

УДК 541.64

ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ АЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

Мисин В. М., Черкашин М. И.

Обобщены литературные данные по твердофазной топохимической полимеризации линейных и циклических мономеров, содержащих сопряженные ацетиленовые группы, обсуждены граничные условия протекания этого процесса. Рассмотрено строение мономеров, внутри- и надмолекулярная структура полимеров, а также специфика их химических, физико-химических, физико-механических, оптических свойств.

Библиография — 300 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	956
II. Твердофазная полимеризация линейных симметричных диацетиленовых мономеров	957
III. Особые случаи твердофазной полимеризации мономеров с группами $-(C \equiv C)_n-$	976
IV. Растворимые полимеры диацетиленов	986
V. Моно- и мультимолекулярные слои на основе диацетиленов	990
VI. Механические свойства полидиацетиленов	996
VII. Химические свойства полидиацетиленов	997
VIII. Полимеризация линейных соединений с разделенными группами $-C \equiv C-C \equiv C-$	1001

I. ВВЕДЕНИЕ

Основополагающие синтетические исследования твердофазной полимеризации диацетиленовых мономеров, содержащих группы $-(C \equiv C)_2-$ (ДА), появились достаточно давно [1—5]. В настоящее время эти работы получили значительное развитие в связи с обнаружением в получаемых при этом полимерных монокристаллах ряда уникальных свойств: термохромизма, большой механической прочности, нелинейных оптических свойств, а также сильной анизотропии механических, оптических, электрофизических и др. свойств. Имеющиеся на эту тему обзоры, в том числе и те, которые появились в период подготовки данной работы, посвящены, главным образом, вопросам кинетики и механизма полимеризации ДА, магнитным, спектральным, электрофизическими свойствам полидиацетиленов (ПДА) [6—9].

В данном обзоре основное внимание уделено особенностям структуры, кристаллохимии, морфологии исходных кристаллических мономеров общей формулы $R-(C \equiv C)_n-R$ ($n=2-4$) и соответствующих им полимеров, особенностям механических и химических свойств полимерных кристаллов, специфике получения растворимых полидиацетиленов, сополимеров ДА. Кроме того, рассмотрены реакции различных соединений, содержащих разделенные группы $-(C \equiv C)_2-$. При написании обзора авторы стремились достаточно полно охватить имеющуюся литературу, отразив при этом хронологию меняющихся и иногда противоречивых точек зрения на некоторые аспекты твердофазной топохимической полимеризации (ТПМ) ацетиленов и свойства полученных продуктов.

Необходимо подчеркнуть, что под топохимической полимеризацией подразумевают такой процесс, который заключается в непосредственном переходе от молекул кристаллического мономера к закристаллизованным полимерным цепям при сохранении кристаллографического центра масс и симметрии мономерных единиц. При этом не происходит разрушения кристаллической решетки мономера и образования некристаллических промежуточных соединений. В ходе полимеризации таких моно-

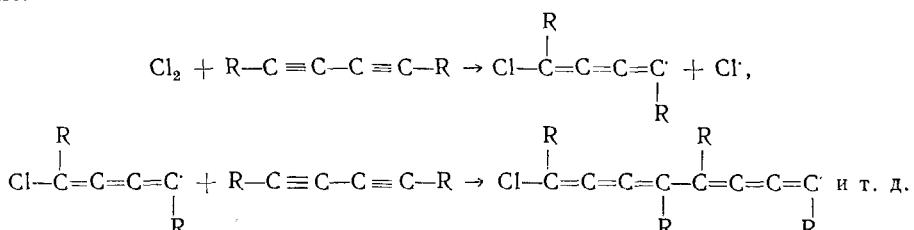
меров образуется твердый раствор полимерных цепей в мономерной матрице, т. е. полимеризация имеет гомогенный характер [10—12].

В реальных системах ДА—ПДА наблюдаются случаи нарушения кристаллической решетки с соответствующим изменением процесса полимеризации мономера, на что далее будет обращено особое внимание.

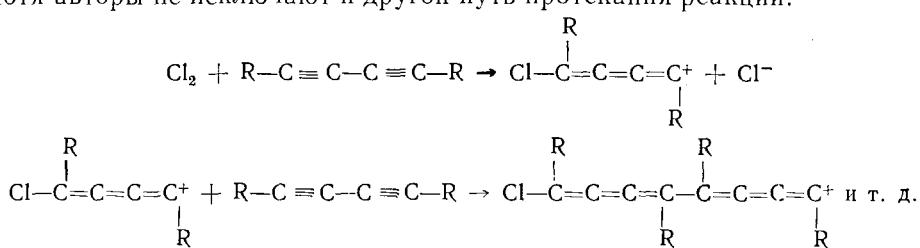
II. ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ

1. Общие сведения

Обнаруженное в ранних работах [13—15] окрашивание в твердом состоянии некоторых производных диацетилена, например, диолов,mono- и дикарбоновых кислот в зеленый, красный, синий или другой цвет с металлическим блеском при освещении или нагревании, было интерпретировано позже как ТИМ этих соединений [14—16]. Рассмотрение ИК-спектров полимеров декадиин-4,6-диола-1,10 и его бис-нафтилуретана, изучение электронных спектров поглощения и флуоресценции полимера гексадиин-2,4-дикарбоновой-1,6-кислоты, а также обнаружение фталевой кислоты в продуктах декарбоксилирования и окисления этого полимера хромовой кислотой (материальный баланс продуктов реакции не приведен) [17, 18] позволило предположить [16—18], что происходит переход параллельно расположенных молекул диона в полиациновую макромолекулу. Отсутствием подобной заготовки вне кристалла объясняли и невозможность протекания реакции полимеризации диинов в растворе и расплаве [14, 18]. Такая точка зрения, без учета характера заместителей в ДА, нашла отражение и в ранних обзорах [19—21]. Впоследствии эта концепция подверглась пересмотру. Вегнер [1—5] показал, что твердофазная полимеризация ДА (фотохимическое, радиационное, механическое инициирование или термическая полимеризация при температуре ниже температуры плавления), протекающая по законам топохимической реакции, приводит к образованию сопряженных линейных, а не ациновых полимеров. Причем полимеризация проходит только в тех ДА, в которых заместители содержат группы, способные к образованию водородных связей или к диполь-дипольному взаимодействию [1, 2]. Попытки заполимеризовать такие мономеры в жидкой фазе зачастую не приводят к положительным результатам. Показано [22], что полимеризация ДА может инициироваться вещественными инициаторами — газами, способными к образованию радикалов на поверхности или в толще кристаллов (Cl_2 , Br_2 , O_3 , NO_2 , NOCl , PF_3 , I_2), например по схеме:



хотя авторы не исключают и другой путь протекания реакции:



В качестве мономеров было изучено большое число симметричных сопряженных ДА различных классов, примеры которых приведены в табл. 1. Однако подавляющее большинство кинетических исследований,

ТАБЛИЦА 1

Симметричные ДА ($R-C\equiv C-C\equiv C-R$), исследованные в твердофазной полимеризации

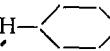
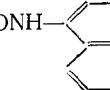
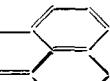
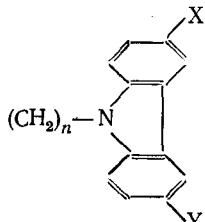
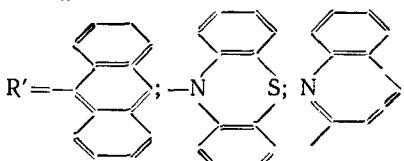
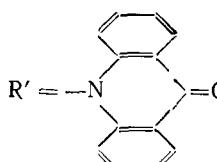
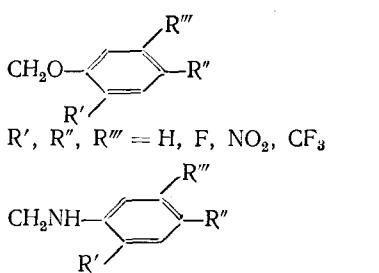
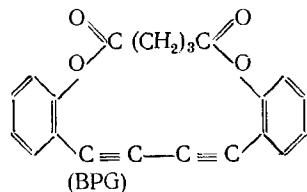
R	Ссылки
CH_3	[23, 24]
$C(CH_3)_2H$	[25]
$(CH_2)_nCH_3 \quad n=11, 12$	[26]
$CH_2C_6H_5$	[1, 2, 4]
$C_6H_4R' \quad R'=H$ $R'=o-, m-, n-NO_2, NH_2, NHCOCH_3, NHCOC_6H_5,$ $NHCONHC_6H_5$	[5, 24, 25, 27] [5]
$R'-m-NHCOCH_3$	[5, 28]
$(CH_2)_nOH \quad n=1$ $n=2$ $n=6-9$	[1, 2, 4, 27, 29, 30] [23, 31, 32] [33]
$CH(CH_3)OH$	[23]
$(CH_2)_nOSO_2C_6H_4R'; n=1; R'=n-CH_3$ $n=2; R'=n-CH_3$ $n=4; R'=n-CH_3$ $n=1; R'=n-OCH_3, H$ $n=1; R'=n-F$ $n=1; R'=n-Cl, n-Br$ $n=1; R'=m-CF_3$ $(CH_2)_nOSO_2C_6H_4-N=N-C_6H_5$ $n=1-4$	[4, 23, 34, 29, 35-41] [42] [43] [2, 4, 44, 45] [46-48] [46] [47, 48] [49, 50]
CH_2OSO_2 	[51]
$(CH_2)_nOCONHC_6H_5 \quad n=1$ $n=2$ $n=3$ $n=4$	[1-3, 23, 31, 34, 52, 53] [23] [23, 54, 55] [25, 55-58]
$CH_2OCONHC_6H_4R'; R'=n-CH_3$ $R'=m-, n-Cl$	[1, 34, 44] [4]
CH_2OCONH 	[1]
$(CH_2)_nOCONH$  $n=1$ $n=2$ $n=3$	[1, 2, 4, 34] [23] [59]
$(CH_2)_2OCONHCH_3$	[23]
$(CH_2)_nOCONHC_2H_5 \quad n=1$ $n=2, 3$ $n=4$	[23, 44] [23, 55] [25, 60, 61]
$CH_2OCONHC_3H_7$	[44]
$(CH_2)_4OCONHCH(CH_3)_2$	[62]
$CH_2OCONH(CH_2)_nCH_3 \quad n=3$ $n=5, 7, 11$	[1, 2, 4] [23]
$(CH_2)_nOCONHC_6H_4-N=N-C_6H_5$ $n=1-4$	[49, 50]
$CH_2(CH_3)OCONHC_6H_5$	[2]
$C(CH_3)_2OCONHC_4H_9$	[2]
$CH_2OCO(CH_2)_nCH_3 \quad n=17$ $n=4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$	[3] [63]
$CH_2OCOC_6H_4R'$ $R'=H$ $R'=o-COOH$	[4, 4, 23] [4, 2]
$CH_2OC(O)OC_6H_5$	[1, 2, 4]
CH_2O 	[64]

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

R	Ссылки
$\text{CH}_2)_n\text{OCONHCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ $m = 1, 3; n = 1-4$	[65, 66]
$(\text{CH}_2)_n\text{COOM}$ $n = 1-4; M = H, Li, Na, K$	[67, 68]
$(\text{CH}_2)_n\text{OCONHCH}_2\text{COOM}$ $n = 3, 4; M = H, Li, Na, K$	[67, 68]
$(\text{CH}_2)_n\text{COOR}' n=6-9$ $R'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[33]
$(\text{CH}_2)_n\text{R}' n=6-9$ $R'=\text{Hal}, \text{CN}$	[33]
	
X=Y=H; n = 0 n = 1 n = 3 n = 4	[25, 69] [1, 25, 69-73] [74] [69] [75]
X, Y=Cl, Br, NO; n=0—10	
$(\text{CH}_2)_n\text{R}'$	
	
n = 1, 4	[69]
	
n = 2	[69]
	
R', R'', R''' = H, F, NO2, CF3	[76, 77]
R', R'', R''' = H, F, CH3, CF3, NO2	[78]
$(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-$ n = 1, 4	[69]

а также исследований структуры, физико-химических и электрофизических свойств ПДА проведено на основе довольно ограниченного круга симметрично замещенных мономеров с $R=CH_2OH$ (HD), $CH_2OC(O) \cdot NH_2C_6H_5$ (HDDU); $CH_2OSO_2C_6H_4CH_3 \cdot n$ (TS); CH_2-N -карбазолил (DCHD); $(CH_2)_nOC(O)NHCH_2C(O)O(CH_2)_mCH_3$, где $m=1$, $n=3$ (3ECMU), $m=3$, $n=3$ (3BCMU), $m=1$, $n=4$ (4ECMU), $m=3$, $n=4$ (4BCMU), а также циклического ДА:



Специально синтезированные различные дейтеропроизводные TS использованы при исследовании изотопных эффектов в ходе полимеризации этого ДА [79, 80].

2. Необходимые условия полимеризации диацетиленов

Требования, предъявляемые к ДА, полимеризующимся по механизму ТПМ, обсуждены в обзоре [9]. В настоящей работе расширен фактический материал, на основании которого выведены эти требования. В соответствии с принципами протекания топохимической полимеризации ДА изменения, происходящие при переходе мономер \rightarrow полимер, изображены на рис. 1. Реакция полимеризации является 1,4-*транс*-присоединением и осуществляется за счет специфических вращений мономерных единиц относительно положений их центров масс и смещения центров масс. Она определяется особенностями упаковки мономера в кристаллической решетке и протекает без выделения побочных продуктов с образованием полимерных цепей, вытянутых параллельно кристаллографическому направлению b (рис. 2) [81].

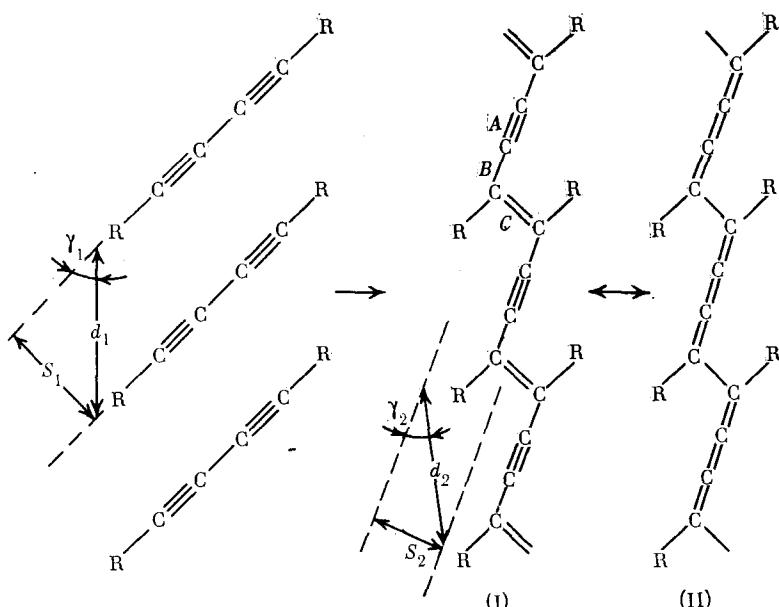


Рис. 1. Схема твердофазной полимеризации мономеров с группами $-C\equiv C-C\equiv C-$; (I) — ениновая и (II) — бутатриеновая мезомерные формы цепей полимеров; параметры d , S , γ описывают топологию молекул мономера и полимерных цепей; B , C , A — длины одинарной, двойной и тройной связей [9]

Именно разупорядоченностью молекул ДА в растворе и расплаве объясняется отсутствие их полимеризации [1, 37]. Однако наличие полярных или взаимодействующих друг с другом (рис. 2) боковых групп не является условием, достаточным для протекания твердофазной полимеризации, так как некоторые типы заместителей затрудняют ее. Действительно, дифенилбутадиин (ДФБ) не полимеризуется в твердой фазе, так как для этого необходимы большие смещения и повороты молекул [5, 27, 28, 81]. Неактивны и все симметричные диаминопроизводные ДФБ. Нитро-, фенилуреидо-, ацетамидо- или бензамидогруппы в положениях 4,4' ДФБ препятствуют, а в положениях 2,2' и, особенно, 3,3' способствуют ТПМ соответствующих ДА [5].

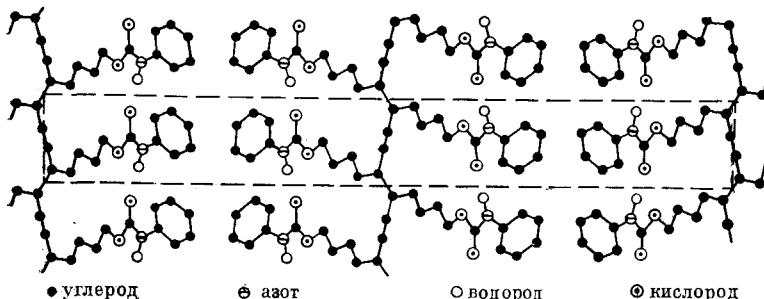


Рис. 2. Схема упаковки ДА ($R = (\text{CH}_2)_4\text{OCONH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) в кристаллографической ячейке. Проекция на плоскость bc [81]

В ряду ДА с заместителями $R = \text{CH}_2\text{OC(O)(CH}_2\text{)}_n\text{CH}_3$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$) скорость реакции полимеризации увеличивается с ростом длины боковой парафиновой группы, достигая максимума при $n = 8$ и затем уменьшаясь, что связано с особенностями упаковки боковых парафиновых цепей в каждом из рассматриваемых членов ряда [63].

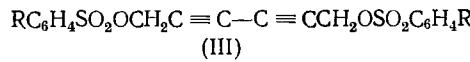
Наличие α -заместителей у группировки $-(\text{C}=\text{C})_2-$ вызывает стерические затруднения при протекании ТПМ. Поэтому динновые мономеры с заместителями $R = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC(O)NHC}_6\text{H}_5$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OC(O)NHC}_6\text{H}_5$ не полимеризуются в отличие от чрезвычайно активных мономеров с заместителями $R = \text{CH}_2\text{OC(O)NHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{OC(O)NHC}_4\text{H}_9$ [1, 2, 4, 23, 25].

Из-за необходимости создания подходящей кристаллической структуры в твердом мономере полиморфизм ДА приобретает особое значение. Так HDDU, перекристаллизованный из различных растворителей или их смесей, имеет несколько различных кристаллических модификаций, из которых только одна обнаруживает высокую реакционную способность [1, 10, 82, 83]. Причина заключается в том, что лишь перекристаллизованный из смеси диоксан — вода мономер имеет необходимую упаковку за счет содержания в центре элементарной ячейки молекул диоксана, образующих цепи из водородных связей с двумя соседними молекулами ДА [84]. Если удалить диоксан путем вакуумирования образца, то мономер теряет реакционную способность [84].

Частично полимеризованный ДА с $R = \text{CH}_2\text{OC(O)NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ может быть получен в виде «оранжевой» и «голубой» модификации, окраска которых связана с небольшой примесью ПДА. При выдержке в парах диоксана «оранжевая» модификация претерпевает «сольватохромный» твердофазный переход в более реакционноспособную «голубую» фазу, что сопровождается увеличением размеров кристаллов в одном из направлений на $\sim 25\%$. Это связано с внедрением диоксана в монокристалл, образованием водородных связей и реализацией плоской конформации образующегося ПДА. Экстрагирование незаполимеризованного мономера из «голубой» модификации ($\lambda_{\max} = 650$ нм) приводит к появлению красного остатка ($\lambda_{\max} = 550$ нм) из-за противоположного процесса: снятия напряжения в кристалле и перехода полимера в неплоскую конформацию иного электронного строения [85].

Неактивные модификации других уретановых ДА при выдерживании в парах полярных растворителей также способны переходить в активные модификации. Переход сопровождается возникновением интенсивной окраски, связанной с появлением полимерных цепей в кристаллической матрице ДА и зависящей как от строения ДА, так и от типа растворителя [85].

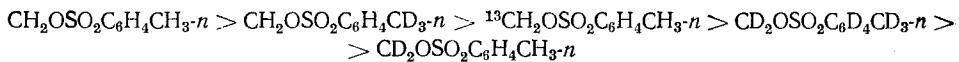
Сильное влияние заместителей на полимеризационную способность, связанную с упаковкой мономера, наблюдали в ряду симметричных ДА (III):



$\text{R} = \text{H}, m\text{-CF}_3, n\text{-CH}_3, n\text{-OCH}_3, n\text{-F}, n\text{-Cl}, n\text{-Br}$

Так, $n\text{-Br}$ - [46, 47], $n\text{-F}$ - [46] и $n\text{-Cl}$ -производные (III) [46, 47, 86] неактивны в твердофазной полимеризации. Рентгеноструктурные исследования показали, что отсутствие активности для Cl-производного связано с неподходящей упаковкой мономера [86]. Однако в [47] найдена полимеризационноспособная кристаллическая модификация $n\text{-F}$ -замещенного сульфоната, менее активного, чем TS. Кристаллизацией из очень пересыщенного эфирного раствора получены реакционноспособные модификации (III) с $\text{R} = n\text{-Cl}$ или $n\text{-Br}$, температуры плавления которых на $\sim 50^\circ$ ниже температур плавления соответствующих неактивных форм¹. Диацетилены (III) с $\text{R} = \text{H}, n\text{-OCH}_3, m\text{-CF}_3$ полимеризуются в твердой фазе, причем n -метоксипроизводное может быть получено как в активной, так и неактивной форме [46, 47]. Согласно рентгеноструктурным исследованиям [46, 47], в неактивной форме происходит вращение боковых групп вокруг связи $-\text{O}-$ так, что расстояние, разделяющее соседние молекулы, значительно больше необходимого для твердофазной полимеризации. Наиболее активен TS ($\text{R} = n\text{-CH}_3$).

Обнаружено влияние на активность в ТПМ не только природы заместителя в боковых группах ДА, но и его изотопного состава. При исследовании с помощью ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) кинетики термической ТПМ ряда производных TS отмечено уменьшение скорости автокаталитической стадии в ряду ДА с заместителями



при неизменной величине E_a . На стадии индукционного периода наблюдают обратный изотопный эффект. Различие в скоростях реакции объясняют изменением предэкспоненциального множителя для константы скорости, что связывают с неодинаковым временем жизни возбужденного состояния, ответственного за инициирование цепи [79, 80]. Уменьшение скорости реакции наблюдали также в ряду ДА с заместителями $\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5 > \text{CD}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5$ [79].

Для определения реакционной способности кристаллических ДА необходимо учитывать вклад энергии напряжения кристалла и изменение химической энергии при переходе мономер \rightarrow полимер. Для определения вклада энергии кристалла необходима оценка энергетического барьера свободной энергии молекуллярного движения, требуемого для ТПМ. Однако точное определение величины этого барьера очень затруднено. Учет рассмотренных выше ограничений, возникающих при протекании твердофазной полимеризации ДА, привел к разработке принципа наименьшего среднеквадратичного атомного смещения (НСАС), необходимого для полимеризации [81, 87], который позволяет предсказать возможность протекания ТПМ как для различных ДА, так и для их различающихся кристаллических модификаций. С этой целью были выбраны параметры, наиболее подходящие для описания топологии реагирующих молекул мономера и получающейся полимерной цепи. Такими параметрами являются: вектор d_1 , угол γ_1 в мономере и вектор d_2 , угол γ_2 в по-

¹ Enkelmann V. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, p. 951.

лимере, связанные зависимостью $a = S/\sin \gamma$ (рис. 1). Для большого числа мономеров величины d_1 и γ_1 были определены (табл. 2); они изменяются в интервалах $d_1 = 4,1 \div 8,5 \text{ \AA}$ и $\gamma_1 = 41 \div 90^\circ$. В полимерах величины d_2 , γ_2 и S_2 обычно равны $4,9 \text{ \AA}$, $13,4^\circ$ и $1,2 \text{ \AA}$ соответственно.

