *May D. L., Gruner S. M.* Phys. C: Solid State Phys., 1982, v. 15, p. L631.
242. *Patel G. N.* Rad. Phys. Chem., 1979, v. 14, p. 729.
243. *Patel G. N., Preziosi A. F., Baughman R. H.* Пат. США 3999946 (1976); C. A., 1977, v. 87, 44258.
244. *Patel G. N.* Пат. США 4189399 (1980); C. A., 1980, v. 92, 223095.
245. *Yee K. C., Preziosi A. F., Patel G. N., Miller G. G., Baughman R. H.* Европейский пат. EP 36899 (1982); C. A., 1982, v. 96, 77587.
246. *Patel G. N., Lee L. T. C. J.* Macromol. Sci.-Phys., 1983, v. B22, p. 259.
247. *Patel G. N.* Am. Inkemaker, 1981, v. 59, № 6, p. 24; C. A., 1981, v. 95, 99377.
248. *Miller G. G., Patel G. N.* J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 24, p. 883.
249. *Richter K. H., Güttler W., Schwoerer M.* Chem. Phys. Letters, 1982, v. 92, p. 4.
250. *Niederwald H., Richter K. H., Güttler W., Schwoerer M.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, v. 93, p. 239.
251. *Garito A. F., Singer K. D.* Laser Focus, 1982, v. 18, p. 59.
252. *Barraud A.* Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 317.
253. *Fariss G., Lando J. B., Richert S.* Ibid., p. 305.
254. *Garito A. F.* Европейский пат. EP 22618 (1981); C. A., 1981, v. 95, 88965.
255. *Wilson E. G.* Европейский пат. EP 77135 (1983); C. A., 1983, v. 99, 14041.
256. *Garito A. F.* Европейский пат. EP 21695 (1981); C. A., 1981, v. 95, 52501.
257. *Day D. R., Ringsdorf H. J.* Polym. Sci.: Polym. Letters Ed., 1978, v. 16, p. 205.
258. *Day D. R., Ringsdorf H.* Makromol. Chem., 1979, B 180, S. 1059.
259. *Day D. R., Lando J. B. J.* Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1981, v. 19, p. 165.
260. *Day D. R., Ringsdorf H., Lando J. B.* Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, № 2, p. 176.
261. *Day D. R., Lando J. B.* Macromolecules, 1980, v. 13, p. 1483.
262. *Tieke B., Wegner G., Naegele D., Ringsdorf H.* Angew. Chem. Int. Ed., 1976, v. 15, p. 764.
263. *Tieke B., Lieser G., Wegner G. J.* Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 1631.
264. *Tieke B., Enkelmann V., Kapp H., Lieser G., Wegner G. J.* Macromol. Sci.-Chem., 1981, v. A15, p. 1045.
265. *Tieke B., Enkelmann V., Kapp H., Lieser G., Wegner G.* Org. Coat. Plast. Chem., 1980, B. 42, S. 396.
266. *Ledsham R. C., Day P.* Chem. Commun., 1981, № 17, p. 921.
267. *Tieke B., Lieser G., Weiss K.* Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 95.
268. *Tieke B., Lieser G. J.* Colloid Interface Sci., 1982, v. 88, p. 471.
269. *Tieke B., Lieser G.* Ibid., 1981, v. 83, p. 230.
270. *Lieser G., Tieke B., Wegner G.* Thin Solid Films, 1980, v. 68, p. 77.
271. *Day D. R., Lando J. B.* Macromolecules, 1980, v. 13, p. 1478.
272. *Enkelmann V., Tieke B., Kapp H., Lieser G., Wegner G.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, B. 82, S. 876.
273. *Sazkar M., Lando J. B.* Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 119.
274. *Rickert S. E., Lando J. B., Ching S.* Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1982, v. 23, № 2, p. 139.
275. *Rickert S. E., Lando J. B., Ching S.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, v. 93, p. 307.
276. *Tieke B., Bloor D.* Makromol. Chem., 1981, B. 182, S. 133.
277. *Tieke B., Bloor D.* Ibid., 1979, B. 180, S. 2275.
278. *Tieke B., Wegner G.* Ibid., 1978, B. 179, S. 1639.
279. *Schupp H., Hupfer B., Van Wagenen R. A., Andrade J. D., Ringsdorf H.* Colloid. Polym. Sci., 1982, v. 260, p. 262.
280. *Steele S. C., Wybourne M. N., Möbius D.* Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 117.
281. *Grunfeld F., Pitt C. W.* Ibid., 1983, v. 99, p. 249.
282. *Kajzar F., Messier J.* Ibid., p. 109.
283. *Von Gros L., Ringsdorf H., Schupp H.* Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 311.
284. *Hub H. H., Hupfer B., Koch H., Ringsdorf H. J.* Macromol. Sci.-Chem., 1981, v. A15, p. 701.
285. *Pons M., Johnstone D. S., Chapman D.* Biochem. Biophys. Acta, 1982, v. 693, p. 461.
286. *Lopez E., O'Brien D. F., Whitesides T. H.* Ibid., p. 437.
287. *Pons M., Johnstone D. S., Chapman D. J.* Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, v. 20, p. 513.
288. *Lopez E., O'Brien D. F., Whitesides Th. H. J.* Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 305.
289. *Büschl R., Hupfer B., Ringsdorf H.* Makromol. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 589.