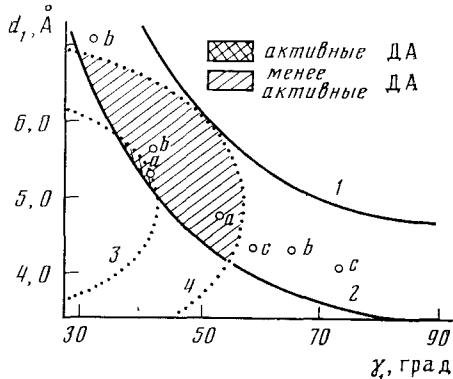
Для наиболее активных модификаций параметр мономера S_1 должен быть равен $\sim 3,4 \text{ \AA}$ (двойной ван-дер-ваальсов радиус атома углерода, который может осуществляться в мономерах типа $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{NC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$). Однако из-за больших объемов боковых замещающих групп фактически он имеет большие значения, достигая величины $\sim 4,7 \text{ \AA}$ для очень объемных трет-бутильных заместителей. В ходе ТПМ образуется полисопряженная цепь с соответствующими изменениями геометрических размеров на величины Δd и $\Delta\gamma$. В качестве примеров для этих параметров были определены значения среднеквадратичных смещений, необходимых для протекания реакции полимеризации в твердой фазе ДФБ, HD и его бензоата по формуле [81]:

$$\text{HCAC} = 1/2 \left\{ \sum_{i=1}^4 \left[\int_{\gamma_1}^{\gamma_2} (A_i + B_i \sin \theta)^{1/2} d\theta \right]^2 \right\}^{1/2}$$

где $A_i = r_i^2 + 1/[(d_2 - d_1)/(\gamma_2 - \gamma_1)]^2$; $B_i = r_i [(d_2 - d_1)/(\gamma_2 - \gamma_1)]$; r_i — длина вектора, соединяющего центр молекулы с i -тым углеродным атомом стержня $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ в мономере; θ изменяется от γ_1 до γ_2 .

Хотя в этот анализ не включены некоторые детали, например, анизотропия межмолекулярных сил, учет разницы в длине полимерной цепи и соответствующего числа исходных мономерных молекул (т. е. принцип оптимален на малых степенях превращения), тем не менее расчеты дали хорошее совпадение с экспериментальными результатами: величины среднеквадратичных смещений увеличивались с уменьшением полимеризационной способности мономеров, оцененной в проведенных исследованиях [81].

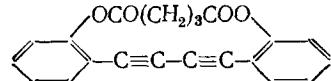
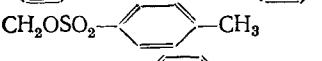
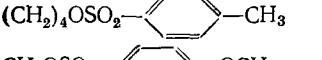
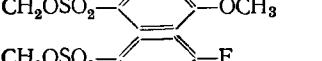
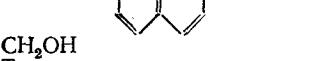
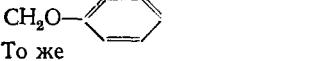
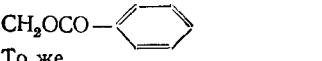
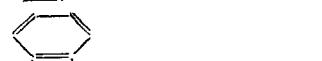
Рис. 3. Определение областей структурных параметров d_1 и γ_1 , соответствующих активным и неактивным модификациям ДА: для гексадинидиола (a), гексадиена (b), дибензоата гексадиена (c); 1 — $S_1 = 4,7 \text{ \AA}$; 2 — $S_1 = 3,4 \text{ \AA}$; 3 — $\text{HCAC} = 0,72 \text{ \AA}$; 4 — $\text{HCAC} = 1,08 \text{ \AA}$ [81]



На рис. 3 [81] в качестве примера приведены значения структурных параметров (прерывистые линии) для двух величин HCAC : $0,72 \text{ \AA}$ (соответствует наиболее реакционноспособной кристаллической фазе HD) и $1,08 \text{ \AA}$ (соответствует кристаллическому ДФБ, почти неактивному в ТПМ; хотя окрашивание кристаллов происходит, выделить полимер не удается). Кристаллические модификации мономеров с координатами, лежащими правее кривой $\text{HCAC} = 1,08 \text{ \AA}$, будут неактивны в ТПМ, что соответствует экспериментальным наблюдениям. Кроме того, на рис. 3 нанесены кривые (сплошная линия), дающие зависимость $d_1 = S_1/\sin \gamma_1$ для двух значений S_1 . Кружочки на рис. 3 обозначают координаты d_1 и γ_1 , наблюдаемые для кристаллических модификаций мономеров с приблизительно одними и теми же наименьшими разделяющими расстояниями S_1 . Таким образом, нанесенные на рис. 3 кривые дают возможность определить области распространения параметров d_1 и γ_1 , соответствующих высокой (более узкая область) или низкой (более широкая область) реакционной способности. Например, для случая $S_1 = 3,4 \text{ \AA}$ (кри-

ТАБЛИЦА 2

Специфика упаковки в монокристаллах ДА $R^1-C\equiv C-C\equiv C-R^2$ и возможность протекания ТПМ ($R^1=R^2$)

R^1	Параметр из рис. 1		Активность в ТПМ	Ссылки
	d_1 , Å	γ_1 , град		
	4,93	46	+ ⁴	[88]
	5,42	90	-	[88]
CH_2OSO_2- 	5,11	44	+	[89]
$(CH_2)_4OSO_2-$ 	5,19	47,9	+	[90]
CH_2OSO_2- 	5,80	45	-	[91]
CH_2OSO_2- 	5,18	-	+	[47]
CH_2OSO_2- 	5,03	67	-	[86]
CH_2OSO_2- 	5,42	62	-	[51]
CH_2OH	4,76	41	+ ⁴	[92]
То же	4,09	73,4	- ⁵	[92]
CH_2OH^1	4,87	49,6	+ ⁴	[93]
CH_3	5,65	42	+ ⁶	[81]
То же	4,31	65,3	- ⁵	[81]
CH_2CH_2OH	4,85	48	+ ⁴	[94]
CH_2O- 	8,53	77	-	[95]
То же	7,47	73	-	[95]
CH_2OCO- 	4,35	58	+ ⁶	[96]
То же	8,48	40	-	[96]
	6,04	50,9	+ ⁶	[27]
	4,66	90	-	[97]
	4,55	60	+ ⁷	[98]
	4,35	61,5	-	[99]
	4,36	61,0	-	[99]
$CH_2OCONHC_6H_5$	5,05	43	+	[100]
$(CH_2)_4OCONHC_6H_5$	5,23	42	++	[101]
$(CH_2)_9CH_3^3$	4,76	45	+	[102]

Примечания: ¹ $R^2=CH_3$; ² $R^2=CH_3$ (антрил-9); ³ $R^2=(CH_2)_8COOH$; ⁴ нет полной конверсии; ⁵ ТПМ невозможна в соответствии с принципом НСАС; ⁶ активен под давлением; ⁷ фазовый переход в ходе ТПМ.

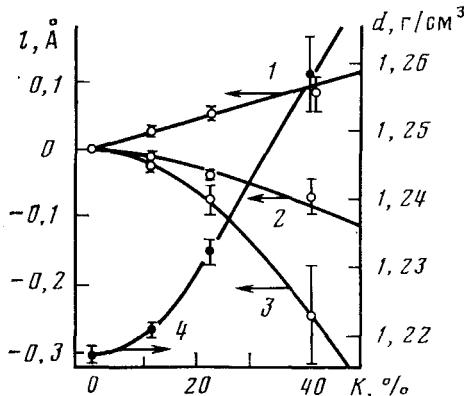


Рис. 4

Рис. 4. Изменение параметров (1) элементарной ячейки Δa (1), Δc (2), Δb (3) и плотности d (4) в зависимости от конверсии K гексадиин-2,4-диола-1,6 [27]

Рис. 5. Диаграмма свободной энергии (E) для случая, когда твердофазная полимеризация не может происходить до высоких конверсий (K) из-за фазового разделения на изоморфные, либо на неизоморфные фазы; 1 — межмолекулярный вклад (одна фаза), 2 — общая свободная энергия (одна фаза), 3 — общая свободная энергия (две фазы), 4 — внутримолекулярный вклад. Точка Φ обозначает предельную конверсию без фазового разделения [64]

вая 2) область параметров, отвечающая очень высокой активности, ограничена интервалами величин $\gamma_1 \approx 36 \div 42^\circ$ и $d_1 \approx 5,0 \div 5,9 \text{ \AA}$; а область, отвечающая более низкой активности, ограничена большими интервалами величин $\gamma_1 \approx 29 \div 55^\circ$ и $d_1 \approx 4,2 \div 6,9 \text{ \AA}$.

Анализ рис. 3 показывает, что нельзя ожидать достаточно заметной ТПМ для мономеров с $S_1 \geq 4,7 \text{ \AA}$, так как практически не происходит перекрывания кривых, соответствующих НСАС и $S_1 = 4,7 \text{ \AA}$ (кривая 1). Действительно, неизвестны реакционноспособные фазы для ДА типа $R-C(CH_3)_2-C\equiv C-C\equiv C-C(CH_3)_2-R$ [2, 31].

Предполагается, что данный принцип для определения и сравнения реакционной способности в ТПМ с помощью принципа НСАС может быть распространен и на другие системы. Экспериментально показано, что наиболее реакционноспособными ДА являются те, которые имеют следующие значения параметров: $d_1 \approx 5 \text{ \AA}$, $\gamma_1 \approx 45^\circ$, $3,4 < S_1 < 4,0 \text{ \AA}$ (табл. 2). Например, неполимеризующийся ДА (II) с $R=n\text{-Cl}$ имеет $d_1 \approx 5 \text{ \AA}$, что соответствует высокой активности мономера [86]. Однако величина $\gamma_1 \approx 67,0^\circ$ находится вне пределов, отвечающих реакционноспособной модификации ДА [81]. С другой стороны, в одной из модификаций ДА с $R=CH_2OC(O)NH_2CH_2CH_3$ - m векторы соседних молекул не параллельны, а пересекаются под углом 72° , что не отвечает схеме топохимической полимеризации. Однако малое расстояние между соседними концевыми атомами углерода достаточно для того, чтобы произошла реакция, хотя и с малым выходом. Выдержка этой модификации в парах диоксана приводит к образованию высокоактивной модификации, содержащей растворитель [85].

Вторым фактором, влияющим на специфику ТПМ мономеров и морфологию образующихся ПДА, является несоответствие параметров кристаллической ячейки мономера и полимера, что приводит к возникновению напряжений и соответственно дефектов в монокристалле при полимеризации мономера, уменьшающих конверсию ДА и препятствующих образованию полимера большей молекулярной массы.

Влияние этого фактора наблюдалось с помощью рентгеновской дифракции для HD [27], в ходе полимеризации которого (γ -излучение ^{60}Co , доза 5—100 Мрад, мощность дозы 1 Мрад/ч) происходило непрерывное изменение линейных параметров и угла β элементарной ячейки с соответствующим изменением плотности кристалла (рис. 4). При этом расстояние между центрами реагирующих молекул мономера уменьшалось с 5,9 Å при $K=0$ до 5,0 Å при $K=40$, что соответствует уменьшению конформации мономера и увеличению плотности кристалла с 1,22 до 1,26 г/см^3 .

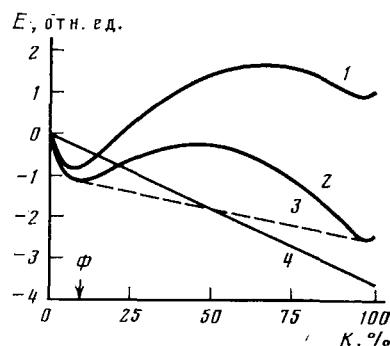


Рис. 5

ется на $0,44 \text{ \AA}$, а ось сопряженных связей $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ поворачивается на угол $\sim 28^\circ$. В результате реакции полимеризации получается твердый раствор полимерных цепей в мономерной матрице. Однако если такой заполимеризованный до небольших конверсий образец (50 Мрад) выдерживать в течение двух месяцев при комнатной температуре, то происходит фазовое разделение, дающее отдельно мономер и аморфную фазу полимера [27]. Аморфизация ПДА происходит и при ТПМ до больших степеней конверсии моноклинной фазы HD. Причина этого заключается в отклонении центра мономерного звена полимерной цепи от положения центра соответствующей молекулы мономера в результате непрерывного поступательного движения вначале на величину $d_1-d_2=0,44 \text{ \AA}$, а затем, по мере роста полимерной цепи, на все большую величину. Экспериментально этому процессу соответствует усиление аморфного рассеяния рентгеновских лучей с ростом конверсии в интервале $0-69\%$. Подобное негомогенное протекание твердофазной полимеризации наблюдали с помощью спектроскопии КР для *бис*-каприлата HD [45]. При термической полимеризации HD наблюдают аналогичные закономерности [30]. Для фазы HDDU, содержащей диоксан, из-за величины смещения $d_1-d_2 \approx 0$ не возникает заметного аморфного рассеяния вплоть до количественной конверсии [10, 83].

Поскольку для больших значений d_1-d_2 и глубоких степеней конверсии расположение хорошо разделенных полимерных цепей вдоль их направления не будет регулярным, то синтез монокристаллов ПДА с $d_1-d_2 \neq 0$, вероятно, необходимо проводить при подходящей, более высокой температуре, когда увеличивается молекулярная подвижность, необходимая для продольной перестройки системы.

Другим примером получения аморфного ПДА служит полимеризация в твердой фазе *бис*-стеарилуретана HD с последующей экстракцией непрореагировавшего мономера и выделением полимера, имеющего характер нематического жидкого кристалла [3]. Авторы считают, что термодинамически невыгодная, напряженная, но кинетически устойчивая конформация полимера, имеющего большую свободную энергию, может существовать только в присутствии решетки из мономера, обеспечивающей тем самым «вынужденный» изоморфизм полимера и мономера. Выделение такого полимера приводит к его аморфизации с соответствующим понижением его свободной энергии.

Однако, например, в случае поли-TS, отмечено увеличение степени кристалличности экстрагированного ПДА с ростом степени конверсии [36]. Причина этого явления заключается в изолированности полимерных цепей в мономерной матрице при низкой конверсии. С увеличением количества полимера появляются цепи, являющиеся соседями. Расчеты, основанные на случайному образовании зародышей, показывают существенное возрастание количества рядом находящихся цепей, а, значит, кристалличности в экстрагированном полимере при конверсии выше 10%, что наблюдается фактически [36].

В общем виде критерии фазовой стабильности рассмотрены в работе [81] с точки зрения зависимости общей свободной энергии системы от конверсии. При этом считается, что общая свободная энергия складывается из внутримолекулярных и межмолекулярных составляющих и должна уменьшаться с ростом конверсии. Так как внутримолекулярный вклад может быть представлен как линейно уменьшающаяся функция мономер-полимерного превращения (и мономер, и полимер должны при этом находиться в конформациях с наименьшей свободной энергией), то на изменение величины общей свободной энергии системы существенное влияние оказывает характер изменения межмолекулярного вклада. В соответствии с этими общими положениями на рис. 5 представлен пример диаграммы свободной энергии для случая, когда ТПМ происходит с фазовым разделением [64].

Третьим общим условием возможности протекания ТПМ является соответствие симметрии структурных единиц в кристаллах мономера и полимера. В соответствии с возможными типами симметрии для моно-

мерных единиц в ПДА и в соответствии с сохранением реакционной специфичности твердофазной реакции существуют определенные типы симметрии мономера, необходимые для синтеза определенных цепей ПДА: тип симметрии мономера 1, $\bar{1}$, 2, m , $2/m$ для синтеза *транс*-*транс*-полимеров и 1, 2, m , $mm2$ для синтеза *цикло*-*транс*-полимеров. Рассмотрение типов симметрии ряда ДА (HDDU, HD и ДА с $R=CH_2OC(O)C_6H_5$, C_6H_5) показало, что их ТПМ возможна с образованием *транс*-*транс*-ПДА. Кроме того, тип симметрии кристаллической фазы HDDU теоретически позволяет ему полимеризоваться с образованием и *цикло*-*транс*-монокристаллов ПДА (экспериментально установлено, что этот мономер полимеризуется с образованием только *транс*-*транс*-ПДА) [84]. Однако в действительности все сопряженные ДА, в том числе и циклические, упакованы в кристаллах так, что при твердофазной полимеризации либо дают *транс*-*транс*-полимер, либо не полимеризуются [103].

Обнаружено, что полимеризация с образованием монокристалла реально происходит в случае HDDU, а для ДФБ и дибензоата HD не имеет места [1, 5, 23, 27], так как для последних необходимы слишком большие перемещения молекул для полимеризации. Иначе говоря, ТПМ для ДФБ и дибензоата HD разрешена условиями симметрии, но запрещена принципом наименьшего перемещения. Твердофазная полимеризация HD также не имеет запрета по критерию симметрии и в действительности происходит, по крайней мере, до небольших конверсий [27]. Но в дальнейшем, как сообщалось выше, из-за перемещения центров мономерных единиц (на величину d_1-d_2) происходит нарушение соответствия топологии полимерной цепи и мономерных единиц, и конечный полимер является аморфным. В таких случаях для повышения конверсии и увеличения кристалличности полимера необходима «перекристаллизация» реакционной фазы вдоль направления цепей ПДА.

Таким образом, совокупность вышеприведенных специфических требований к ТПМ диацетиленов может быть сформулирована в виде следующих критериев [81, 87]: наличие наименьших смещений атомов реагирующих молекул, фазовая стабильность ПДА в матрице ДА, сохранение кристаллографических элементов симметрии при переходе ДА \rightarrow ПДА. Лишь одновременное выполнение этих критериев позволяет реализовать протекание реакции ТПМ мономеров.

Описана полимеризация в твердой фазе (γ -излучение; 6,3 Мрад; -78°) тонких пленок бутадина, т. е. ДА, имеющего наименьшие заместители $R=H$. Однако ИК-спектры свидетельствуют об ароматическом характере полимера, что, по мнению авторов [104], подразумевает изотактическое линейное 1,2-присоединение по связи $C\equiv C$ и последующую циклизацию.

Особенности процессов полимеризации ДА, а также специфика строения и свойств промежуточных соединений и конечных ПДА изучены различными методами: гравиметрическим с экстракцией мономера [11, 25, 35–38, 79, 105, 106], контракции монокристаллов [76, 107, 108], флеш-фотолиза [102], с использованием дифракции рентгеновских лучей [27, 30, 35], протонной спин-решеточной релаксации [110], ДСК [25, 27, 76, 77, 105, 111–115], бриллюэновского рассеяния [56, 116], фотоакустических методов [117–119], оптической спектроскопии [35, 82, 105, 120–123], спектроскопии рассеянного отражения [35, 38, 46, 124], ЭПР- [30, 125–132], ИК- [80, 133] и КР-спектроскопии [31, 35, 41, 45, 46, 134, 135], ММР [136]. При соблюдении определенных требований различные методы изучения кинетики ТПМ (например, гравиметрия, ДСК, электронная спектроскопия) имеют хорошую сходимость [105].

3. Кристаллическая и молекулярная структура диацетиленов и их полимеров

В результате твердофазной реакции ДА, которые отвечают критериям ТПМ, образуют кристаллические линейные полимеры. Описанным способом на основе HDDU были получены хорошо сформированные

игольчатые кристаллы длиной до 5 см [53], а на основе TS — крупные кристаллы весом более 1 г [125, 137]. Сообщалось [87] о возможности получения более крупных кристаллов ПДА (до 15 см длиной и весом до 10 г).

Исследования с помощью оптической и электронной микроскопии проправленных характеристических поверхностей преимущественного скола (расщепления) монокристаллов TS [36, 138, 139] позволили обнаружить специфические, вызванные дислокациями эллипсоидальные углубления, выстраивающиеся в некоторых предпочтительных направлениях и имеющих длинную ось в направлении [010], которое становится в дальнейшем направлением основной цепи ПДА. В [138, 139] приведены фотографии и схемы различных типов обнаруженных дефектов, а также рассмотрена их возможная роль как активных центров — инициаторов роста цепи. При этом термическая полимеризация, в которой дислокации играют важную роль, начинается в локализованных точках, соответствующих центрам эллиптических углублений, а все полимерные цепи растут только в одном направлении «плюс» или «минус», в зависимости от знака вектора Бюргерса линий дислокаций. Предположение подтверждается фактом дополнительного появления вблизи зон деформации многочисленных характерных дислокаций, которые возникают в случае сжатия TS в направлении [010] и из которых начинается полимеризация [36, 139]. Для фотоинициированной реакции не обнаружено доказательств протекания локализованной полимеризации ни в местах дислокаций, ни в местах макроскопических деформаций, например, царапин. Таким образом, дефекты не контролируют фотополимеризацию, так как каждая поглощенная порция энергии должна приводить к реакции независимо от наличия дефектов в кристалле [138, 139]. Вследствие этого энергия фотона, инициирующего ТПМ (~ 370 кДж/моль), должна быть гораздо больше энергии, запасенной центрами дислокаций (по подсчетам — не более 90—180 кДж/моль) и сравнимой с энергией активации термической полимеризации (80—120 кДж/моль) [139].

Все синтезированные кристаллы ПДА расщепляются в определенных направлениях. Например, HDDU расщепляется по плоскости (100) и (102), образуя гладкие поверхности, пригодные для спектральных и электрофизических исследований. На этих поверхностях обнаружены различные типы дислокаций, хотя неясно, появляются ли они в ходе расщепления, имеются уже в монокристалле или возникают в ходе ТПМ [138]. Подробные микроскопические исследования монокристаллов поли-TS с учетом кристаллической структуры [35, 36, 138—140] позволили решить ряд задач: выведена схема систем скольжения, обнаружено деформационное двойникование кристаллов, определены особенности расположения полимерных цепей и дефектов в монокристалле. В [141] проведено критическое рассмотрение результатов исследования морфологии поли-TS, полученных в ряде работ.

Структура дислокаций в TS и поли-TS подробно исследована с помощью лауэграмм. Проведен анализ роста дислокаций в кристалле TS в ходе ТПМ и влияние дислокаций на процесс полимеризации [142]. С наличием дислокаций, на которых оборваны короткие полимерные цепи, связывают особенности оптических спектров специально синтезированного высокодефектного поли-TS [143]. Считают [144], что дислокации присутствуют в кристаллах TS, а затем фиксируются в процессе полимеризации, влияя на процесс ТПМ, механические и электрические свойства. Например, анизотропия подвижности носителей тока в направлении полимерных цепей и перпендикулярно им связана с одномерным характером ПДА. Однако различие в значениях этого соотношения $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}$, равных 10 [145] и $(8 \pm 3) \cdot 10^2$ [146], может быть связано с дислокациями.

Кроме того, подвижность носителей тока μ_{\parallel} , определенная в различных работах, отличается по величине (1—5 [147—149], $6 \cdot 10^3$ [150], $2 \cdot 10^5$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ [151]) и также может быть связана с различным содер-

жанием дислокаций, служащих ловушками носителей тока [144]. Действительно, в поли-TS краевые дислокации с вектором Бюргерса, параллельным направлению цепи, присутствуют в количестве 10^{13} м^{-2} [144]. Ориентировочный подсчет показал: если каждая дислокация разрушает цепь с плотностью $10^{12} - 10^{13} \text{ м}^{-2}$, а цепь проходит через ядро дислокации, то длина недеформированного участка цепи равна 0,1—1 мм, что соответствует расстоянию, проходимому электроном в поли-TS [151]. Дислокации могут выстраиваться в линии, перпендикулярные направлению цепи. Когда плотность дислокаций вдоль линии становится достаточно большой, образуются малоугловые границы зерен [144].

Кристаллизацией из раствора частично полимеризованного TS получены фибриллярные кристаллы диаметром не более 1000 Å и длиной — несколько мкм. Направление молекул в них не определено, однако отмечено, что кристаллическая структура фибриллярных кристаллов отличается от структуры ламелярных кристаллов, полученных полимеризацией моно-кристаллов ДА [152, 153].

Аморфизация деформированных ковкой и прокаткой монокристаллов поли-TS обусловлена не химическими изменениями, а дефектами цепей (петли, изгибы), которые приводят к появлению сегментов с различной длиной сопряжения вдоль цепи [154, 155].

С использованием асимметричной высокоразрешающей рентгеновской топографии в ДА и ПДА с $R = (\text{CH}_2)_4\text{OCONHC}_6\text{H}_5$ выявлена деформация около дефектов кристаллической решетки. В ходе ТПМ дефекты сохраняются, а деформация вокруг них увеличивается [156].

Наличие хорошо сформированного кристалла TS позволило дилатометрически изучить кинетику его термической (333,2 К) ТПМ. На основании непосредственных измерений геометрических размеров кристалла (рис. 6) [108], выполненных при температурах 276 и 294 К, по формулам:

$$\frac{\Delta d_{(100)}}{d_{(100)}} = \frac{\Delta a}{a} + \Delta \beta \cdot \operatorname{ctg} \beta$$

$$\frac{d\Delta_{(010)}}{d_{(010)}} = \frac{\Delta b}{b}$$

$$\frac{\Delta d_{(001)}}{d_{(001)}} = \frac{\Delta c}{c} + \Delta \beta \cdot \operatorname{ctg} \beta$$

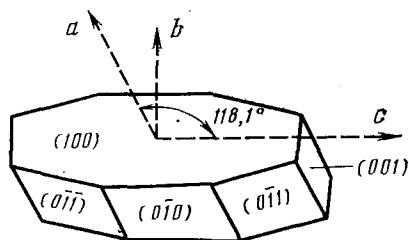


Рис. 6. Кристалл TS для дилатометрии; поверхности (010) и (001) получены полировкой [108]

Проведен расчет изменяющихся величин параметров ячейки. Обнаружено существование максимальных значений параметров a и c в области 30% конверсии, в то время как величина параметра b непрерывно уменьшается (рис. 7) [108]. Непрерывное изменение параметра b в ходе ТПМ было также отмечено в [116]. Однако рассмотрение параметров ячейки из данных рентгеноструктурного анализа показало, что термическая полимеризация TS (59,4°C) сопровождается скачком величины b ячейки в области перехода индукционного периода ТПМ к стадии автокатализа ($\sim 15\%$ конверсия) с соответствующим изменением константы скорости реакции от $4,8 \cdot 10^{-7}$ до $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [157, 158].

Рентгенографический анализ продуктов низкотемпературной фотоТПМ симметричного ДА с $R = (\text{CH}_2)_4\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, проведенный при $T = 110$ К, обнаружил гомогенный характер полимеризации до 20% конверсии мономера [159].

Напротив, в случае γ -иницированной ТПМ при 20°C все параметры ячейки DCHD изменяются скачкообразно (р. 8) в интервале конверсий

30—50% мономера, что, по мнению авторов [98, 160], является следствием фазового перехода.

Изучение кристалла поли-TS методом широкогоугловой рентгенографии под давлением $p \leq 16,5$ кбар обнаружило изменение параметров a , c и угла β моноклинной элементарной ячейки с ростом величины давления [161]. Полученные значения сжимаемости составляют:

параметр сжимаемость, кбар ⁻¹	a	b	c	β
	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,0	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$

Образование монокристаллов ПДА дает возможность провести их полный рентгеноструктурный анализ с вычислением координат всех атомов, длин валентных связей и величин углов, а, значит, выявить тип звена в основной цепи. В начале развития работ по твердофазной полимеризации изоморфизм мономерных и полимерных кристаллов позволил авторам считать процесс полимеризации процессом раскрытия двух $C \equiv C$ -связей по механизму 1,4-присоединения мономерных звеньев к полимерной цепи (рис. 1) с образованием ениновой (I) или мезомерной ей кумуленовой (II) структуры, которую авторы [1—3, 5, 34, 37] находили более предпочтительной.

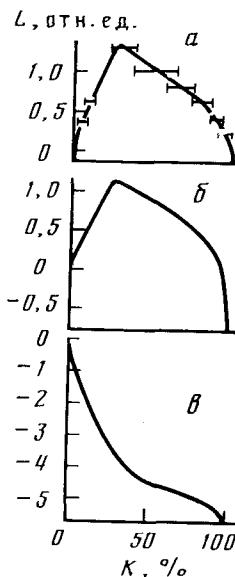


Рис. 7

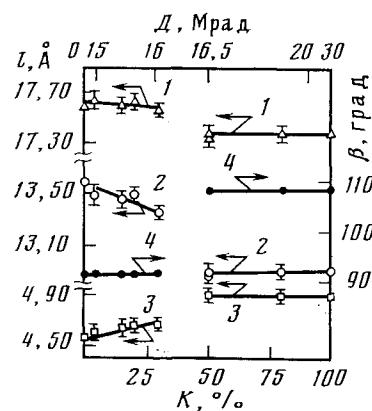


Рис. 8

Рис. 7. Изменение размеров (L) кристалла TS в зависимости от конверсии (K): $a = 100 \Delta d_{(100)}/d_{(100)}$; $b = 100 \Delta d_{(001)}/d_{(001)}$; $c = 100 \Delta b/b$

Рис. 8. Изменение параметров (l) ячейки кристалла DCHD в зависимости от конверсии (K) и дозы γ -излучения (D): $1 — c$, $2 — a$, $3 — b$, $4 — \beta$ [98]

Однако расчеты длин связей, проведенные по результатам рентгеноструктурного анализа полимеров HDDU [84], TS [162] и DCHD [163], лучше согласовывались с представлениями о полимерной цепи, как о плоском зигзаге, содержащем сопряженные $C=C$ - и $C \equiv C$ -связи. Причем не только в этих, но и во всех других исследованных полимерах отмечено существование только *транс*-конфигурации макромолекул относительно $C=C$ -связи. Рентгеноструктурный анализ, проведенный позднее, показал, что имеется большой вклад кумуленовой структуры по крайней мере в ПДА с $R = (\text{CH}_2)_4\text{OCONH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ и BPG [164—166]. Кристаллографические данные ряда ДА и ПДА, а также величины длин связей основных цепей ПДА приведены в табл. 3.

Были обнаружены различия в коэффициентах расширения кристалла мономера BPG и полимерной цепи при изучении температурной зависимости положения максимума электронного перехода [181].

Исследование спектров отражения ПДА с $R = (\text{CH}_2)_4\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_5$, нанесенного на керамические диски с большим коэффициентом теплового расширения, позволило обнаружить при переходе от температуры жидкого гелия до комнатной фазовый переход, индуцированный снятием механического напряжения и сопровождаемый изменением структуры (II) \rightarrow (I) [182]. Фазовым переходом первого рода, сопровождающимся изменением структуры (I) \rightarrow (II), объясняют термохромный переход (зеленый \rightarrow красный), наблюдаемый для того же ПДА при температуре 115—130°C. Обратный процесс происходит в области 70°C [60].

Фазовый переход, обусловленный перестройкой боковых групп при 142 K, обнаружен с помощью УФ- и КР-спектроскопии для карбазолил-содержащего ПДА [71].

Рентгенографические исследования кристаллов поли-TS обнаружили обратимый фазовый переход второго рода при температуре ниже 170 K. Элементарная ячейка высокотемпературной фазы ($P2_1/c$; $a = 14,493$; $b = 4,910$; $c = 14,930$ Å; $\beta = 118,14^\circ$; $Z = 2$) содержит две симметрично расположенные полимерные цепи, вытянутые вдоль направления b [162]. Переход к низкотемпературной фазе характеризуется поворотом боковых групп в соседних полимерных цепях в противоположных направлениях. При этом, хотя длины связей и углы основной цепи не меняются, появляются две разновидности полимерных цепей в элементарной ячейке и фактически происходит удвоение элементарной ячейки без изменения в совершенстве монокристалла ($P2_1/c$; $a = 14,92$; $b = 4,910$; $c = 25,56$ Å; $\beta = 92^\circ$; $Z = 4$). Существованием двух типов полимерных цепей объясняют низкотемпературное расщепление в оптических и КР-спектрах поли-TS [183—187]. Мономерный TS имеет два фазовых перехода [158].

Изучение процесса полимеризации TS привело авторов [38] к предположению о реализации структуры звена (II) в полимере при малой степени конверсии из-за несоответствий ячейки мономера и полимера в направлении цепи (цепь TS должна удлиняться на $\sim 5\%$). Спектры поглощения TS низкой конверсии подобны спектрам ПДА, имеющих кумуленовую структуру (II) [56]. По мере увеличения конверсии энергия напряжения уменьшается и ениновая структура (I) становится более предпочтительной. При этом период индукции сменяется стадией автокатализа с увеличением константы скорости ТПМ в 100—400 раз [38, 112, 113]. Ожидается, что на автокаталитической стадии будут образовываться только ениновые структуры, а кумуленовые будут переходить в ениновые. Последовательный переход структур подтверждают результаты оптической и ЭПР-спектроскопии [130, 155]². По-видимому, вкладом различных типов структур следует объяснить результаты исследования поли-TS с помощью резонансного КР [137]. Авторы предположили, что помимо основной транс-структуре имеется другая, примесная, которая представляет собой нарушенную плоскую полностью транс-, а не цис-структурой [137].

Большинство авторов, исследующих оптические ИК-, КР-спектры ПДА, описывают строение их цепей с помощью мезомерной структуры, крайними проявлениями которой являются кумуленовые и ениновые звенья [23, 56, 133]. Например, для поли-HDDU в соответствии с расчетом для моделей Коулсона и Дьюара доля кумуленовой структуры составляет 8—25% и уменьшается, когда

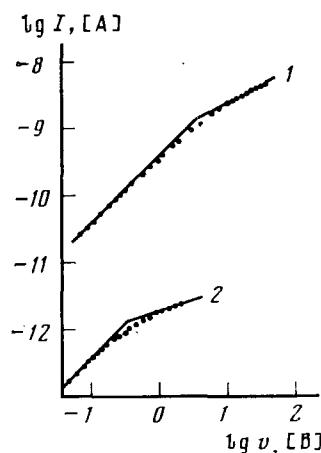


Рис. 9. Зависимость фототока от напряжения в монокристалле поли-TS; свет поляризован параллельно (1) и перпендикулярно (2) цепям полимера (кристаллографической оси b) [7]

² Gross H., Sixt H. Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1983, v. 93, p. 261.

ТАБЛИЦА 3

Кристаллографические данные ДА и ПДА

Мономер	ДА или ПДА	Параметры ячейки				Z	Простран- ственная группа	Фактор R	Сингония	Длина связи (рис. 1), Å			Ссылки
		a, Å	b, Å	c, Å	β, град					A	B	C	
HOCH ₂ (C≡C) ₂ CH ₂ OH	ДА ¹	4,08	15,99	4,76	106,5	2	P2 ₁ /c	—	монокл.	—	—	—	[92]
То же	ДА ¹	4,093	16,028	4,74	106,34	2	P2 ₁ /c	—	то же	—	—	—	[27]
»	ПДА	4,176	15,785	4,703	110,34	2	P2 ₁ /c	—	»	—	—	—	[27]
HOCH ₂ CH ₂ (C≡C) ₂ CH ₂ CH ₂ OH	ДА	4,847	19,58	8,130	95,41	4	P2 ₁ /c	0,042	»	—	—	—	[94]
HOCH ₂ (C≡C) ₂ CH ₃	ДА	4,893	28,471	4,131	101,67	4	P2 ₁ /c	—	»	—	—	—	[93]
То же	ДА ²	4,875	28,117	4,028	102,24	4	P2 ₁ /c	0,13	»	—	—	—	[93]
	ДА	5,194	11,942	14,745	98,45	2/m	P2 ₁ /c	—	»	—	—	—	[77]
То же	ПДА	4,930	11,977	14,877	95,09	2/m	P2 ₁ /c	—	»	1,205	1,410	1,471	[77]
	ДА ^{1,3}	14,02	4,352	15,14	118,9	2	P2 ₁ /c	0,064	»	—	—	—	[96]
То же	ДА ¹	9,665	8,479	11,03	114,0	—	P2 ₁ /c	0,085	—	—	—	—	[96]
	ДА ¹	11,179	14,979	8,527	—	4	Pcab	—	орторомб	—	—	—	[95]
То же	ДА	7,469	11,368	8,591	109,42	2	P2 ₁ /c	—	монокл.	—	—	—	[95]
	ДА	14,60	5,45	15,02	118,4	2	P2 ₁ /c	—	то же	—	—	—	[35]
То же	ПДА ⁴	14,93	4,91	25,56	92	4	P2 ₁ /c	0,10	»	—	—	—	[167]
»	ПДА	14,493	4,910	14,936	118,14	2/n	P2 ₁ /c	0,055	»	1,191	1,428	1,356	[162]
	ДА ¹	7,034	9,590	9,692	111,7	1	—	0,055	трикл.	—	—	—	[168]
	ДА	20,60	11,79	5,19	89,3	—	—	—	то же	—	—	—	[90]
То же	ПДА ⁵	20,13	6,11	4,91	93,7	—	—	—	»	—	—	—	[90]
»	ПДА ⁵	20,01	6,02	4,91	93,7	—	—	—	»	—	—	—	[90]

<chem>COc1ccc(S(=O)(=O)C=C)c(O)cc1</chem>	ДА ¹	9,875	10,226	5,798	76,92	1	—	0,045	»	—	—	[91]
<chem>O=S(=O)(=O)c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)O</chem>	ПДА	4,902	8,543	12,724	77,220	1	—	—	»	1,223	1,400	1,265 [169, 170]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА ¹	13,446	5,421	15,903	100,96	2	—	0,054	монокл.	—	—	[51]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА ¹	8,941	11,170	5,030	91,19	1	—	0,045	трикл.	—	—	[86]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА	13,94	5,48	14,09	114,1	2	—	—	монокл.	—	—	[47]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ПДА	13,93	4,90	14,06	113,3	2/n	—	—	то же	—	—	[47]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ПДА ^{1,6}	23,5	7,86	18,82	94,5	8	—	—	»	—	—	[10]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ПДА ⁷	4,89	12,53	16,78	96,84	—	\bar{P}_1^1	—	»	1,21	1,41	1,36 [84] [171, 172]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА ⁸	23,51	7,80	18,47	94,0	8	$C2/c$	0,065	»	—	—	[171, 172]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ПДА	6,229	39,027	4,909	106,85	4	P_{2_1}/c	—	»	1,47	1,38	1,45 [101]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ПДА	18,97	»	5,49	11,60	4	P_{2_1}/c	0,081	»	1,24	1,37	1,44 [57, 166] [171, 172]
<chem>CC1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА ⁸	18,97	»	5,49	11,60	4	P_{2_1}/c	0,09	»	—	—	[171, 172]
<chem>CC(C)C1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА ¹	21,908	9,982	9,352	108,03	4	$C2/c$	0,078	»	—	—	[85]
<chem>CC(C)C1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА	16,82	17,72	4,70	96,6 ⁹	4	P_{2_1}/a	—	»	—	—	[98]
<chem>CC(C)C1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА ¹	9,39	17,84	8,64	105 ⁹	4	P_{2_1}/a	—	»	—	—	[98]
<chem>CC(C)C1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ПДА	15,44	17,96	4,88	98,42 ⁹	4	P_{2_1}/a	—	орторомб.	—	—	[87]
<chem>CC(C)C1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ПДА	38,77	23,64	4,86	—	16	P_{na1}	—	то же	—	—	[173]
<chem>CC(C)C1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА	45,982	10,879	9,601	—	8	$P_{bc\alpha}$	—	монокл.	—	—	[173]
<chem>CC(C)C1=CC=C2=C1Cc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Cc4ccc(cc4)Cl2</chem>	ДА	5,481	36,629	6,827	113,17	2	\bar{P}_{2_1}/c	—	—	—	—	[173]

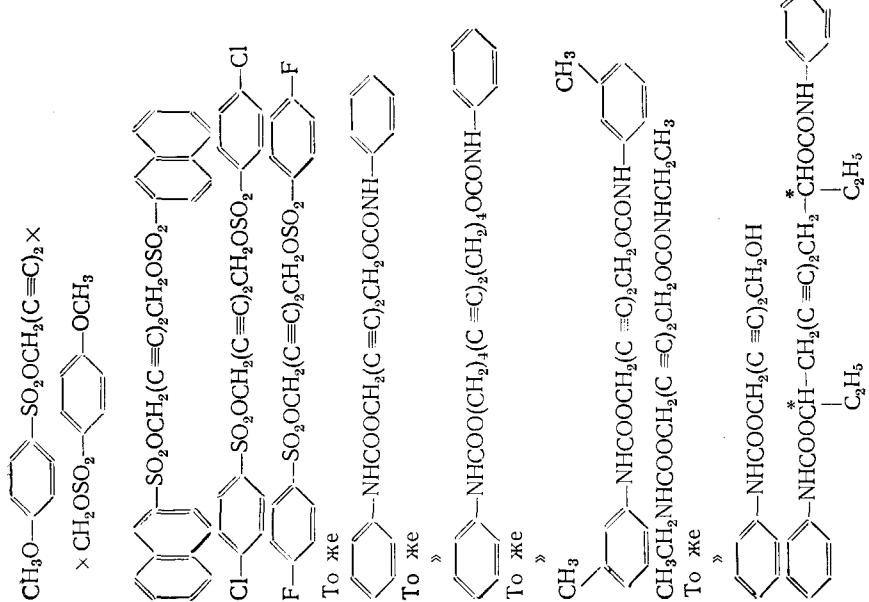
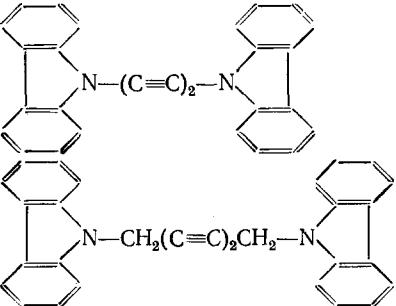
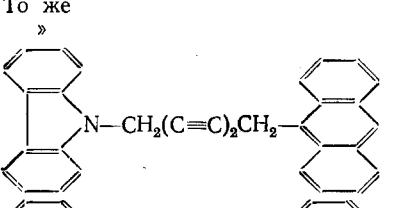
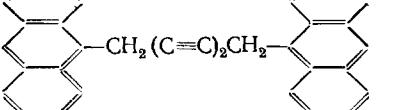
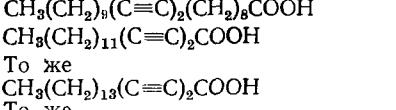
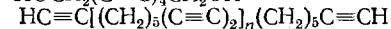
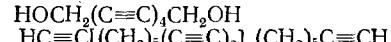
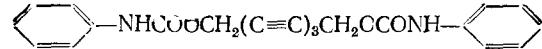


Таблица 3 (продолжение)

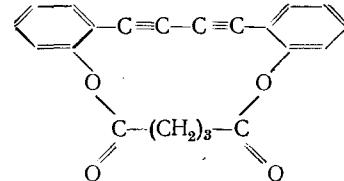
Мономер	ДА или ПДА	Параметры ячейки				Z	Пространственная группа	Фактор R	Сингония	Длина связи (рис. 1), Å			Ссылки
		a, Å	b, Å	c, Å	β, град					A	B	C	
	ДА ¹	15,306	13,742	4,656	—	2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	—	орторомб.	—	—	—	[97]
	ДА ¹⁰	13,38	4,20	18,44	92	4	P2 ₁ /c	0,13	монокл.	—	—	—	[99, 160]
То же »	ДА ПДА	13,60 12,865	4,55 4,907	17,60 17,403	94 108,3	4 4/n	P2 ₁ /c P2 ₁ /c	0,13 0,086	то же »	— 1,21	— 1,44	— 1,33	[99, 160] [163]
	ДА	14,33	4,36	18,00	91,1	4	P2 ₁ /c	0,09	»	—	—	—	[99]
	ДА	14,60	4,35	17,92	97,0	4	—	0,098	»	—	—	—	[99]
CH ₃ (CH ₂) ₉ (C≡C) ₂ (CH ₂) ₈ COOH CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (C≡C) ₂ COOH То же CH ₃ (CH ₂) ₁₃ (C≡C) ₂ COOH То же HOCH ₂ (C≡C) ₃ CH ₂ OH	ДА ДА ДА ¹¹ ДА ¹¹ ПДА ¹¹ полим.	4,76 4,91 4,77 4,74 4,866 4,11	5,42 5,36 7,09 7,15 7,066 19,59	42,30 32,7 33,2 36,4 34,34 4,80	90 91,6 91,6 92,1 94,8 109	— 2 3 — — 2	— P <bar>1</bar> P <bar>1</bar> — — P2 ₁ /c	— — — — — —	» трикл. то же — — монокл.	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —	[102] [174] [174] [174] [174] [175]



То же

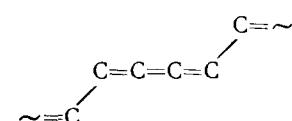
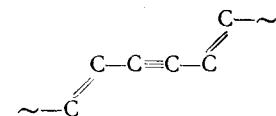
»

»



То же

»



полим.	24,65	30,74	4,89	92,2	8	$P2_1/c$	—	то же	—	—	—	[175]
моном.	4,005	23,00	4,73	106,08	—	$P2_1/c$	—	»	—	—	—	[87]
$n \cdot \text{ДА}^{12}$	7,88	21,00	5,67	90,8	—	$P2_1$	—	»	—	—	—	[176]
ПДА ¹³	4,65	17,5	4,85	101,7	—	$P2_1/n$	—	»	—	—	—	[176]
$n \cdot \text{ДА}^{12}$	13,25	14,15	7,63	118,5	—	$P2_1/n$	—	»	—	—	—	[176, 177]
ПДА ¹³	9,17	12,25	9,92	123,5	—	$P2_1/n$	—	»	—	—	—	[176, 177]
ДА	24,54	4,98	25,38	93,2	4+1	$C2, Cm$ или $C2/m$	—	»	—	—	—	[178]
ПДА	12,43	4,8	25,34	—	2+2	—	—	орторомб.	—	—	—	[178]
ПДА ¹⁴	12,05	4,8	25,23	—	—	—	—	орторомб.	—	—	—	[178]
ПДА	12,4	4,8	24,8	—	2+2	Pgg	—	орторомб.	—	—	—	[179]
ДА	22,66	7,88	9,85	108,0	8	$C2/c$	0,078	монокл.	—	—	—	[88]
ДА ¹	21,68	13,83	5,42	90,17	4	$P2_1/n$	0,062	то же	—	—	—	[88]
ПДА	23,12	7,87	9,69	111,29	4	$C2/c$ или Cc	0,075	»	1,29	1,38	1,42	[57, 164, 166]
ПДА	20,8	8,0	9,7	106	4	$2C/c$ или Cc	—	»	—	—	—	[103]

Расчет для идеальной ениновой цепи ПДА

1,20 1,45 1,34 [180]

1,21 1,43 1,34 [84]

Расчет для идеальной кумуленовой цепи ПДА

1,26 1,35 1,48 [180]

1,28 1,32 1,46 [84]

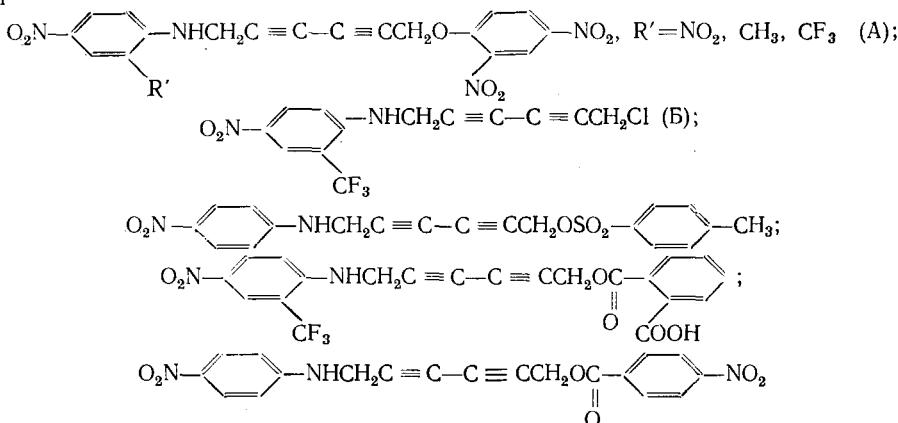
Примечания: ¹ мономер неактивен или малоактивен; ² $T=110$ К; ³ полимеризуется при высоком давлении; ⁴ $T<170$ К; ⁵ $T=110$ К; ⁶ кристаллизован из анизола; ⁷ кристаллизован из системы диоксан/ $/\text{H}_2\text{O}$; ⁸ $T=120$ К; ⁹ приведен угол γ ; ¹⁰ $T<142$ К; ¹¹ комплекс с феназином, состава 2:1; ¹² макромономер; ¹³ смешанный макромономер; ¹⁴ полимер отмыт от мономера.

конформация цепи отклоняется от планарного зигзага в результате структурной разупорядоченности [23]. Вклад структур различного типа зависит от химического строения заместителей в мономере, а также от условий получения и состояния полимера, с изменением которых возможен обратимый взаимный переход этих структур. Однако независимо от электронного строения цепи все ПДА обладают одной общей особенностью: сильной анизотропией физико-химических, электро-физических и других свойств, связанной с ориентацией полимерных цепей вдоль кристаллографического направления b (рис. 9) [7].

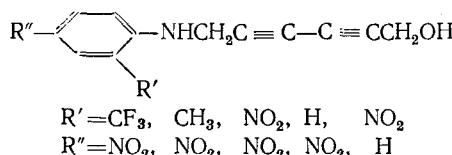
III. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ С ГРУППАМИ —(C≡C)_n—

1. Полимеризация несимметричных диацетиленов

Значительное количество полимерных монокристаллов было синтезировано на основе несимметричных ДА типа $R^1-C\equiv C-C\equiv C-R^2$ (табл. 4). Исследование полимеризации нитроанилинзамещенных ДА строения:



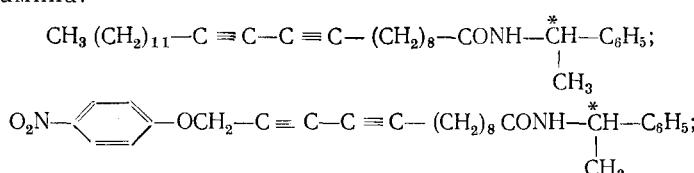
показало, что только мономеры (А) и (Б) активны в твердой фазе. Причем мономер (А) полимеризуется при нагревании и под действием УФ- и рентгеновского излучения, а мономер Б — только под действием излучения [195]. Из ряда несимметричных ДА общей формулы:

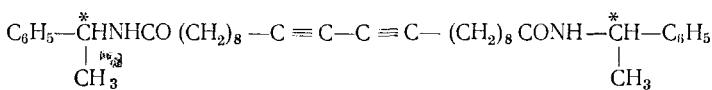


лишь ДА с $\text{R}'=\text{CF}_3$ и $\text{R}''=\text{NO}_2$ полимеризуется под действием УФ- и рентгеновского излучения (CuK_α , 3 дня, 73% конверсии), хотя все мономеры электронно и стерически подобны первому [196].

Полимеризация в монокристаллах и монослоях ДА строения $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCOOM}$ ($\text{M}=\text{H}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$) и $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv(\text{CH}_2)_{17}\text{COOH}$ приводила к образованию голубого и красного полимеров соответственно [197]. Отмечена нестабильность в кристаллическом состоянии Си-соли.

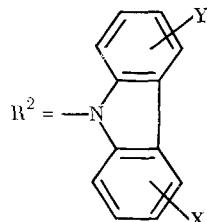
Высокой чувствительностью к УФ- и рентгеновскому излучению обладают ДА с хиральными заместителями — производными $d(+)$ - α -метилбензиламина:





Обнаружено, что несимметричный ДА с концевой группой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ имеет большую начальную квантовую эффективность ($1 \cdot 10^{12}$), чем соответствующая 10,12-пентакозадиновая кислота ($1,6 \cdot 10^{11}$). Предложено его использовать для сшивки полимерных материалов (например глицидилметакрилата), а также в фотографии и литографии [198].

В качестве материалов с нелинейными оптическими свойствами предложено использовать карбазолы содержащие полимеры на основе мономеров $\text{R}^1(\text{CH}_2)_m\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{R}^2$, в которых $m=0 \div 10$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, OH , OC(O)NHR^3 [где R^3 -алкил(C_1-C_{18}), фенил, толил, нафтил или группа $\text{CH}_2\text{OC(O)C}_q\text{H}_{2q+1}$ ($q=2-4$)] [194]:



X и $\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$

ТАБЛИЦА 4

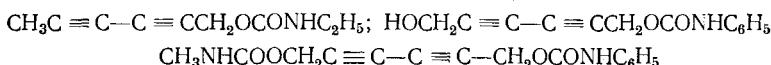
Несимметричные ДА $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$, исследованные в твердофазной полимеризации

R^1	R^2	Ссылки
CH_2OH	CH_3	[23, 31, 32, 39, 188]
$\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	CH_3	[23]
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	CH_3	[23]
$\text{CH}_2\text{OCONHC}_2\text{H}_5$	CH_3	[23, 87]
$\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	CH_2OH	[87]
$\text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{OCONHCH}_3$	[87]
COOH	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	[133]
$(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	[32, 102, 189—192]
$(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	[190, 191, 193]
$n=4, 7, 11, 13, 15$		
CH_2OR^3	CH_2OR^4	
$\text{R}^3=\text{H}, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n, \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-n$	$\text{R}^4=\text{H}, -\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-$ NO_2 NO_2 $\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-$ NO_2	[76]
CH_2Cl		[76]
	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	[74]
$n=0-10; \text{X} \text{ и } \text{Y}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}$	$(\text{CH}_2)_n\text{R}^4$ $n=0-10; \text{R}^4=\text{CH}_3, \text{OH}, \text{OC(O)NHR}^5 (\text{R}^5=\text{Alk, Ar})$	[194]

Известна фотополимеризация тетрахлоркадматов органических катионов $(RNH_3)_2CdCl_4$ (где $R=CH_2C\equiv C\equiv CCH_2Cl$) [199]. Использование несимметричных ДА, содержащих одновременно гидрофильные и гидрофобные заместители, позволило получить и исследовать уникальные по своему строению полимерные моно- и мультислои [200].

При исследовании с помощью ИК-спектроскопии голубых продуктов полимеризации гептадиин-2,4-овой кислоты [133] (γ -облучение ^{60}Co ; 120 Мрад; 0,135 Мрад/ч) обнаружено, что в ходе твердофазной полимеризации в монокристалле присутствуют 3 компонента (мономер, нерастворимый полимер и выделенный растворимый олигомер), которые во всем интервале конверсий образуют два индивидуальных твердых раствора: обогащенная мономером фаза (частоты 1420, 905, 600 cm^{-1} для групп $(CH_2)_n$), переходящая в обогащенную полимером фазу (частоты 1350, 835 cm^{-1} для групп $(CH_2)_n$). Интересно, что для промежуточного олигомера авторы предлагают кумуленовую структуру звена.

Наличие двух различных не хиральных заместителей в мономерной молекуле делает возможным существование дополнительных, по сравнению с симметричными диацетиленами, типов структуры в молекулах ПДА: «голова к хвосту», «голова к голове», либо одновременное их существование. Для полимеров, полученных (γ -излучение ^{60}Co) из несимметричных диацетиленов



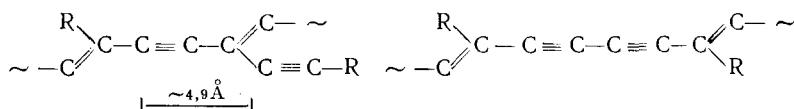
наблюдали только первый тип присоединения с регулярным чередованием боковых групп «голова — хвост» и реализацией в полимерной цепи полностью *транс*-конформации [87].

Формально являясь симметричным, ДА, имеющий хиральные группы, может давать несколько типов присоединения звеньев. Синтезированная в [173] смесь ДА: $R-C\equiv C-C\equiv C-R$, $S-C\equiv C-C\equiv C-S$ и $R-C\equiv C-C\equiv C-S$ (R и S — хиральные группы $-CH_2^*CH(CH_2CH_3)$. $OCONHC_6H_5$ разного знака) кристаллизуется в две кристаллографические модификации, одна из которых является рацемической смесью, а другая — оптически не активна. Их полимеризация приводит к соответствующим ПДА строения $[=C(R)C\equiv CC(R)=C(S)C\equiv CC(S)=]_n$ и $[=C(R)C\equiv CC(S)=]_n$.

Некоторые общие критерии твердофазной полимеризации несимметричных диацетиленов даны в [87].

2. Полимеризация линейных мономеров $-(C\equiv C)_n-$

Полимеризация триинов общей формулы $R-(C\equiv C)_3-R$ может проходить по реакции 1,4-присоединения с образованием боковых несимметричных заместителей $-R$ и $-C\equiv C-R$, по реакции 1,6-присоединения с образованием симметричных заместителей $-R$ или комбинаций этих случаев



Рассмотрение принципа НСАС в применении к триинам показало большую вероятность образование полностью *транс*-полимеров в случаях как 1,4-, так и 1,6-присоединения, чем вероятность образования соответствующих *цикло*-полимеров. Кроме того, замечено, что требуются большие величины НСАС для реакции 1,6-присоединения, чем для реакции 1,4-присоединения [87]. Необходимо подчеркнуть, что образующийся полимер может иметь такой тип симметрии, который соответствует мономерному типу симметрии, согласующемуся со специфичностью протекания реакции как 1,6-присоединения триинов, так и 1,4-присоединения симметричных динов. Однако для топохимической реакции

ТАБЛИЦА 5

R	Фотополимеризация ¹		Термическая полимеризация		
	выход ² полимера	цвет ³	T, °C	τ, ч	выход по-лимера, %
CH ₂ OH	+++	пурпурно-крас-ный	60 100	52 0—4	87 — ⁴
CH ₂ OCONHC ₆ H ₅	+++	темно-синий	60 70 100	50 70 22	6—7 14 71
CH ₂ OCONH(CH ₂) ₃ CH ₃	++	синий	70	70	0
CH ₂ OCOC ₆ H ₅	+	коричневый	100	20	88
CH ₂ OSO ₂ C ₆ H ₄ (n-CH ₃)	++	фиолетовый	70 83 100	70 40 1	0 — ⁵ — ⁵

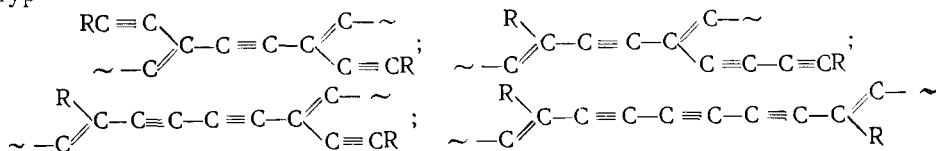
Примечания: ¹ ртутная лампа среднего давления, комнатная температура, 3 ч; ²— нет полимеризации, + низкий выход (<1%), ++ умеренный выход (<10%), +++ высокий выход (>20%); ³ неразделенная смесь полимера с мономером; ⁴ происходит быстрая карбонизация; ⁵ элизицирование сульфонатных групп (по данным ИК-спектроскопии).

асимметричного 1,4-присоединения триинов, которая должна быть пре-имущественной в соответствии с принципом минимальной величины НСАС, мономерным типом симметрии, отвечающим возможности про-текания такой ТПМ, является 1 или m , что наблюдается в действитель-ности [87]. С изложенными выше критериями по типу симметрии со-гласуется отсутствие протекания ТПМ для диметилтриацетилена, моле-кулярная симметрия которого ($\bar{3}m$) [81, 201] исключает протекание специфической реакции этого мономера как по типу 1,4-, так и по типу 1,6-присоединения.

Рассмотрение полимеризационной активности в ТПМ октатриин-2,4-6-диола-1,8 и некоторых его производных показало, что диол является наиболее активным мономером (легко полимеризуется даже при перекристаллизации в темноте при комнатной температуре). Дифенилуретан диола полимеризуется в кристаллический полимер при нагревании, а также при УФ- или рентгеновском облучении, однако активность его меньше. Дибутилуретан и дibenзоат не активны в фотополимеризации, хотя нагревание бис-бензоата при 100° дает черный полимер с выходом 88%. Напротив, бис-толуолсульфонат фотоактивен, но не полимеризуется термически. Активность триинов в фотополимеризации, таким образом, уменьшается в ряду: диол > фенилуретан > тозилат > бутилуретан > бензоат, причем для фенилуретанового производного наиболее активная форма получена перекристаллизацией мономера из смеси петролейный эфир/бензол (табл. 5). Фотополимеризация триина с большими α -заместителями ($R=C(CH_3)_2OH$) не протекает [175].

В зависимости от строения макромолекул, периодом идентичности цепи могло быть от 1 ($\sim 4,9$ Å) до 4 (19,6 Å) мономерных единиц. Исследование строения синтезированных полимеров (табл. 3) [87, 175] показало, что действительно проходит полностью *транс*-полимеризация по типу 1,4-присоединения с образованием структуры (I), однако ТПМ бифенилуретана октатрииндиола приводит к получению кристаллического полимера, а полимеризация октатрииндиола до большей степени конверсии приводит к полимеру с нарушенным трехмерным порядком.

В случае полимеризации тетраинов цепи ПДА могут иметь 4 типа звеньев, а также представлять собой комбинацию двух или более структур

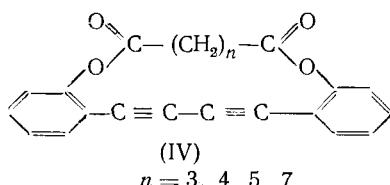


При наличии несимметричных заместителей у основной цепи ПДА (например, $R-$ и $RC\equiv C-$) возникает возможность присоединения молекул мономера по типам «голова к голове» и «голова к хвосту», что увеличивает возможные варианты структуры политетраэна. Структура еще больше усложнится, если заместители будут обладать оптической активностью.

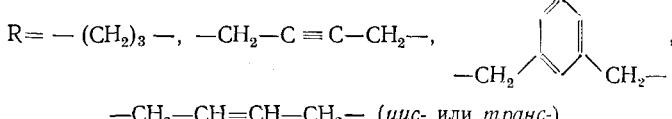
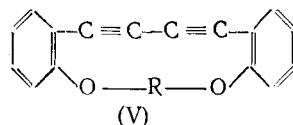
По данным ИК-, КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции (табл. 3) симметричный тетраин с $R=CH_2OCONHC_2H_5$ полимеризуется термически и под действием γ -излучения без изменения боковых групп с образованием полимерного остова ($=RC-C\equiv C-CR'=$)_n, в котором длина повторяющегося фрагмента равна 4,75 Å. Тем не менее, не установлено происходит ли симметричная полимеризация с образованием боковых групп $-C\equiv C-R$ или асимметричная полимеризация с образованием боковых групп $-R$ и $-(C\equiv C)_2-R$ [87]. Рентгеновская дифракция обнаруживает, что в ходе реакции с возрастанием конверсии происходит постепенное изменение параметров элементарной ячейки, а новая фаза не появляется. Подобное отсутствие разделения на фазы является необходимым условием для твердофазного синтеза полимерных монокристаллов. Однако трехмерный порядок мономерной фазы не сохраняется в экстрагированном от мономера полимере и зависит от метода инициирования реакции: γ -инициированная реакция приводит к аморфному полимеру с вытянутыми цепями, в то время как при термической реакции образуется полимер, имеющий двухмерный порядок, но нарушенную периодичность в направлении цепи [87]. γ -Инициированная ТПМ симметричного диола $HO-CH_2-(C\equiv C)_4CH_2-OH$, кристаллизующегося в изоморфную фазу с три- и диацетиленовыми диолами, разрушает трехмерный порядок мономерной фазы. В результате образуется полимер, имеющий вытянутые цепи, в которых повторяющийся фрагмент имеет длину 4,9 Å, что хорошо соответствует 1,4-присоединению молекул мономера с образованием полностью *транс*-полимера [87].

3. Полимеризация циклических мономеров

Синтез циклических соединений, содержащих сопряженные $C\equiv C$ -связи, позволил установить, что некоторые из этих соединений так же нестабильны в твердой фазе, как линейные диацетилены, хотя проявляют достаточную устойчивость в растворах [202–204]. Для циклических, как и линейных диниров, наблюдается сильное влияние строения заместителей R на реакционную способность мономера.

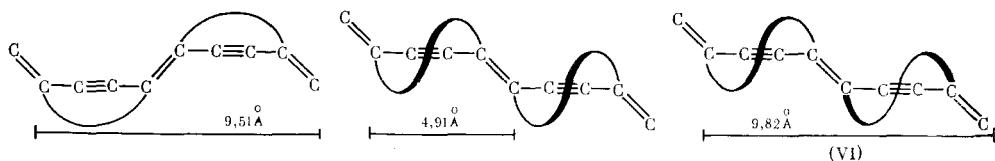


Мономеры типа (IV) светочувствительны только при $n=3$ [202]. Сильно напряженные эфиры (V) достаточно стабильны в твердом состоянии при освещении, однако чувствительны к нагреванию [203].



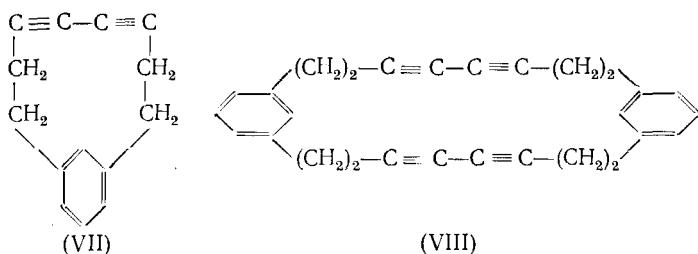
Полимеризация *o,o*-диацетилендифенилглутарата (ВРГ) (IV), $n=3$, под действием УФ- или γ -излучения приводит после экстракции не

прореагировавшего мономера к асбестоподобному, неплавкому, нерастворимому ПДА с выходом до 35–40% [57, 103, 164, 181]. Неэкстрагированный продукт реакции полимеризации представляет собой твердый раствор полимера в мономерной матрице, причем в ходе ТПМ происходит вращение оси мономера на 33° и изменение ориентации боковых групп. Структура поли-ВРГ может быть представлена звеньями:

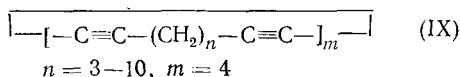


С помощью рентгеновской дифракции (табл. 3), оптического дихроизма, ИК-, КР-спектроскопии [103, 164, 205] установлено, что макромолекулы представляют собой плоский зигзаг (полностью *транс*-полимер) с завивающимися спиралью заместителями (VI). Повторяющимся интервалом ахиральной цепи при этом является удвоенное звено ($\sim 9,7 \text{ \AA}$), что хорошо соответствует расчетам, проведенным с учетом валентных углов и длин связей ($9,82 \text{ \AA}$) [103]. Исследования показали [103, 181, 206], что полимерная цепь имеет сопряженные $\text{C} \equiv \text{C} =$ и $\text{C} = \text{C}-$ (*транс*)-связи, хотя возможен вклад кумуленоевой структуры.

Исключительно нестабильное соединение (VII) полимеризуется за несколько секунд в нерастворимый красный полимер даже в темноте, в то время как циклическое соединение (VIII) устойчиво [203].



Для получения трехмерных полимеров, имеющих полностью сопряженные параллельные цепи и, вследствие этого, сильный диахроизм, были предложены макроциклы (IX) [207].



Лестничные полимеры на основе (IX) должны были бы обладать более высокими модулями упругости и термостабильностью по сравнению с линейными ПДА.

Рассмотрение ряда циклических мономеров (IX) ($n=4$, $m=2-4$), полученных окислительной дегидроконденсацией октадиена-1,7 [208], показало, что мономер с $m=4$ обладает наибольшей способностью к ТПМ. При этом из разных растворителей получены кристаллические модификации как фото-химически инертные, так и реакционноспособные, полимеризующиеся под действием γ - и УФ-облучения, нагревания или механического воздействия с образованием розовых полимерных кристаллов [179, 208]. С помощью элементного анализа обнаружено, что «активная» форма кристаллизуется с включением 1 моля хлороформа на циклотетрамерную единицу. Интересно, что «неактивные» кристаллы, по данным ИК- и ПМР-спектроскопии, содержат 1 моль бензола на моль циклотетрамера. Если держать «активные» бесцветные игольчатые кристаллы в темноте в вакууме, происходит удаление хлороформа и кристаллы переходят в желтую аморфную модификацию с $T_{\text{пл}}$, близкой к $T_{\text{пл}}$ мономера, но твердофазно не полимеризующуюся. В соответствии с этим полимеризацию мономера рекомендуют вести под давлением паров хлороформа для того, чтобы исключить его

испарение из монокристалла. Полученный неплавкий нерастворимый полимер сохраняет форму кристаллов исходного мономера и обладает сильным дихроизмом с осью дихроизма, параллельной оси игольчатого кристалла. По данным КР-спектроскопии полимеризация протекала как реакция 1,4-присоединения диацетиленовых групп мономера [179, 207, 208]. Элементарная ячейка полимера, в которую входят две мономерные единицы и 2 молекулы хлороформа, имеет параметры: $a = 12,4$, $b = 24,8$, $c = 4,8 \text{ \AA}$, где c — направление полимерной цепи. Сопоставление этих результатов с молекулярными моделями позволило считать наиболее предпочтительной из возможных трех конформаций (кран-, ванна- и кресло-подобной), кресло-подобную, менее напряженную и обладающую периодом идентичности $\sim 4,9 \text{ \AA}$ [179].

Полная нерастворимость заполимеризованного образца свидетельствует о том, что циклотетрамер полимеризуется (γ -облучения, 50 Мрад) количественно. Однако низкая степень кристалличности (40%), положительный температурный коэффициент линейного расширения, а также механическая прочность, меньшая, чем у линейных ПДА, свидетельствовали о том, что полимер мог содержать непрореагировавшие группы $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$. Установлено, что резонансная спектроскопия КР не всегда определяет глубину прекращения мономера, так как, например, характеристические полосы ПДА с $R = (\text{CH}_2)_3\text{OCOHC}_6\text{H}_5$ могут не наблюдаться в смеси, содержащей 75% ДА и 25% его полимера. Кроме того, на кривой ДСК полицикла обнаружен экзотермический пик с максимумом при 197° , соответствующей экзотермической реакции 1,4-присоединения непрореагировавших в ходе полимеризации групп $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$, тепловой эффект которой перекрывает эндотерму выделяющегося растворителя [179].

4. Полимеризация при высоком давлении

Диацетилены, в монокристаллах которых расстояния между концевыми атомами углерода связей $\text{C}\equiv\text{C}$ соседних молекул больше, чем некоторое критическое, не полимеризуются. Фактором, способствующим полимеризации таких мономеров, является повышение давления. Типичным примером трудно полимеризуемого ДА является дibenзоат HD, кристаллизующийся в двух формах, из которых одна способна, а другая неспособна полимеризоваться под действием высокого давления [23, 96]. Рентгеноструктурные исследования обеих форм показали, что причина этого заключается в различии расстояний между углеродными атомами $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей соседних реагирующих молекул (соответственно 4,02 и 5,36 \AA) [96].

Изучение твердофазной полимеризации ДФБ, HD и гексадиена (ГД) при давлении до 75 кбар (образец помещали в твердую среду, передающую давление) и температуре до 260° показало, что наименьшее определяемое количество полимеров при 21° за 1 ч получается при минимальных давлениях 60, 20 и 60 кбар соответственно [24]. Предполагая сжимаемость кристаллов мономеров одинаковой, авторы считают, что в ходе ТПМ кристаллическая решетка мономеров деформируется до достижения структурных параметров, оптимальных для полимеризации. Очищенные экстракцией от мономера полимеры являются аморфными. Сохраняющиеся водородные связи в частично полимеризованном HD разрушаются при экстракции мономера. ИК-Спектры ПДА свидетельствуют о протекании реакции 1,4-присоединения с образованием звеньев типа (II) в поли-ДФБ и звеньев типа (I) в полимерах HD и ГД. Такую же структуру приписывают поли-HD в [209].

Такие стерические затрудненные α -замещенные ДА, как октадинин-3,5-диол-2,7, его бис-фенилуретан и бис-толилсульфонат, приобретают способность полимеризоваться с увеличением давления до 30 кбар. Выход полимеров больше зависит от давления, чем от времени и температуры. Предполагаемой структурой основной цепи является (II) [210].

Подробное изучение кинетики термической ТПМ для TS под гидро-

статическим давлением [107, 211] обнаружило исчезновение автокаталитического эффекта при величине давления $p \geq 2$ –4 кбар. Поскольку автокаталитический эффект связывали с отличием в размерах мономерных и полимерных кристаллов, то влияние давления объясняли выравниванием с его помощью мономерной и полимерной решетки: при $p = 1$ кбар длина повторяющегося фрагмента в монокристаллах ПДА на $0,25 \text{ \AA}$ ($\sim 5\%$) меньше, чем в монокристаллах мономера, в то время как эта же длина при $p \geq 4$ –2 кбар имеет величину менее $0,1 \text{ \AA}$ [211].

Фотополимеризация ТС, проведенная в оптической кювете под действием гидростатического давления до 4 кбар, а также исследование полученных образцов с помощью электронной сканирующей микроскопии показали, что размер заполимеризованных участков увеличивается с ростом давления [122]. Твердофазная полимеризация происходит вдоль всей поверхности кристалла, а разломы возникают за счет контракции вдоль направления цепи. В необлученных областях кристалла обнаружено вторичное инициирование цепей первичными растущими цепями.

5. Совместная кристаллизация диацетиленов и их полимеризация

Фотоинициированная полимеризация ДА протекает в том случае, когда монокристаллы облучают светом с длиной волны, находящейся внутри полосы поглощения мономера. Сообщалось о фотосенсибилизированной полимеризации 2,4-диновых кислот $R^1-C \equiv C-C \equiv C-R^2$ ($R^1=COOH$, $R^2=(CH_2)_nCH_3$, $n=11, 13, 15$), сокристаллизованных с феназином [174, 212]. Смешанные кристаллы ДА и феназина размером $10 \times 2 \times 0,5$ мм были получены из их совместного спиртового раствора медленным удалением растворителя. Кристаллы имеют стехиометрический состав комплекса из двух молекул диновой кислоты и одной молекулы феназина и обладают флуоресценцией, наблюдаваемой в чистых кристаллах феназина. По данным ИК-спектроскопии образование какой-либо соли между диновой кислотой и феназином не происходит. В смешанных кристаллах легко протекает полимеризация под действием видимого света ($\lambda \leq 450 \text{ nm}$), в то время как чистая диновая кислота не полимеризуется светом с $\lambda > 300 \text{ nm}$. Отмечено, что при $\lambda = 400$ – 430 nm квантовый выход (φ) сенсибилизированной фотополимеризации сокристалла примерно в 10 раз меньше, чем величина φ , наблюдавшаяся при прямом облучении ацетиленового хромофора [212]. Скорость полимеризации чистой кислоты вначале больше, чем сокристаллизованной, однако в первом случае отмечена более низкая предельная степень превращения [174].

Проведено исследование кристаллической структуры кислот и их сокристаллов с феназином (табл. 3), на основании которого предложена модель, объясняющая особенность ТПМ кислоты и ее комплекса. В соответствии с моделью, молекулы кислоты упакованы в монокристалле слоями по типу «голова–голова–хвост–хвост» (рис. 10). Кристаллическую структуру комплекса авторы [174] рассматривают как промежуточный вариант между структурами чистых соединений и этим объясняют, почему акридин и пиразин аналогичных комплексов не образуют. С другой стороны, 4,6- и 10,12-диновые карбоновые кислоты не сокристаллизуются с феназином, вероятно, потому, что 2,4-диновые кислоты имеют более высокое значение pK_a за счет сильного электроноакцепторного характера группы $C \equiv C-C \equiv C$, а, значит, большую способность к образованию комплексов с феназином. Из полученных в ре-

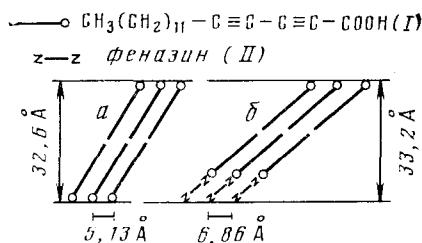


Рис. 10. Структурные модели ДА (a) и сокристалла ДА — феназин (b) в проекции (100), т. е. перпендикулярно направлению цепей ПДА [174]

зультате ТПМ окрашенных полимерных кристаллов феназин удаляется экстракцией, после чего они приобретают вид волокон. В образовавшемся на месте феназина свободное пространство возможно введение других веществ [174]. В цепях ПДА звенья мономера присоединены по типу «голова к хвосту» [174].

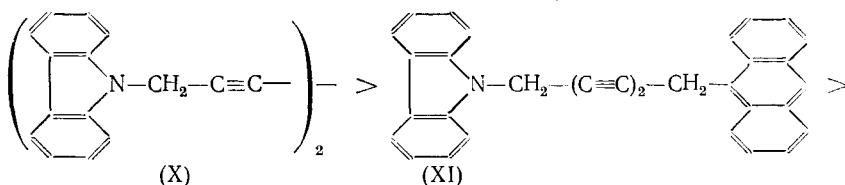
Изучение фотоиндуцированной ТПМ в полосе оптического возбуждения феназина ($\lambda=420$ нм) или ДА ($\lambda=280$ нм) обнаружило различия в величинах соответствующих квантовых выходов ($\Phi_{420}=0,1$; $\Phi_{280}=-0,5$) и энергий активации ($E_{420}=0,21$ эВ, $E_{280}=0,17$ эВ). Считают, что перенос электрона от возбужденной молекулы феназина к ДА не происходит [213].

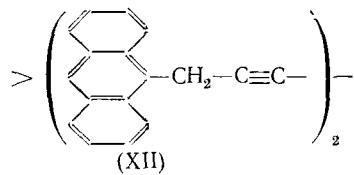
Другим аспектом использования смешанных кристаллов является твердофазная сополимеризация различных сокристаллизующихся ди-ацетиленовых мономеров, например, содержащих уретановые группы $R=-CH_2OCONHC_6H_4X$, где $X=H$, $n\text{-Cl}$, $n\text{-Br}$ [214]. Малоактивный бис(*m*-трифторметилфенилсульфонат) HD сокристаллизуется с изоморфным TS. В совместном кристалле протекает термическая полимеризация ДА, причем длительность периода индукции, наблюдаемого при ТПМ чистого TS, зависит от соотношения сомономеров [47, 48].

Обнаружено, что мономеры (III) с $R=n\text{-Cl}$ и $R=n\text{-CH}_3$ дают ряд смешанных монокристаллов из-за близости ван-дер-ваальсовых радиусов заместителей Cl и CH_3 [215, 216]. Образование твердых растворов наблюдали и для симметричных диацетиленов с $R=CH_2OCONHC_6H_5$ и $R=CH_2OCONH\text{-тиенил-2}$ [216]. Диацетилен формулы (III) с $R=n\text{-OCH}_3$ (индукционный период отсутствует [44, 46, 134, 169, 170]) и ДА с $R=2\text{-нафтилсульфонилокси}$ (неактивен в ТПМ [51]) также дают с TS совместные кристаллы, состав которых определен по спектрам поглощения. Идеальные твердые растворы образуются при содержании нафтилсульфонатов в количестве 0–50 %. Индукционный период ТПМ в смешанных кристаллах TS с (III) ($R=n\text{-OCH}_3$) или ДА с $R=2\text{-нафтилсульфонилокси}$ сокращается с уменьшением доли TS в кристалле [215].

Показано, что сокристаллы TS и неактивных (III) (где $R=n\text{-Cl}$ [217, 218] или $R=n\text{-Br}$ [218]) образуют как реакционноспособную, так и нереакционноспособную модификации. Существенной перестройки кристаллической решетки TS не происходит при содержании Cl-производного до 20 %, а в смешанных кристаллах с Br-производным нарушения решетки наблюдаются при более низких концентрациях последнего, вследствие значительного объема атома Br. При этом параметр сокристаллов b монотонно уменьшается с ростом содержания Cl- или Br-производного в смеси с TS при одновременном уменьшении температуры плавления. Сополимеризация TS с (III) ($R=n\text{-Cl}$ или $n\text{-Br}$) происходит до полной конверсии и характеризуется периодом индукции, величина которого возрастает с увеличением доли неактивного галогенсодержащего ДА. Однако в случае Cl-производного наблюдают трудно объяснимое первоначальное уменьшение периода индукции с ростом мольной доли Cl-содержащего ДА в сокристалле в интервале 0–0,05 %. Энергия активации E_a сополимеризации совпадает с E_a гомополимеризации TS, скорость ТПМ меньше, чем скорость ТПМ чистого TS [218]. В ходе ТПМ никогда не наблюдали фазового разделения, независимо от состава сокристалла [217, 218]. Звенья сомономеров распределены статистически [218].

Полимеризационная способность ДА с полиядерными ароматическими заместителями уменьшается в ряду [69, 216]:





Диацетилен (XI) полимеризуется термически (с разложением) только вблизи точки плавления мономера и не полимеризуется радиационно. Мономеры (XI) и (XII), а также некоторые ДА-производные хинолина, фенотиазина и акридина в различных соотношениях сокристаллизуются с DCHD (X) (рис. 11), причем смешанные кристаллы полимеризуются не только термически, но и под действием γ -излучения. Соотношение мономеров в незаполимеризованном сокристалле отличается от их соотношения в растворе, из которого сокристалл выращен. Соединения (XI)

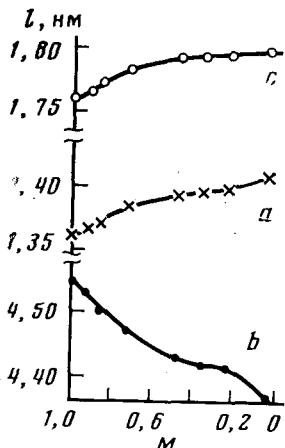


Рис. 11

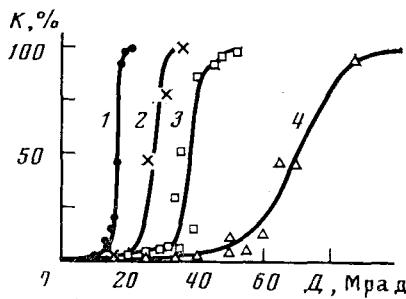
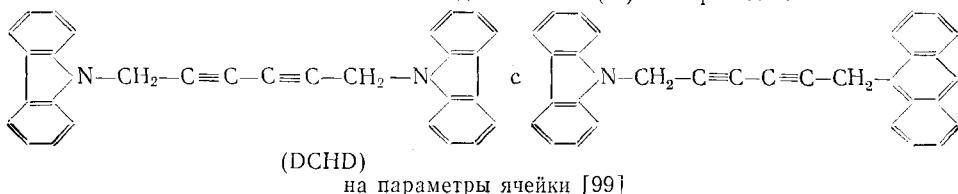


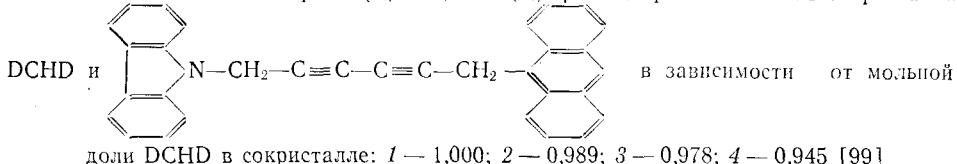
Рис. 12

Рис. 11. Влияние мольной доли DCHD (M) в сокристалле



на параметры ячейки [99]

Рис. 12. Зависимость конверсии (K) от дозы (D) γ -ионизированной ТПМ сокристалла



и (XI) оказывают ингибирующее влияние на фотоинициированную сополимеризацию с (X) при использовании света с $\lambda = 250$ и 350 нм, соответствующих полосам поглощения диацетиленового и карбазолильного фрагментов. Если освещать сокристаллы (X) с (XI) или (XII) в полосе поглощения антрильной группы ($\lambda = 400$ нм), то наблюдается сенсибилизация процесса. Это объясняют эффективной передачей энергии возбуждения к активным центрам в сокристаллах [99]. Так же, как и в случае других типов сокристаллов, уменьшение доли малоактивного ДА в сокристалле с активным ДА (X) [25, 71] увеличивает скорость ТПМ с одновременным уменьшением периода индукции (рис. 12). Наблюдаемая закономерность объясняется постепенным приближением

параметра кристалла b , вдоль которого происходит ТПМ, к оптимальным значениям, характерным для чистого (Х) (рис. 11, табл. 2). Химический и спектральный анализ монокристаллов сополимеров показал, что их состав аналогичен составу исходных сомономерных кристаллов [99].

Обнаружено, что смеси различных ДА обладают более контрастным изменением окраски при нагревании или при облучении, чем индивидуальные ДА. Поэтому сокристаллы двух и более линейных или циклических мономеров различного строения предложено использовать в качестве тепловых индикаторов или индикаторов дозы γ -излучения по изменению их цветной гаммы [219].

С помощью оптической спектроскопии и ДСК изучена сокристаллизация и сополимеризация симметричных мономеров сходного строения: ДА с $R=CH_2OCONH(CH_2)_3CH_3$ и $CH_2OCONHCH_2CH_3$, а также ДА с $R=(CH_2)_2OH$ и $C(CH_3)_2OH$ [220].

IV. РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДИАЦЕТИЛЕНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Полимеры, полученные топохимической полимеризацией ДА, как правило, не растворимы в обычных органических растворителях. Однако отмечалось, что ряд полимеров на основе уретанпроизводных HD [2] и замещенных ДФБ [5] растворяется в гексаметилфосфортиамиде (ГМФА). Полимеры 2,2-бис-(ацетамидо)- и 3,3-бис-(фенилуреидо)дифенилдиацетилена, кроме того, растворяются в концентрированной H_2SO_4 [5].

Поли-TS растворяется в горячих нитробензоле, диметилформамиде (ДМФА), ГМФА, γ -бутиrolактоне, а после стояния растворов кристаллизуется вновь [37]. Этот же полимер, полученный до 12% конверсии, растворяется в ДМФА [221]. Желтая окраска раствора не изменяется при понижении температуры и при добавлении растворителя. Электронный спектр поглощения раствора имеет широкий максимум с $\lambda_{\text{макс}} \approx 450$ нм и коэффициентом экстинкции $\varepsilon = 5,6 \cdot 10^3$ л/моль·см, а также длинноволновый спад малой интенсивности. Гель-проникающая хроматограмма демонстрирует широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) поли-TS ($\bar{M}_n = 0,98 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w = 4,80 \cdot 10^5$), не меняющееся с ростом конверсии до 12%, что доказывает возрастание числа олигомерных цепей при неизменной их длине. Средняя степень полимеризации растворимого олигомера составляет $\bar{n} \approx 20$, а имеющиеся в малом количестве цепи с $\bar{n} \approx 100-200$ медленно осаждаются при комнатной температуре [221]. С ростом конверсии TS длина цепи полимера сильно возрастает. Однако неясно является ли это следствием роста цепей, образованных на стадии индукционного периода или осуществляется за счет инициирования на автокатализической стадии более длинных цепей.

В хорошем соответствии с экспериментом находятся результаты теоретического рассмотрения процесса термической ТПМ в TS, которое показало [157], что на стадии индукционного периода (константа скорости $k = 7,8 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹) рост напряженных цепей ПДА сильно затруднен. Образуются короткие цепи ~ 100 Å ($\bar{n} = 20$). При достижении конверсии $\sim 15\%$ длина цепей достигает 200 Å. На автокатализической стадии ($k = 1,6 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹) длина образующихся цепей > 700 Å [222]. Косвенная оценка размеров цепей поли-TS в случае высоких конверсий мономера дала следующие величины: $\bar{n} \approx 4200$ и длина цепи $L \approx 2$ мкм при исследовании кинетики термической ТПМ [111]; $100 < \bar{n} < 10000$ при исследовании бриллюэновского рассеяния [116]; $L \approx 5$ мкм при электронно-микроскопическом исследовании профиля травления фотополимеризованного TS [222].

Полидацетилен с $R=(CH_2)_4OSO_2C_6H_4CH_3-n$, полученный γ -индуцированной полимеризацией мономера (42% конверсия — 1 Мрад; 68% — 3 Мрад), растворяется при комнатной температуре во многих полярных растворителях (хлороформ, дихлорэтан, ТГФ, ДМФА, ацетон, нитробензол, нитрометан) [43]. Оранжево-желтый раствор имеет $\lambda_{\text{макс}} = 466$ нм,

$\epsilon_{\text{макс}}=16,7 \cdot 10^3$ л/моль·см. Прибавление нерастворителя изменяет окраску на красную с образованием осадка. Исследование растворов ПДА методами светорассеяния и гель-проникающей хроматографии (ГПХ) показало, что макромолекулы в растворе имеют конформацию спирали, а величины $\bar{M}_w=7,4 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ [43]. Для этого ПДА обнаружено уширение и сдвиг максимума ММР в область более высоких значений \bar{M}_n ($\bar{n}=60 \div 2000$) с ростом конверсии от 2 до 10%. Далее положение кривой ММР практически не меняется [136]. По данным светорассеяния и осмометрии [223], форму жестких стержнеподобных спиралей, состоящих из линейных сегментов, имеют в растворе CHCl_3 также ПДА с $R=(\text{CH}_2)_2\text{OCOR}'$ (R' — изопропил, бензил, 1-нафтил), для которых значения $\bar{M}_w=(8 \div 13,4) \cdot 10^5$, $\bar{M}_n=(2,4 \div 3,4) \cdot 10^5$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3,33 \div 3,94$.

Обнаружено, что растворимые олигомеры гептадиин-2,4-овой кислоты [133] и ДА (IX) ($m=n=4$) [178], по данным ИК-спектроскопии, имеют кумулевовую структуру (II).

Легко растворимые ПДА с $R^1=(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ и $R^2=\text{CH}_2\text{OH}$ (декалин, 100°), а также с $R^1=(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ и $R^2=\text{COOH}$ (нитробензол, ДМФА, ГМФА 100°; пиридин, 20°) имеют $\lambda_{\text{макс}} \approx 460$ нм в растворе и ≈ 550 нм в монокристалле, что объясняется изменением конформации остова макромолекул [224].

Для изучения конформационных переходов полимерных цепей в растворах были специально синтезированы полимеры симметричных ДА, содержащих в длинных боковых заместителях большое количество полярных ($-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$) и гибких ($-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$) групп, за счет которых увеличивается взаимодействие боковых заместителей с растворителями, а, значит, увеличивается растворимость макромолекул ПДА [65]. Диацетилены с $R=(\text{CH}_2)_n\text{OCONHCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$, при $n=2$ мало-, а $n=1$ — неактивны в ТПМ. Кристаллы мономеров 3ВСМУ, ЗЕСМУ и 4ЕСМУ окрашивались при нагревании и γ -облучении. По данным рентгенографического анализа, образцы поли-ЗВСМУ, полученные с малой глубиной превращения, в основном аморфны, что объясняют [66] существованием незначительного числа полимерных цепей, определяющих кристалличность образца. С увеличением конверсии кристалличность возрастает, поскольку все большее число полимерных цепей становится параллельными друг другу. Получающиеся с конверсией до 50–92% при γ -облучении ПДА такого типа хорошо растворяются в хлороформе, ТГФ, ДМФА [65]. По данным ГПХ (растворитель — ДМФА) все полученные полимеры характеризуются следующими особенностями: а) отсутствуют промежуточные олигомерные соединения, б) для всех степеней конверсии ММР — широкое, в) почти отсутствует возрастание молекулярной массы в интервале конверсий 7–68% [225]. Например, для поли-ЗВСМУ, полученного γ -облучением (50 Мрад) мономера, значения величин $\bar{M}_n=0,98 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w=4,9 \cdot 10^5$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n=5$. Исследование вязкости его 0,05% растворов в смеси растворитель–осадитель переменного состава (хлороформ — гексан, ДМФА — о-дихлорбензол) показало отсутствие влияния доли растворителя в смеси на вязкость раствора, что свидетельствовало о существовании вытянутой конформации жестких полимерных цепей во всех исследованных растворах. Вытянутая конформация макромолекул сохраняется и при экстракции непрореагировавшего мономера из частично заполимеризованного монокристалла ПДА или при плавлении этого монокристалла [225]. Поскольку число звеньев в полимерных молекулах ЗВСМУ и 4ВСМУ известно и составляет соответственно 10^3 и $2,4 \cdot 10^3$ [225–227], была определена длина таких жестких цепей, оказавшаяся равной величинам $\sim 5 \cdot 10^3$ и $12 \cdot 10^3$ Å. Такое же число звеньев в поли-4ВСМУ дал метод актинометрии [120]. Электронные спектры поглощения растворов поли-ВСМУ в ДМФА имеют $\lambda_{\text{макс}}=470 \div 475$ нм и величину $\epsilon \approx 17,5 \cdot 10^3$ л/моль·см [221].

Обнаружено, что добавление гексана (нерасторовителя) к желтым растворам ВСМУ и ЕСМУ в хлороформе приводит к резкому обратимому изменению окраски раствора на голубую (ЗВСМУ) или красную

ТАБЛИЦА 6

Сольвато- и термохромные свойства раствора ПДА [228, 233, 234]

ПДА	$K, \%$	X	$Q, \text{ кДж/моль}$	T_p		
				o-дихлорбензол	нитрометан	метилэтилкетон
Поли-4ВСМУ	92	0,55	35±2	49, 58*	52, 60	42, 47
Поли-4ЕСМУ	75	0,65	25±2	85, 97	60, 71	72, 85
Поли-3ВСМУ	53	0,71	27±2	93, 102	—, 92	—
Поли-3ЕСМУ	50	0,91	—	**	**	**

Обозначения: K —конверсия, X —молярная доля CHCl_3 в точке сольватохромного перехода, Q —теплота растворения, T_p —температура разрыва водородных связей ПДА в различных растворителях;

* первая цифра обозначает разрыв между олеинуллярных связей, вторая—энтруимолекулярных,

** поли-3ЕСМУ растворяется только в высокополярных растворителях (ДМФА), сразу образуя желтый раствор.

ТАБЛИЦА 7

Точки сольватохромного перехода растворов поли-ЗВСМУ [229]

Доза, Мрад	$K, \%$	Молекулярная масса			$T_{II}, ^\circ\text{C}$	Молярная доля CHCl_3 в точке цветового перехода	
		$10^{-6} \bar{M}_n$	$10^{-6} \bar{M}_w$	\bar{M}_w/\bar{M}_n		X	X'
0,09	20,9	1,33	3,90	2,93	20	0,66	0,80
0,09	20,9	1,33	3,90	2,93	0	0,68	0,84
45	57,5	0,0802	3,18	39,7	22	0,70	0,89
45	57,5	0,0802	3,18	39,7	0	0,73	0,96

Обозначения: K —конверсия, T_{II} —температура перехода, X —титрование желтого хлороформенного раствора гексаном, X' —титрование голубого раствора хлороформом.

(4ВСМУ). Окрашенные растворы стабильны и не дают осадка при стоянии и ультрацентрифугировании. Увеличение доли гексана приводит к выпадению в осадок полимеров [105, 225, 227—230]. Точка выпадения осадка сильно меняется в зависимости от концентрации полимера, а точка цветового перехода не зависит от концентрации полимера, но является специфичной для каждого из полимеров рассматриваемого ряда (рис. 13, табл. 6) [228]. Прямое и обратное титрование приводят к различным значениям доли CHCl_3 (X и X') в точке цветового перехода. При этом величина X (титрование хлороформенного раствора гексаном) всегда меньше величины X' (титрование голубого раствора хлороформом) (табл. 7) [229].

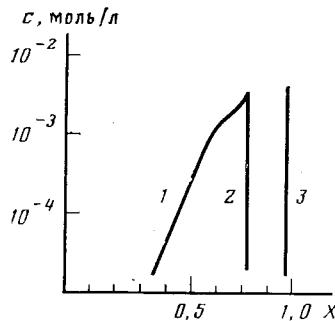


Рис. 13. Диаграмма состояния поли-ЗВСМУ в системе хлороформ—гексан; обозначены области голубого осадка (1), голубого раствора (2), желтого раствора (3) в зависимости от молярной концентрации ПДА (c) и молярной доли CHCl_3 (X) [228]

(CHCl_3) и вращения молекул вокруг С—С-связи. Добавление нерастворителя (гексана) ослабляет взаимодействие ПДА—растворитель и приводит к конформационному переходу макромолекул с реализацией плоской зигзагоподобной структуры полимерных цепей, зафиксированых водородной связью и имеющих большую длину эффективного сопряжения [105, 228—231].

Эффективность образования водородных связей в полимерах ЗВСМУ больше, чем в полимерах 4ВСМУ из-за разницы в длине боковых заместителей (величины n в боковом заместителе) [228]. Действительно, построение моделей с учетом водородных связей выявило большую полимеризационную способность 4ВСМУ, что нашло отражение в кинетике полимеризации этих двух мономеров [105, 227, 228]. Различием в густоте сетки водородных связей объяснили и разницу в величинах сдвига полос поглощения полимеров 3(4)ВСМУ в ходе конформационных переходов [227]. Сильное влияние водородных связей на физико-химические процессы в ПДА доказано добавлением малых количеств трифторуксусной кислоты (уксусная кислота — неэффективна) к голубому или красному раствору поли-ВСМУ, в результате которого происходит мгновенное изменение окраски на желтую. Этот цветовой переход связан с разрушением внутримолекулярных водородных связей в сетке ПДА, образованием водородных связей добавленной кислоты с эфирными и уретановыми группами ПДА, и, наконец, с последующим конформационным переходом полисопряженных макромолекул [227, 228, 231].

Таким же процессом образования внутримолекулярных водородных связей объясняется сольватохромия растворов плохо растворимых ($\sim 10^{-4}$ моль/л в ДМФА) ПДА с $R=(CH_2)_nOCONHC_6H_5$ ($n=3, 4$) в случае добавления к ним нерастворителя [232].

Поли-ВСМУ и поли-ЕСМУ плохо растворимы в ксиоле, *o*-дихлорбензоле, метилэтилкетоне и некоторых других растворителях. Однако при повышении температуры происходит их растворение, сопровождаемое резкими и обратимыми (имеется гистерезис) изменениями цвета. Например, в *o*-дихлорбензоле желтый раствор поли-ЗВСМУ ($t=-106^\circ$) становится голубым при $t<80^\circ$, а желтый раствор поли-4ВСМУ ($t>68^\circ$) становится красным при $t<40^\circ$ [233]. Нагревание ПДА в среде плохого растворителя приводит к обратному процессу. Так, при перемешивании красных фибриллярных частиц поли-4ВСМУ в течение 0,5 ч при 49°C в *o*-дихлорбензоле образуется красный раствор. Быстрое нагревание (менее минуты) при 58° дает желтый раствор ПДА. Независимо от используемого растворителя кристаллы поли-4ВСМУ и поли-4ЕСМУ вначале образуют красный раствор, а затем при повышении температуры — желтый (табл. 6) [234]. Темперация растворения каждого ПДА практически не зависит от растворителя [233, 234]. Исследование растворов и гелей этих ПДА с помощью ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии, ДСК позволило объяснить цветовые переходы, происходящие при повышении температуры, с помощью последовательного разрыва вначале межмолекулярных и затем внутримолекулярных водородных связей с реализацией неплоской конформационной структуры в желтых растворах с более высокой температурой [226, 232–235]. Снижение температуры сопровождается обратными процессами. При этом узкие температурные интервалы термохромных переходов указывают на кооперативный характер процессов. Наличие изобистической точки в электронных спектрах, соответственно при 510 и 490 нм, свидетельствует о конформационном равновесии: плоская структура (красный или голубой раствор или гель) \leftrightarrow неплоская структура (желтый раствор) [233].

Последние исследования поли-3(4)ВСМУ показали³, что окрашенные растворы (голубой или красный) в плохом растворителе не являются истинными. Таким образом, не является корректным и окончательным объяснение причины изменения окраски раствора ПДА с помощью конформационного перехода, происходящего в индивидуальных палочкоподобных сопряженных макромолекулах и приводящего к изменению блока эффективного сопряжения [225]⁴.

³ Wenz G., Müller M. A., Schmidt M., Wegner G. Macromolecules, 1984, v. 17, p. 837; Müller M. A., Schmidt M., Wegner G. Macromol. Chem. Rapid. Communs., 1984, v. 5, p. 83.

⁴ Lim K. C., Fincher L. A., Heeger A. J. Phys. Rev. Letters, 1983, v. 50, p. 1934.

Термохромный переход раствора наблюдали также для ПДА с $R = (\text{CH}_2)_4\text{OCONHCH}_2\text{CH}_3$. Его раствор в ДМФА при 100° имеет желтую окраску, характерную для непланарной конформации макроцепей ($\lambda_{\max} = 470$ нм), а при комнатной температуре — оранжевую окраску планарной конформации ($\lambda_{\max} = 520$ нм). Однако это явление не наблюдали для фенилсодержащих ДА сходного строения ($R = (\text{CH}_2)_m\text{OCONHC}_6\text{H}_5$, где $m=3, 4$) даже в присутствии нерастворителя [232].

Сообщают, что ДА с $R = (\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}$ при обработке ультразвуком в воде растворяется и полимеризуется (облучение УФ-светом) с образованием темно-синего термохромного раствора [236]. Однако в данном случае, по-видимому, не происходит образование истинного раствора, так как в нем не может протекать топохимическая полимеризация ДА.

Видимый конформационный переход обнаружен для водных растворов ПДА с симметричными заместителями $-(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-\text{K}^+$ ($n=2, 3$); $-(\text{CH}_2)_3\text{OCONHCH}_2\text{COO}^-\text{K}^+$ [67, 68]. Раствор первого полимера имеет желтую окраску при $\text{pH} \geq 7$. Максимум его спектра поглощения сдвигается от 462 до 535 нм при изменении pH от 9,5 до 3, а при малых pH (добавлена HCl) дополнительно появляется полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 575$ нм. Изменение окраски раствора на красную или пурпурную происходит из-за того, что плоская конформация макроцепей, существующая для полимеров с группами COO^-K^+ при $\text{pH} < 7$, нарушается с ростом pH благодаря образованию ионных групп $-\text{COO}^-$, между которыми происходит сильное электростатическое отталкивание. При $\text{pH} < 2$ выпадает в осадок сине-черный полимер. Меньшее влияние на конформацию оказывает введение в раствор электролита ($\text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}$), приводящее к подавлению диссоциации ионогенных групп COO^-K^+ и последующему уменьшению отталкиванию между ними. Интересно, что при изменении концентрации электролита отмечено существование изобистической точки, отсутствующей, однако, при изменении pH среды [68]. Характер влияния pH и электролита на растворы двух других полимеров аналогичен, а различие, обнаруженное в сдвигах максимумов спектров поглощения растворов, объясняют различной удаленностью концевых групп COO^-K^+ от основной цепи [68]. Солеобразные ПДА этого класса могут быть синтезированы только через соответствующие полимерные кислоты с последующим получением их солей в присутствии щелочей. Мономерные К- и Na-соли ДА-кислот не способны к ТПМ [67].

V. МОНО- И МУЛЬТИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВ

Рассмотренные ранее принципы ТПМ диацетиленов в монокристаллах реализуются и в случае твердофазной полимеризации ДА, упакованных в тонкие слои. Работы в этой области интенсивно проводятся [237] в связи с широкими возможностями практического применения таких слоев.

Впервые мономерные монослои были получены с использованием трикоза-10,12-динаовой кислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ [192]. Отмечено, что более подходящей с точки зрения стабильности слоев является кадмиевая соль этой кислоты, образующая в монослое полимер, строение которого представлено на рис. 14. Методика получения моно- и мультислоев описана в [238]⁵. Полученные моно- или мультимолекулярные слои мономеров удовлетворяли критериям ТПМ и под действием УФ-облучения полимеризовались по типу 1,4-присоединения без разрушения слоевой структуры с образованием ультратонких пленок, устойчивых в лабораторных условиях хранения (кислород, свет и т. д.) [192, 239]. Полимеризация моно- и мультислоев, как и полимеризация монокристаллов, может протекать термически (ниже температуры плавления) и под действием излучения высокой энергии [224].

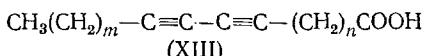
⁵ Блинов Л. М. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1263.

Способность к образованию моно- и мультимолекулярных слоев и полимеризации в них ДА-кислот [239]

ДА	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Способность к образованию мономолекулярных слоев		Образование мультислой	Фотополимеризация при $\lambda < 300 \text{ нм}^1$	
		на воде	на $10^{-3} M$ р-ре CdCl_2		в кристалле	в мультислоях
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	48	да	да	--	++	-
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	57	да	да	да	+++	+
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	61	да	да	да	++	+
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	46/59 ²	да	да	да	+++	+
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	57	да	да	нет	++, + ³	-
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	93	да	да	да	++	-
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	75	да	да	да	+++	+
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	58	нет	нет	нет	+++	-
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_9-\text{OH}$	49	да	да	нет	+	-

Примечания: ¹+++ темно-синий менее чем за 10 с; ² темно-синий за 10–30°с; ³ темно-красный более чем за 2 мин; -- нет реакции; ² фазовый переход при 46°С; ³ имеются 2 модификации с разной активностью.

В дальнейшем подобным образом были получены, а затем исследованы слои на основе целого ряда несимметрично замещенных ДА (XIII).



$m=4, 7, 9, 11, 13, 15, n=8$ [190, 191, 240, 241]; $m=2-15, n=0, 2, 3, 8$ [242]; ДА с $R^1=(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ и $R^2=\text{CH}_2\text{OH}$ или COOH [224]. Синтезированные мономеры имеют различную способность к образованию монослоев и полимеризации в них (табл. 8) [216, 239]. Обнаружено, что полимеризацию ДА в монослоях, инициированную УФ-облучением, не-

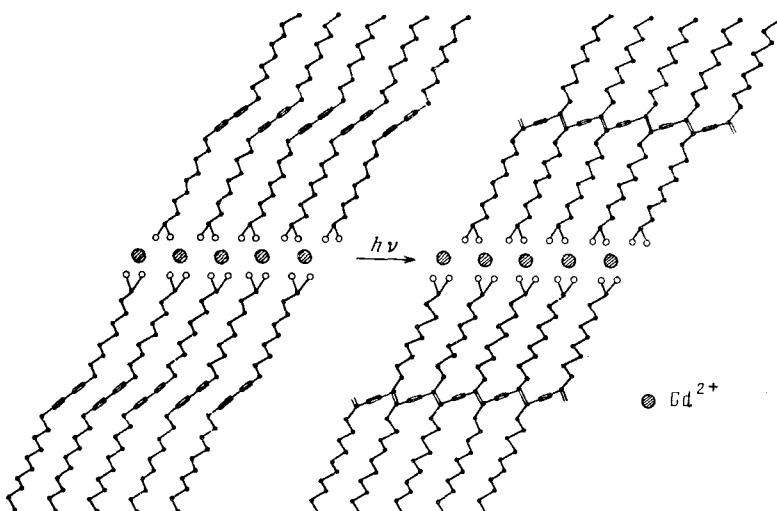


Рис. 14. Структура Cd-соли поли-ДА в монослое [192]

обходится проводить в инертной атмосфере, так как проведение реакции в присутствии кислорода приводит к образованию озона, под действием которого полимерные цепи разрушаются [190, 243]. В результате этого боковые цепи встают на место основных цепей и тем самым расширяют монослой, разрушая его [190]. Отмечено, что стабильность слоев растет с ростом соотношения $m:n$ в (XIII). Слои являются более прочными, если водная фаза, на которой формируют пленку, содержит ионы $\text{Cd}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ [242].

В результате полимеризации наблюдается контракция, величина которой позволяет судить о конверсии. Изменение величины конверсии сравнивали с изменением оптической плотности электронных спектров и положением максимума в спектрах поглощения [190, 191, 240]. Показано [190, 191], что диацетилены общей формулы (XIII) ($m=11, 13, 15; n=8$) быстро полимеризуются в монослое при 20° С (УФ-облучение). Для $m=9$ полимеризация идет только при 2° С, тогда как кислоты с еще более короткими цепями ($m=4, 7$) не полимеризуются ни при каких условиях. С повышением величины pH водной фазы увеличивается скорость полимеризации при использовании Li^+ , Na^+ , K^+ -солей кислоты. Использование в качестве ионов Be^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} [190, 191] и Ca^{2+} , Mg^{2+} [190, 243] приводит к нарушению упаковки молекул мономера в слое и подавлению процесса полимеризации при высоких значениях pH. С понижением pH до величины $\text{pH}<6$ (добавление HCl) полимеризация проходит до конца и с двухвалентными ионами [191].

Исследование кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ и ряда ее солей (NH_4^+ , Ag^+ , Na^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+}) с помощью оптической, ИК- и ЭПР-спектроскопии обнаружило, что в мультислоях полимеризуется сама кислота и ее Ag^+ - и NH_4^+ -соли (ПДА имеют соответственно $\lambda_{\text{макс}}=670$ и 635 нм), ТПМ Cd^+ , Na^+ , Mn -солей не происходит, а полимеризация Cu^+ - и Hg^{2+} -солей сопровождается декарбоксилированием ДА [244, 245]. Нелинейная оптическая восприимчивость голубой полимерной NH_4^+ -соли такая же, как и в ПДА с группой $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$ в середине алифатической цепи [245].

В мультислоях боковые алкильные заместители мономеров (XIII) ($m=2-15, n=0, 2, 3, 8$) в каждом из монослоев наклонены под углом 48–63° к подложке. В ходе полимеризации заместители становятся почти перпендикулярно к поверхности подложки, в результате чего наблюдается фазовый переход, сопровождаемый сдвигом в коротковолновую область максимума в спектре поглощения [242].

По данным рентгеновской дифракции и электронной микроскопии, цепи ПДА вытянуты в монослое параллельно подложке, а слои имеют кристаллическую доменную структуру и составлены из мозаичных блоков или кристаллитов. Средний размер домена, в котором осуществляется однородная ориентация основных цепей ПДА, зависит от условий получения слоя и имеет величину порядка нескольких мкм [190, 200, 239, 246, 247]. В двух- и мультислойной мемbrane оба монослоя сохраняют индивидуальную морфологию кристаллитов [248, 249]. Методами электронной микроскопии, дифракции электронов изучены различные модификации мономерных и голубых полимерных слоев, а также переходы между модификациями (рис. 15) [250].

Вытягиванием с поверхности воды монослоя ПДА-кислоты получено кристаллическое дихроичное волокно толщиной порядка нескольких микрон. В этих волокнах длинные боковые парафиновые цепи, отходящие от звеньев полимера, ориентированы в направлении, перпендикулярном оси волокна, и образуют кристаллиты, которые упакованы по закону случая поперек волокна [190]. Величина разрывного напряжения в ПДА-волокнах сопоставима с таковой для обычных неориентированных полимеров, а модуль растяжения высок, что обусловлено высокой степенью кристалличности. При этом увеличение размеров кристаллитов сопровождается ростом модуля [251].

Мультилои были использованы для определения квантового выхода ф-фотохимической полимеризации ДА. В качестве образцов использовали пленки, нанесенные на кварцевые пластины и состоящие из 32 монослоев диновых кислот (XIII) ($m=9, 11, 13; n=8$). Начальное значение ф (количество прореагировавших молекул ДА на один поглощенный квант света) составляет 10–14, так что полимеризация носит характер цепной реакции. С ростом конверсии для всех изученных мономеров значение ф быстро падает [252].

На основании результатов исследования процессов фото-ТПМ диацетиленовых кислот в мультислоях, сенсибилизованных поверхност-

ноактивными цианиновыми [246, 253], акридиновыми и антрахиноновыми [255] красителями, предложены модели сенсибилизированной фото-полимеризации ДА [246, 253–255]. Величина ϕ зависит от количества сенсибилизатора, слабо зависит от температуры и не зависит от интенсивности света [246]. Фото-ТПМ инцируется только УФ-светом с $\lambda \leq 313$ нм. После образования небольших количеств ПДА полимеризация протекала при $400 < \lambda < 500$ нм [256]. Обнаруженный эффект самосенсибилизации фото-ТПМ мультислоев объяснили генерированием на цепях ПДА высокоподвижных носителей заряда, которые активируют на конце цепи полимеризационноспособный центр, обеспечивая дальнейший рост цепи [256].

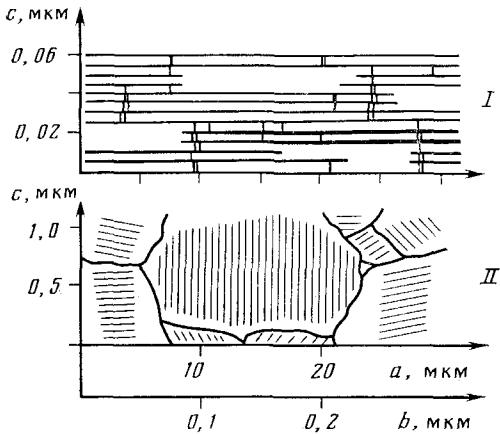


Рис. 15

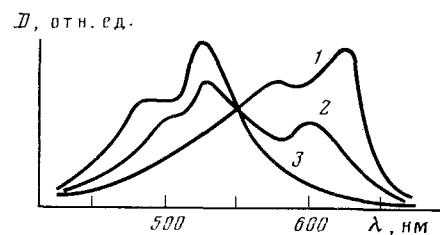


Рис. 16

Рис. 15. Модель мультислоев на основе $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ перпендикулярно (I) и параллельно (II) к образцу: A, B — ДА; A', B' — ПДА; A, A' — низкотемпературная фаза; B, B' — высокотемпературная фаза ($t > 60^\circ$). По горизонтальным осям обозначены размеры низкотемпературной фазы A, A' (a) и высокотемпературной фазы B, B' (b); участки с параллельной штриховкой обозначают одинаково ориентированные площади [250]

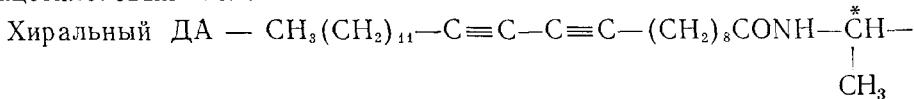
Рис. 16. Термохромный переход в мультислоях ПДА Cd-соли кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$: 1 — 23° , 2 — 52° , 3 — 91° [247]

Для заполимеризованных мультислоев Cd-солей ДА-кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ наблюдали термохромный переход (рис. 16) [247].

Помимоmono- и мультислоев на основе индивидуальных кислот и их солей изучены мультислой из смесей различных кислот и их Cd-солей. Обнаружено увеличение стабильности смешанных мультислоев на основе Cd-солей пентакоза-10,12-дииновой и арахидиновой кислот (последняя неактивна в ТПМ) по сравнению со стабильностью мультислоев чистой дииновой кислоты. В смешанных слоях компоненты образуют отдельные домены, структура которых подобна структуре в монослоях соответствующих чистых компонентов. При малой концентрации пентакоза-10,12-дииновая кислота образует домены размером $< 0,1$ мкм, в то время как вторая составляющая образует крупные домены размером до нескольких мкм. Интересно, что с ростом концентрации дииновой кислоты размеры ее доменов увеличиваются, тем не менее конверсия уменьшается [257]. Мультислой из Cd-солей трикоза-10,12-дииновой кислоты и трикоза-4,6-дииновой кислоты (менее активна) также разделяются на фазы. Однако в противоположность предыдущей паре кислот, наблюдается другая картина: если концентрация одного из компонентов превышает 50%, то мультислой состоит из смеси доменов этого чистого компонента и доменов кристаллического комплекса составляющих кислот в соотношении 1 : 1 [257].

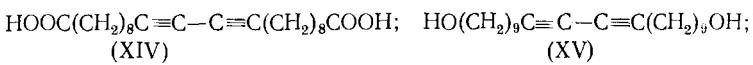
Предполагалось, что толщина мультислоев на основе ДА-кислот могла быть определена из стандартных значений длин связей и валентных

углов. Однако в [250] показана неправомерность такого подхода из-за неоднозначной конформации отдельных CH_2 -групп парафиновой части диацетиленовых кислот.

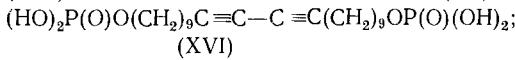


$-\text{C}_6\text{H}_5$ быстро полимеризуется в мультислоях при облучении УФ- и рентгеновскими лучами. Даже под действием рассеянного лабораторного света за секунды происходит ТПМ слоев этого мономера на поверхности воздух/вода [198].

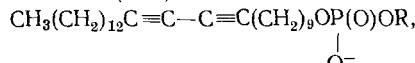
Отработка принципов получения прочных моно- и мультислоев на основе диацетиленовых кислот и их солей, исследование процесса ТПМ диацетиленов позволило создать целый ряд полимерных мембран и липосом на основе ДА, моделирующих природные липиды и некоторые другие функциональные соединения [258—264]:



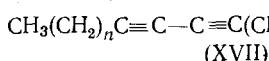
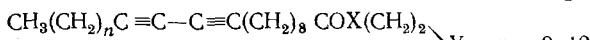
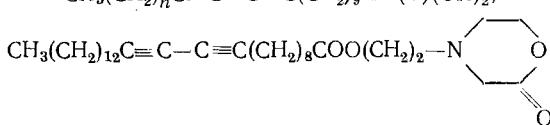
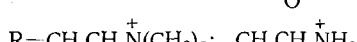
(XIV) (XV)



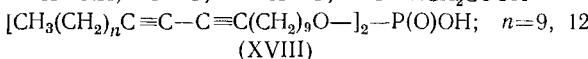
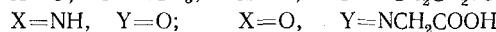
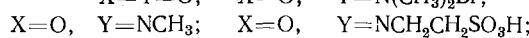
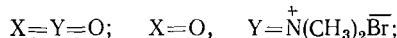
(XVI)



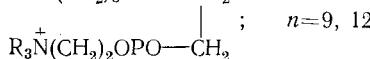
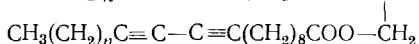
O^-



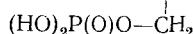
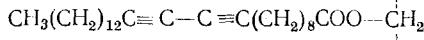
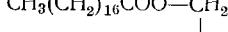
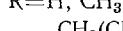
(XVII)



(XVIII)

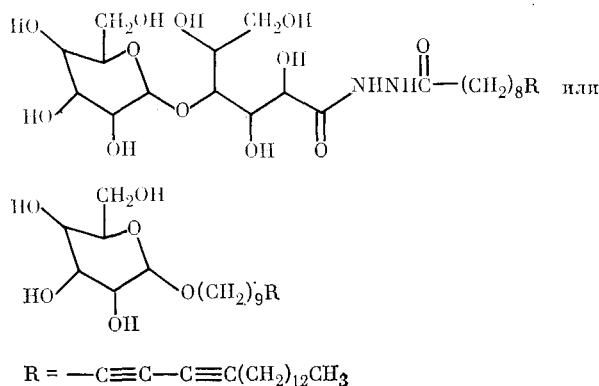


(XIX)



Инициированная УФ-светом (аргон) полимеризация диацетиленового фосфорилхолина (XIX) ($\text{R}=\text{CH}_3, n=12$) в монослое приводит к образованию полимерного фосфолипида, окрашенного в красный цвет и обладающего оптической активностью [265—267]. Для фосфолипидов, содержащих один или два остатка трикоза-10,12-дииновой кислоты, по контракции слоев изучен процесс ТПМ, а также рассмотрены различные типы структур, соответствующие фосфолипидным полимерам с учетом внутри- и межмолекулярных сшивок как по одной, так и по двум ацильным группам, содержащим связи $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ [266, 267]. Гидролизом супензии диацетиленовых фосфолипидов получены сферические много-

слойные липосомы диаметром 4000 Å [266]. Структуры, моделирующие липосомы, получены и при обработке ультразвуком ДА (XVI) в воде в присутствии холестерина с последующим УФ-облучением [236]. Напротив, симметричные ДА (XIV и (XV) при обработке ультразвуком образуют в воде кристаллические суспензии, не моделирующие липосому [236].



Проведено сравнение фото-ТПМ липидных ДА (XVII) ($n=9$, $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$), (XVIII) ($n=9$) и (XIX) ($n=9$, $\text{R}=\text{CH}_3$). Показано, что полимеризационная способность (XIX) значительно ниже, чем у двух других ДА. Квантовый выход фото-ТПМ для (XVII) в ~6500 раз выше, чем для (XIX) [268].

Природные неполимеризующиеся липиды (дистеарил-, диолеилфосфатидилхолин, холестерин в сочетании с липидами, имеющими ДА-группировкой в цепи, например, (XIX) ($n=9$, $\text{R}=\text{CH}_3$), (XVII) ($n=9$, $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$; $n=12$, $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$; $n=12$, $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=-(\text{CH}_2)_2\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$), образуют смешанные моно- или бислои, состоящие из доменов, или однородные мембранны в зависимости от вида мономерного и природного липида [269—272]. Обнаружено, что при действии фермента фосфолипазы A_2 на такие системы гидролизу подвергаются только природные липиды, причем в слоях с разделенными фазами скорость расщепления такова, как и в слоях из одних природных липидов; она значительно меньше в однородных слоях [270].

Синтезированные таким образом биологические модели двухслойных липидных мембран были исследованы методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА). Показано наличие на поверхности слоев элементов (P, N, Br, C), которые входят в состав функциональных групп. Определен краевой угол смачивания водой (θ), снижающийся в процессе выдержки на воздухе монослоев с гидрофобной поверхностью. Обнаружено, что для гидрофильных полимеров природа функциональных групп меньше влияет на величину θ монослоя, чем для гидрофобного полимера [273].

Описано получение тонких пленок на основе ПДА с помощью других методик без использования принципов образования монослоев Лэнгмюра — Блоджетт. Эти пленки также демонстрируют специфику свойств полимеров.

Так, в аморфных пленках поли-3ВСМУ, полученных высаживанием разбавленных хлороформенных растворов ПДА гексаном с последующим высушиванием, наблюдали термохромное (455 K) изменение цвета от зеленого к желтому. Обратное изменение цвета происходит при 435 K. С помощью ДСК и ИК-спектроскопии показано, что термохромизм связан с переходом одномерный порядок \leftrightarrow беспорядок, который определяется разрушением или образованием водородных связей вдоль полиди-цетиленовой цепи, содержащей $\text{C}(\text{O})\text{O}-$ и NH -группы [274]. Такое объяснение явления подобно тому, которое было дано при рассмотрении термохромизма монокристаллов той же природы [65].

По эпитаксиальному механизму на поверхности монокристаллов щелочных галогенидов получены тонкие пленки ПДА с $R = (CH_2)_nOCONHC_6H_5$ ($n=1, 4$) и $R = CH_2OH$. Методами электронной микроскопии и электронографии показано, что пленки состоят из высокоориентированных пластинчатых монокристаллов, вытянутых своим наибольшим размером вдоль кристаллографического направления [110] подложки [275].

VI. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИАЦИЛЕНОВ

Для ряда монокристаллов ПДА вдоль направления полимерных цепей обнаружен отрицательный коэффициент температурного расширения α . Так, для поли-HDDU [53, 276] в интервале температур $t = -50 \div 100^\circ$ коэффициент $\alpha = -(1,686 \pm 0,039) \cdot 10^{-5} - (1,35 \pm 0,18) \cdot 10^{-7} \cdot t$ (t подставлять в $^\circ\text{C}$) для свежеприготовленного образца и уменьшается на порядок после испарения диоксана, включенного в монокристалл. Для того же полимера в [277] коэффициент расширения в направлении цепи определен как $-2,0 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$. Для поли-DCHD $\alpha = (-2,38 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$ [70]. В случае поли-TS коэффициент α принимает отрицательные значения при температуре ниже 70 К и положительные выше 70 К, причем изменение коэффициента в интервале гидростатического давления 0—3,43 кбар не превышает ошибки измерения [278].

Отрицательные значения α наблюдали ранее для некоторых частично кристаллических полимеров, например, полиэтилена [279], лишь с помощью рентгеновских исследований, так как отрицательная величина α , характерная для кристаллической фазы, маскируется существенно большей положительной величиной α аморфной части. Объяснения аномального поведения коэффициента α , заключающееся в использовании принципа возрастания амплитуды торсионного движения (крутильного колебания) цепи с ростом температуры [279], были использованы в работах [53, 277].

В [276] сделан вывод о том, что знак коэффициента α не определяется изменением делокализации π -электронов, возникающим за счет тепловых конформационных флуктуаций или обратимого образования дефектов, так как их возможный теоретически подсчитанный вклад в коэффициент должен быть много меньше, чем реально наблюдаемая величина. В дальнейшем [278], необычное поведение коэффициента α анализировали с помощью уравнения, включающего параметра Грюнайзена, и предположили, что это поведение обусловлено характерными свойствами цепи ПДА.

Положительное значение коэффициента, наблюдаемое лишь для полимера на основе (IX) ($m=n=4$) в интервале температур $-50 \div 40^\circ$ ($\alpha = 4,46 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$), авторы [179] связывают с наличием непрореагировавших групп $-(C \equiv C)_2-$, что приводит к разупорядочению цепей и аморфизации полимера.

Механические свойства традиционных полимеров в значительной степени определяются наличием в них структурных и фазовых дефектов. Для высокосовершенных кристаллов ПДА, построенных из вытянутых макроцепей, возможна реализация в макрообъеме образца особо высоких прочностных свойств полимерных молекул с одновременным проявлением сильной анизотропии: модуль в направлении цепей много больше модуля для направления, перпендикулярного цепям [280].

Величины динамического и статического модуля растяжения кристаллических волокон поли-HDDU, полученных в области упругих деформаций, практически совпадают ($\sim 4,5 \cdot 10^4$ Н/мм 2) [52]. Наблюдающееся отклонение от закона Гука (уменьшение модуля на ~ 3 и 6% при деформации 3 и 4% соответственно) аналогично поведению других нитевидных кристаллов, например, железа, кварца и т. п. Предел прочности растяжения, достигающий $1,7 \cdot 10^3$ Н/мм 2 , обычно увеличивается с уменьшением длины волокна и примерно пропорционален обратной величине диаметра волокна. Последние обстоятельства объясняются существованием

на поверхности волокна (или вблизи ее) небольшого количества дефектов, контролирующих процесс разрушения. Действительно, фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, демонстрируют образование трещины на поверхности кристалла после прохождения предела прочности, распространение трещины вначале на некоторую глубину, а затем вдоль волокна. Вследствие этого происходит частичное расщепление кристалла и необратимое скольжение двух его частей друг относительно друга [52].

Для волокон ПДА с $R = \text{CH}_2\text{OCONHC}_2\text{H}_5$ (диаметр 10—100 мкм, длина до 5 см) прочность при разрыве также пропорциональна обратной величине диаметра волокна. Величина прочности, возрастающая с увеличением конверсии, составляла $0,6 - 1,4 \cdot 10^3 \text{ Н/мм}^2$ при относительном удлинении 12—20%, но в ряде случаев достигала $6,2 \cdot 10^4 \text{ Н/мм}^2$. Пользуясь волокнами не обнаружена [281].

Образцы поли-TS удлиняются на 4% прежде, чем наступает их разрыв: соответствующий предел прочности на разрыв при растяжении $2,0 \cdot 10^3 \text{ Н/мм}^2$ [282]. С помощью измерения частоты фононов с волновыми векторами, параллельными a , b , c -осям кристалла, следили за конверсией при термической полимеризации TS (60°). Показано, что величина плотности меняется от 1,404 до 1,483 г/см³, а величина модуля упругости в направлении цепей возрастает от $0,97 \cdot 10^4$ до $4,38 \cdot 10^4 \text{ Н/мм}^2$ при переходе от мономера к полимеру [58].

Обнаружено, что спектры КР деформированной и недеформированной областей поли-TS идентичны [280, 283], поэтому ось b элементарной ячейки, являющаяся направлением основной цепи ПДА, должна быть неизменной. В деформированных областях поли-TS [280] обнаружен переход моноклинной ячейки в триклиническую. При этом ось a — неизменна, а ось b и угол β изменяются, что приводит к уменьшению объема ячейки на ~7% и к более плотной упаковке полимерных цепей в деформированных областях [36]. В работах [36, 52] определены плоскости скольжения при деформации кристаллов поли-TS.

Лестничный полимер на основе (IX) ($m=n=4$) [179, 208] обладает низкими модулем ($5,5 \cdot 10^3 \text{ Н/мм}^2$) и пределом прочности ($2,2 \cdot 10^2 \text{ Н/мм}^2$), несмотря на существование густосшитой сетки. Причина этого заключается в разупорядоченности цепей из-за неполностью прореагировавших групп $-(\text{C}\equiv\text{C})_2-$ (см. гл. III) [179]. Предел прочности на растяжение DCHD равен $0,6 \cdot 10^3 \text{ Н/мм}^2$ [70].

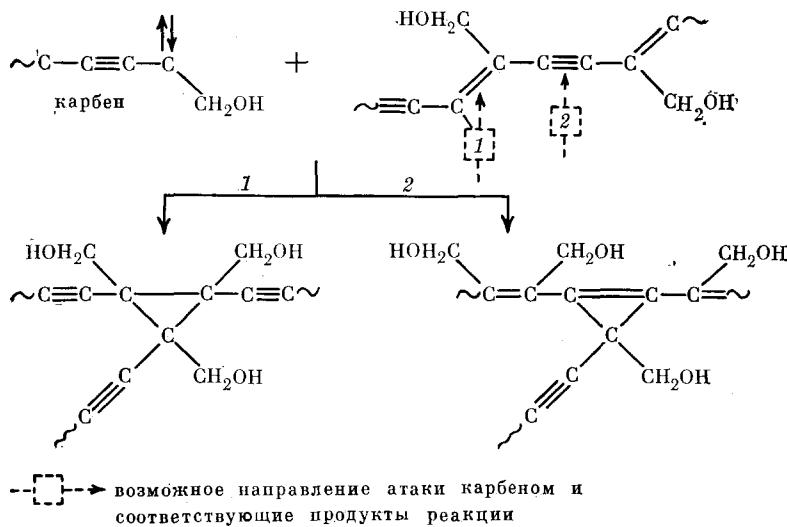
Изучена морфология и механические свойства волокна, полученного из заполимеризованного слоя ДА [251] (см. гл. V).

Высокие значения механической прочности ряда монокристаллических ПДА-волокон позволили авторам [284] предложить использование волокон такого типа в термопластичных и термоотверждающихся композиционных материалах с высокими прочностью и жесткостью. Сравнительное исследование с помощью резонансного КР (Кг-лазер, $\lambda=676 \text{ нм}$) волокон поли-DCHD и стыков волокон, залитых эпоксидной смолой (ЭС) (отверждаемой амином), показало, что прочность связи между волокнами и ЭС достаточно высока, а сопротивление на разрыв в точке стыка сравнимо с сопротивлением целого волокна [285].

VII. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ

По данным масс-спектроскопии и элементного анализа в полимерах HD, полученных на воздухе или в среде аргона, боковые группы CH_2OH обладают в ходе полимеризации высокой химической стабильностью [30]. Однако в случае твердофазной полимеризации HD в кристаллах, содержащих включенный кислород, реакционноспособные концевые карбеновые радикалы, ведущие полимеризацию, могут окисляться с образованием концевых групп $\sim-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{O}$. Полимеризация HD в среде аргона приводит на больших глубинах (>20%) к межмолекулярным реакциям между концевыми карбеновыми

радикалами и кратными связями полимерных цепей, что приводит к сшивке уже образовавшегося полимера [30] по схеме:



Для мономеров $R-(C\equiv C)_n-R$ ($R=CH_2OH, CH_2OSO_2C_6H_4CH_3-n$) обнаружена малая химическая устойчивость при термической полимеризации (табл. 5) [193].

Исследована термостойкость различных типов ПДА. Обнаружено, что кристаллические ПДА, несмотря на полисопряженную основную цепь, не обладают высокой термостабильностью из-за наличия в макромолекулах нестабильных к высокой температуре боковых заместителей. Их термораспад начинается, как правило, при температуре не выше 200—215°. Например, ПДА, полученный термической полимеризацией TS при 60°, не разлагается при быстром нагревании до 210°; продолжительное нагревание вызывает разложение при гораздо более низкой температуре (110°). Термораспад образцов поли-TS, полученных при 70° и 80°, протекает сразу же по достижении температуры 110° [36]. Исследования молекулярного строения поли-TS с помощью масс-спектроскопии, а также изучение процесса его деструкции позволили предложить механизм низкотемпературного разложения [40]. Газо-хроматографическое и масс-спектрометрическое изучение продуктов пиролиза этого полимера при 400—1000° показало, что основными продуктами пиролиза являются триацетилен и *n*-толуолсульфокислота [40].

Более термостабилен поли-BPG, полисопряженная основная цепь которого продублирована извивающейся вокруг нее цепью бокового заместителя. Полимер теряет 2 масс.% при 350°, 13% при 400°, 30% при 450°, и 39% при 500° [103]. С целью повышения термостабильности был синтезирован цикло-лестничный полимер на основе (IX) ($m=n=4$) [179], обладающий густосшитой сеткой. Однако повышения термостабильности не удалось достичь прежде всего из-за дополнительной потери массы за счет выделения при 150° растворителя, сокристаллизованного с исходным мономером. На термогравиметрической кривой помимо упомянутой потери массы при 150° (9 масс.%) наблюдается резкая потеря массы, начинающаяся при 400° и достигающая своего максимума (48 масс.%) при 470° [179].

Высокой термостабильностью, вероятно, за счет ароматических карбазолильных ядер, обладает поли-DCHD, который устойчив до 300°, а при 400° теряет 6,5 масс.%. Однако между 400° и 450° начинается экзотермический распад, приводящий к 62% потери массы при 475° [70].

Как и в случае полиалкинов, полученных жидкофазной полимеризацией, полигексадиин-2,4, синтезированный ТПМ, сильно окисляется кислородом [24]. По данным [286] синее смещение оптического спектра раствора поли-ЗВСМУ возникает частично за счет химических дефектов,

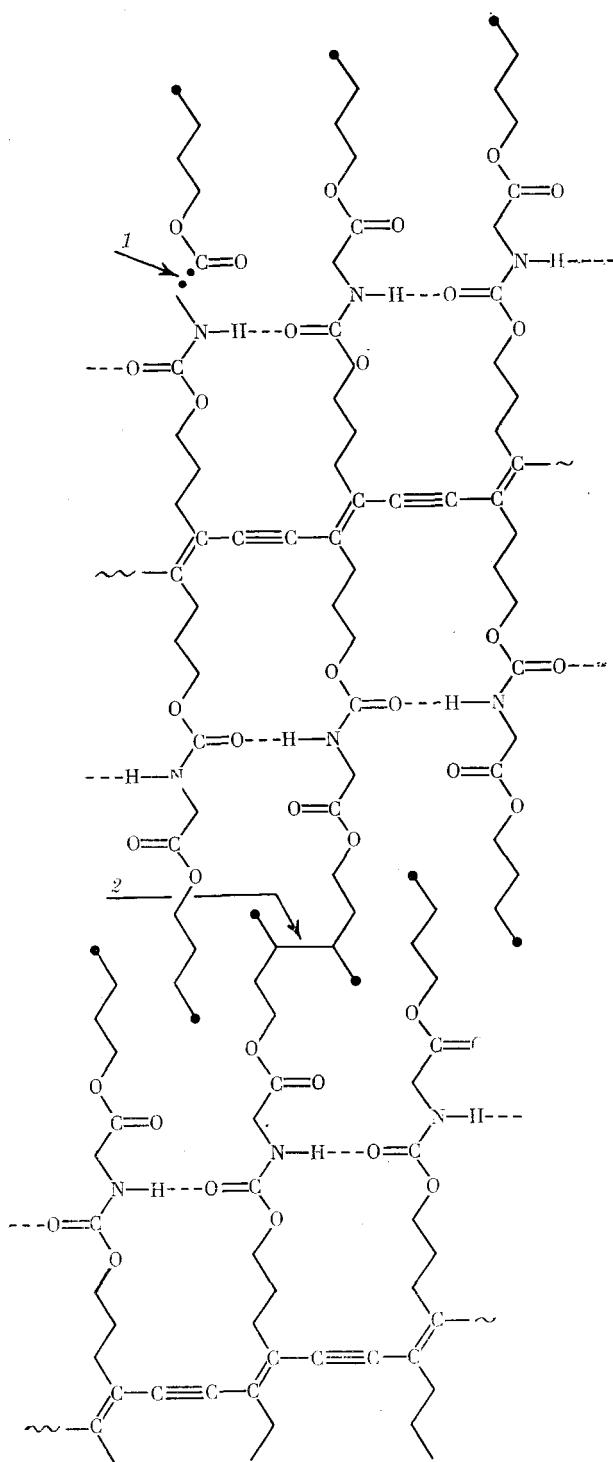


Рис. 17. Схема разрушения поли-ЗВСМУ под действием γ -излучения: 1 — разрыв, 2 — спивка [290]

нарушающих сопряжение и появляющихся в результате медленного (месяцы) окисления цепей ПДА.

Кроме того, подобно другим полиацетиленам, имеющим в цепи кратные связи, ПДА могут присоединять озон. Например, обнаружено, что под действием УФ-излучения происходит разрушение монослоев ПДА [190, 243] и обесцвечивание растворов ПДА [287] за счет взаимодействия

вия основных полисопряженных цепей полимеров с образующимся озоном и последующего разрушения озонидов.

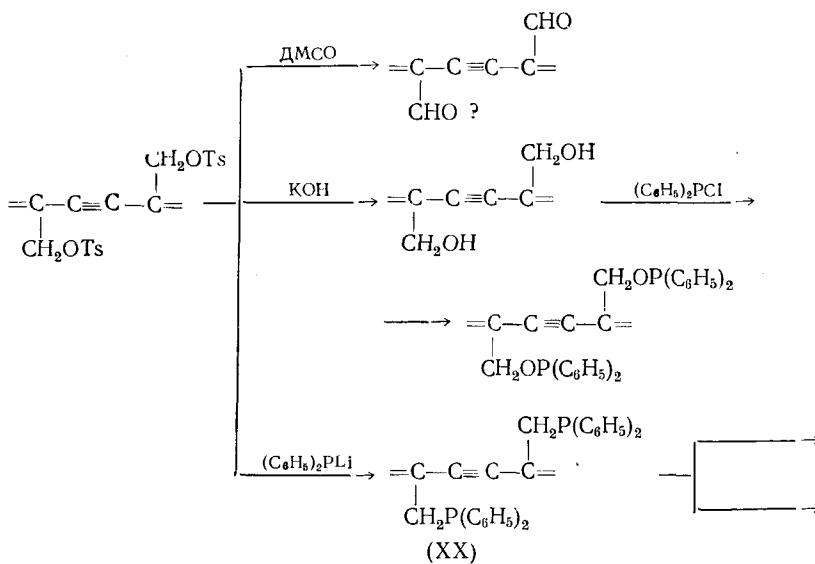
Проведено легирование иодом отмытых от мономеров ПДА [193], двойных слоев ПДА [288] и моноокристалла TS, далее заполимеризованного по механизму ТПМ [289]. Проводимость образцов при этом увеличивается на несколько порядков, но подробно не изучены ни механизм легирования, ни строение продуктов взаимодействия ПДА с иодом.

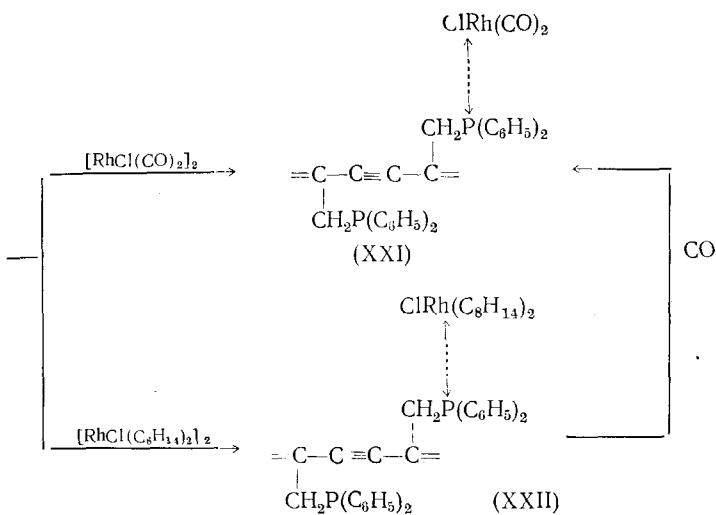
При исследовании радиационной стойкости поли-ЗВСМИ (γ -облучение ^{60}Co , 20°, вакуум) обнаружено, что кристаллический ПДА сохраняет растворимость после облучения дозой 50 Мрад. В аморфном ПДА, полученном растворением и высаживанием кристаллического ПДА, гель-фракция образуется при 3 Мрад, а при дозе 200 Мрад полимер полностью теряет растворимость [290]. Отмечено, что высокосопряженные основные цепи не подвергаются сшивке, в то время как при облучении происходит деструкция боковых цепей и их сшивание межмолекулярными связями (рис. 17). Вероятно, за счет деструкции в ходе полимеризации происходит сильное уменьшение величины \bar{M}_n и уширение ММР с ростом конверсии от 20,9 до 57,7% (табл. 7) [229].

С использованием химического строения боковых заместителей проведено модифицирование ПДА. Получены КПЗ акцепторов электронов с мономерными ДА, содержащими антильную или карбазолильную группы [69]. Однако в [64] показано, что в твердой фазе не протекает полимеризация мономерных КПЗ на основе 1,6-бис(3-пиренилокси)гексадиена-2,4 и акцепторов (тетрацианхинодиметана, тетрацианэтилсна, три-нитрофлуоренона и т. д.). Не образуются КПЗ также при обработке суспензии ПДА в CH_2Cl_2 раствором тетрацианхинодиметана. Лишь при смешении разбавленных ГМФА-растворов пиренсодержащего ПДА и акцепторов выпадают в осадок интенсивно окрашенные комплексы состава 1:1 или 1:2 в зависимости от типа акцептора [64]. Величины констант равновесия изученных КПЗ выше, чем для модельных КПЗ с соответствующим монофункциональным соединением.

Наличие лабильных тозилатных групп позволило провести реакции поли-TS и $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ с образованием полностью фосфинированного темно-коричневого аморфного полимера (XX), имеющего боковые группы $\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [291, 292]. На микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, видна рыхлая поверхность образца, однако не такая развитая, как у силикагеля. Путем полимераналогичных превращений тозилоксиметильные группы были заменены на группы $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [292].

Исследование ЭПР-спектров сухого образца поли-TS с прикрепленной спин-меткой, а также образцов, смоченных бензолом и CCl_4 , не об-

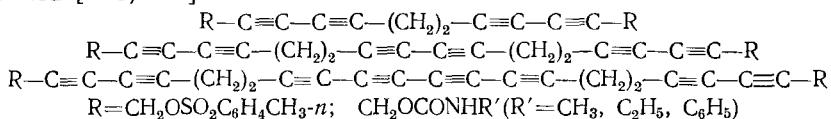




наружило разницы в форме полученных спектров. Таким образом, в данном случае природа растворителя не оказывала влияния на поведение других молекул, прикрепленных к полимерным цепям [277]. Реакцией (XX) с $[RhCl(CO)_2]_2$ и $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$ (C_8H_{14} — циклооктен) получены соответственно полимерные комплексы $RhCl(CO)_2R'$ (XXI) и $RhCl(C_8H_{14})_2R'$ (XXII) (R' — одна фосфиновая группа в ПДА) [291]. В присутствии комплекса (XXI) гидрируются моноолефины, но малоактивен 1,3-циклогексадиен. В присутствии комплекса (XXII) быстрее гидрируются 1,3-циклогексадиен и акрилонитрил, чем α -олефины. С измеримой скоростью при атмосферном давлении гидрируется и бензол. Напротив, «мономерный» комплекс $RhCl[P(C_6H_5)_3]_2$ при атмосферном давлении не катализирует гидрирование сопряженных олефинов. Высокая активность фосфинированного полимерного комплекса, по-видимому, связана с повышенной жесткостью полимерных цепей, обеспечивающей стабилизацию двух координационных мест и препятствующей образованию хелата. Таким образом, появляется возможность активации как атомов водорода, так и сопряженного олефина [291].

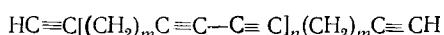
VIII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С РАЗДЕЛЕННЫМИ ГРУППАМИ $—C\equiv C—C\equiv C—$

В качестве индикаторов температура — время предложены линейные ДА типов [219, 293]:



Кристаллический $H_3C—C\equiv C—C\equiv C—Hg—C\equiv C—C\equiv C—CH_3$, при температуре 100—200° или под действием УФ-света полимеризуется до 100% конверсии (выход определен гравиметрически) с образованием фиолетовых, голубых и далее красно-коричневых нерастворимых кристаллов. S-Образные кривые конверсии имеют индукционный период, как в случае твердофазной полимеризации TS. По мнению авторов [294], при этом происходит реакция образования лестничного полимера (рис. 18).

Наличие групп $C\equiv C—C\equiv C$ в длинных полимерных цепочках не исключает возможность протекания в них реакции 1,4-раскрытия диацетиленовых групп по механизму, описанному выше для низкомолекулярных ДА. Действительно, окислительной конденсацией нонадиина-1,7 [176, 295] и додекадиина-1,11 [176, 177, 296] получены соответствующие кристаллические макромеры, содержащие реакционноспособные группировки в цепи.



$$m=5, 8$$

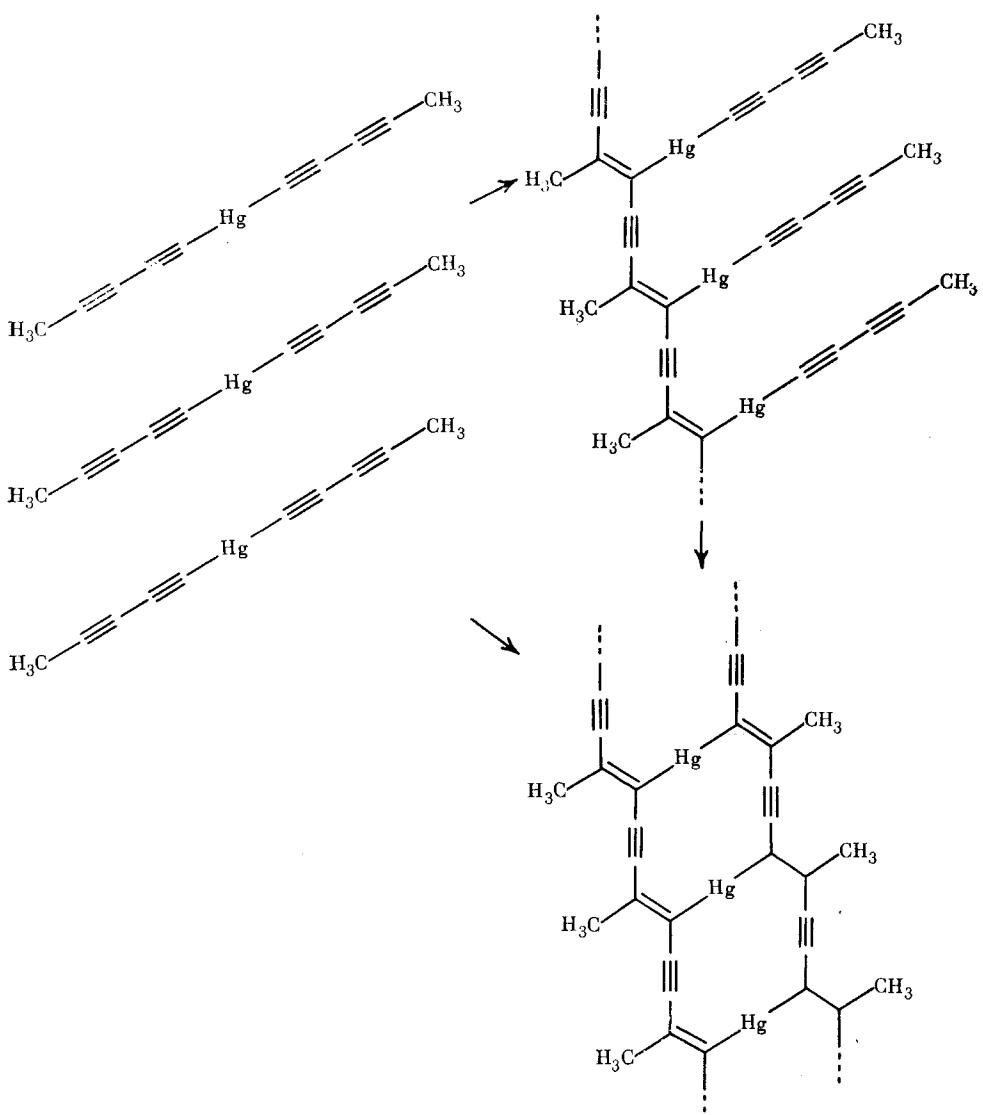


Рис. 18

По механизму ТПМ в кристаллах этих макромономеров под действием γ -излучения ^{60}Co происходит образование сшитого полимера. Определены параметры кристаллических ячеек исходного макромономера и сшитого продукта (табл. 3), а также рассмотрены возможные полимерные структуры. Методом ЯМР ^{13}C показано, что сшивка — неполная, а в ходе реакции происходит образование мостиков $=\text{C}—\text{C}\equiv\text{C}—\text{C}=$, так как в области 200—220 м. д. не обнаружены сигналы, характерные для бутатриенов $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ [297].

Аналогичная реакция проходит и в менее упорядоченных полимерных системах. Так, реакцией гликолей, содержащих ДА-группы, с диизоцианатами или дихлорангидридом адипиновой кислоты получены соответствующие растворимые полиуретаны и полиэфир (табл. 9) [298, 299]. За счет реакционноспособных ДА-групп пленки из синтезированных гетероцепочных полимеров под действием УФ-света или при нагревании окрашиваются в красные и оранжевые оттенки цветов с образованием трехмерной сетки. Наибольшей активностью обладают полиуретаны на основе гексаметилдиизоцианата (табл. 8), окрашивающиеся даже в случае прессования (100—200 кг/см²) образцов [299]. Доказательством протекания реакции в более упорядоченных областях является образование окрашенного геля из осадка полиуретанов через несколько секунд сначала УФ-облучения, в то время как облучение растворов этих полиме-

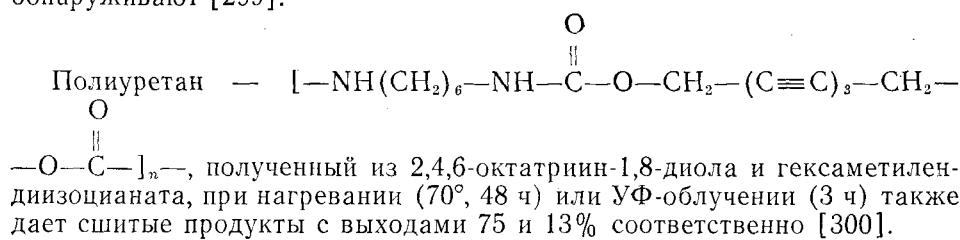
ТАБЛИЦА 9

Свойства гетероцепных полимеров с группами $-(C \equiv C)_2-$ в основной цепи [298, 299]

Полимер	$T_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}^1$	Появление окраски	
		УФ-облучение	Нагревание
$\sim [OCH_2-C \equiv C-C \equiv C-CH_2OC \times$ $\times NH-\text{benzene}-CH_2-\text{benzene}-NHC-]_n-$	~ 150	желтая	бесцветный
$\sim [OCH_2(OCH_2CH_2)_2C \equiv C-C \equiv C(CH_2CH_2O)_2 \times$ $\times CH_2OCNH-\text{benzene}-CH_2-\text{benzene}-NHC-]_n-$	~ 130	желтая	бесцветный
138 $\sim [OCH_2(OCH_2CH_2)_2-C \equiv C-C \equiv C-(CH_2CH_2O)_2 \times$ $\times CH_2OCNH(CH_2)_6NHC-]_n-$	138	пурпурная	пурпурная
149 $\sim [OCH_2-C \equiv C-C \equiv C-CH_2OCNH(CH_2)_6 \times$ $\times NHC-]_n-$	149	красная	красная
$\sim [OCH_2-C \equiv C-C \equiv C-CH_2OC(CH_2)_4C-]_n-$	~ 130	оранжевая	желто-красная

¹С разложением; ДСК, 32 град/мин; ² через 1 ч при 110°.

ров приводит через 30 мин лишь к появлению слабо-коричневой окраски. Обнаружено, что сшивка твердых полимеров катализируется радикальными инициаторами (перекись бензоила, азо-бис-изобутиронитрил) и ингибируется гидрохиноном. Растворы полимеров подобной зависимости не обнаруживаются [299].



Рассмотренный материал свидетельствует об интенсивном развитии исследований в области полимеризации мономеров с сопряженными ди-ацетиленовыми группами, а также на широкое изучение всего комплекса специфических свойств полимеров. Особенно интересным следует считать тот факт, что применяемые методы получения полидиацетиленов являются по-существу методами создания мало- или бездефектных полисопряженных полимеров, которые служат хорошими моделями при исследовании физики одномерных систем. Синтез десятков мономерных и олигомерных соединений различных классов, исследование их способности к ТПМ, а также изучение строения образующихся продуктов полимеризации позволили обнаружить общие закономерности, которым подчиняется процесс полимеризации соединений, содержащих группы $-(C \equiv C)_2-$.

Тем не менее, остался нерешенным ряд проблем, например, выяснение причин проявления различной активности ДА, обладающих сходным электронным и стерическим строением. Несомненно, что дальнейшее развитие работ в области твердофазной полимеризации диацетиленов приведет к созданию новых типов олигомерно-полимерных материалов определенной структуры и значительному расширению областей их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wegner G. Z. Naturforsch. 1969, B. 24B, S. 824.
2. Wegner G., Fischer E. W. IUPAC-Symp. of Macromol. Chem. «Kinetics and Mech. Polyreacts.», v. 4 Prepr., Budapest, 1969, p. 91.
3. Wegner G., Munoz-Escalona A., Fischer E. W. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1970, B. 74, № 819, S. 909.
4. Wegner G. XXIII Int. Congr. Pure and Appl. Chem., Boston, 1971, Macromol. Prepr., v. 2, S. 1, p. 908.
5. Wegner G. J. Polym. Sci., Polym. Letters, Ed., 1971, v. B9, № 2, p. 133.
6. Wegner G. In: Molecular Metals/Ed. by Hatfield W. E. NATO Conference Series, Ser. VI «Materials Science» New York — London, 1979, p. 209.
7. Bloor D. Lect. Notes Phys., 1980, № 113, p. 14.
8. Huntsman W. D. In: Chemistry of Functional Groups, Suppl. C/Ed. by Patai S. and Rappoport Z., 1983, p. 917.
9. Виноградов Г. А. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 135.
10. Kaiser J., Wegner G., Fischer E. W. Isr. J. Chem., 1972, v. 10, p. 157.
11. Wegner G. Pure Appl. Chem., 1977, v. 49, p. 443.
12. Wegner G. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 52, p. 535.
13. Ruzicka L., Stoll M., Schinzi H. Helv. Chim. Acta, 1928, p. 1178.
14. Duniz J. D., Robertson J. M. J. Chem. Soc., 1947, p. 1145.
15. Armitage J. B., Cook C. L., Entwistle N., Jones E. R. H., Whiting M. C. J. Chem. Soc., 1952, p. 1998.
16. Seher A. Fette und Seifen, 1953, B. 55, S. 95.
17. Seher A. Lieb. Ann. Chem., 1954, B. 589, S. 222.
18. Bohlmann F., Inhoffen E. Chem. Ber., 1956, B. 89, S. 1276.
19. Morawetz H. In: Physics and Chemistry of the organic Solid State, v. II. New York: Intersci Publ., 1965, p. 864.
20. Tabata Y. In: Advances in Macromolecular Chemistry. L.— New York: Acad. Press, 1968, v. 1, p. 297.
21. Дорошенко Ю. Е. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1346.
22. Patel G. N., Bhattacharjee H. R., Preziosi A. F. J. Polym. Sci., Polym. Letters, Ed., 1981, v. 19, p. 511.
23. Baughman R. H., Witt J. D., Yee K. C. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4755.
24. Osugi J., Hara K., Maekawa Y. Rev. Phys. Chem. Japan., 1975, Spec. Issue, p. 699.
25. Chance R. R., Yee K. C., Patel G. N., Lyons A. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 148.
26. Wegner G., Arnadt G., Graf H. J., Steinbach M. In: Reactivity of Solids/Ed. by Wood J. Plenum Press., 1977, p. 487.
27. Baughman R. H. J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 4362.
28. Южакова О. А., Булгаровская И. В., Возженников В. М., Козлова Н. В., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д. Высокомол. соед., 1983, т. 25А, с. 1966.
29. Knecht J., Bässler H. Chem. Phys., 1978, v. 33, № 2, p. 179.
30. Bloor D., Stevens G. C. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 703.
31. Melveger A. J., Baughman R. H. Ibid., 1973, v. 11, p. 603.
32. Bloor D., Hubble C. L. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 56, p. 89.
33. Creemans G. S., Foltz R. L., Trent D. E. Пат. Франции 1525738 (1968); C. A. 1969, v. 71, 26550.
34. Wegner G. Makromol. Chem., 1972, B. 154, S. 35.
35. Bloor D., Koski L., Stevens G. C., Preston F. H., Ando D. J. J. Mater. Sci., 1975, v. 10, p. 1678.
36. Bloor D., Koski L., Stevens G. C. Ibid., 1975, v. 10, p. 1689.
37. Wegner G. Makromol. Chem., 1971, B. 145, S. 85.
38. Chance R. R., Patel G. N. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, p. 859.
39. Lewis W. S., Batchelder D. N. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 60, p. 232.
40. Ghotoria J. S., Stevens G. C., Bloor D. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 1155.
41. Bloor D., Kennedy R. J., Batchelder D. N. Ibid., 1979, v. 17, p. 1355.
42. Patel G. N. Пат. США 4189399 (1977); РЖХим. 1980, 20Н256.
43. Wenz G., Wegner G. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 231.
44. Ando D. J., Bloor D., Galiotis C. XXVI Intern. Symp. on Macromol., Mainz, Sept. 1979, Prepr., v. 1, p. 224.
45. Bloor D., Batchelder D. N., Kennedy R. J., Ando D. J. Ibid., v. 1, p. 312.
46. Bloor D., Ando D. J., Fisher D. A., Hubble C. L. См. [6], p. 249.
47. Yee K. C. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2571.
48. Yee K. C. Пат. США 4278561 (1978); РЖХим., 1982, 7C381.
49. Patel G. N. Пат. США 4339240 (1980); РЖХим., 1983, 8C517.
50. Patel G. N. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1170.
51. Williams R. L., Ando D. J., Bloor D., Hursthouse M. B. Ibid., 1979, v. B35, p. 2072.
52. Baughman R. H., Gleiter H., Sendfeld N. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975, v. 13, p. 1871.
53. Baughman R. H., Turi E. A. Ibid., 1973, v. 11, p. 2453.
54. Stevens G. C., Bloor D., Williams P. M. Chem. Phys., 1978, v. 28, p. 399.
55. Preziosi A. F., Yee K. C., Baughman R. H. Пат. США 4220747 (1976); РЖХим. 1981, 6C231.

56. Müller H., Eckhardt C. J., Chance R. R., Baughman R. H. Chem. Phys. Letters., 1977, v. 50, p. 22.
 57. Lando J. B., Day D., Enkelmann V. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1978, № 65, p. 73.
 58. Leyrer R. J., Wetling W., Wegner G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, B. 82, S. 697.
 59. Böhlmann F., Dexheimer H., Fuchs O., Krämer H. Пат. США 3083125 (1960); РЖХим. 1965, 8C161.
 60. Chance R. R., Baughman R. H., Müller H., Eckhardt C. J. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3616.
 61. Exarhos G. J., Risen W. M., Baughman R. H. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 481.
 62. Eckhardt H., Eckhardt C. J., Yee K. C. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 5498.
 63. Ando D. J., Bloor D. Polymer, 1979, v. 20, p. 976.
 64. Schofield E., Schulz R. C. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1981, v. 2, p. 677.
 65. Patel G. N. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 154.
 66. Patel G. N. Ibid., 1979, v. 20, p. 452.
 67. Preziosi A. F., Bhattacharjee H. R., Patel G. N. Ibid., 1980, v. 21, p. 166.
 68. Bhattacharjee H. R., Preziosi A. F., Patel G. N. Ibid., 1980, v. 21, p. 168.
 69. Enkelmann V., Schleier G. Ibid., 1978, v. 19, p. 142.
 70. Yee K. C., Chance R. R. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, p. 431.
 71. Kennedy R. J., Chalmers I. F., Bloor D. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1980, v. 1, p. 357.
 72. Sebastian L., Weiser G. Chem. Phys., 1981, v. 62, p. 447.
 73. Spannring W., Bässler H. Chem. Phys. Letters., 1981, v. 84, p. 54.
 74. Yee K. C. Пат. США 4125534 (1978); C. A. 1979, v. 90, 88046.
 75. Yee K. C., Chance R. R., Baughman R. H. Пат. США 4208501 (1978); РЖХим. 1981, 4C245.
 76. Kalyanaraman P. S., Garito A. F., McGhie A. B., Desai K. N. Makromol. Chem., 1979, B. 180, S. 1393.
 77. McGhie A. R., Lipscomb G. F., Garito A. F., Desai K. N., Kalyanaraman P. S. Ibid., 1981, B. 182, S. 965.
 78. Garito A. F., Horner C. J., Kalyanaraman P. S., Desai K. N. Ibid., 1980, B. 181, S. 1605.
 79. Kröhnke C., Enkelmann V., Wegner G. Chem. Phys. Letters., 1980, v. 71, p. 38.
 80. Eichele H., Herath E., Kröhnke C. Ibid., 1980, v. 71, p. 211.
 81. Baughman R. H. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 1511.
 82. Takeda K., Wegner G. Makromol. Chem., 1972, B. 160, S. 349.
 83. Kaiser J., Wegner G., Fischer E. W. Kolloid Z. und Z. Polym., 1972, B. 250, S. 1158.
 84. Hädicke E., Mez E. C., Krauch C. M., Wegner G., Kaiser J. Angew. Chem., 1971, B. 83, S. 253.
 85. Patel G. N., Duesler E. N., Curtin D. Y., Paul I. C. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 461.
 86. Mayerle J. J., Clarke T. C. Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 143.
 87. Baughman R. H., Yee K. C. J. Polym. Sci., Macromol. Rev., v. 13, p. 219.
 88. Enkelmann V., Graß H. J. Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 3715.
 89. Enkelmann V., Wegner G. Angew. Chem. Int. Ed., 1977, v. 16, p. 416.
 90. Siegel D., Sixl H., Enkelmann V., Wenz G. Chem. Phys., 1982, v. 72, p. 201.
 91. Fischer D. A., Ando D. J., Bloor D. Acta Cryst., 1979, v. B35, p. 2075.
 92. Hädicke E., Penzien K., Schnell H. W. Angew. Chem. Int. Ed., 1971, v. 10, p. 940.
 93. Fisher D. A., Batchelder D. N. Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 2365.
 94. Fisher D. A., Ando D. J., Batchelder D. N., Hursthouse M. B. Ibid., 1978, v. B34, p. 3799.
 95. Morosin B., Harrah L. Ibid., 1977, v. B33, p. 1760.
 96. Hanson A. W. Ibid., 1975, v. B31, p. 831.
 97. Mayerle J. J., Flandera M. A. Ibid., 1978, v. B34, p. 1374.
 98. Enkelmann V., Schleier G., Wegner G., Eichele H., Schwoerer M. Chem. Phys. Letters., 1977, v. 52, p. 314.
 99. Enkelmann V., Schleier G., Eichele H. J. Mater. Sci., 1982, v. 17, p. 533.
 100. Galiotis C., Young R. Makromol. Chem., 1983, B. 184, S. 1083.
 101. Enkelmann V., Lando J. B. Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 2352.
 102. Tieke B., Bloor D., Young R. J. J. Mater. Sci., 1982, v. 17, p. 1156.
 103. Baughman R. H., Yee K. C. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 2467.
 104. Russo P. J., Labes M. M. Chem. Commun., 1982, p. 53.
 105. Patel G. N., Khanna Y. P., Ivory D. M., Sowa J. M., Chance R. R. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 899.
 106. Baughman R. H. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 3110.
 107. Lochner K., Bässler H., Hinrichsen Th. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979, B. 83, S. 899.
 108. Lochner K., Bässler H. Ibid., 1980, B. 84, S. 880.
 109. Leyrer R. J., Wegner G. Ibid., 1979, B. 83, S. 470.
 110. Höptner W., von Schütz J. U., Wolf H. C. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 469.
 111. Chance R. R., Patel G. N., Turi E. A., Khanna Y. P. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1307.
 112. Patel G. N., Chance R. R., Turi E. A., Khanna Y. P. Ibid., 1978, v. 100, p. 6644.
 113. McGhie A. R., Kalyanaraman P. S., Garito A. F. J. Polym. Sci., Polym. Letters. Ed., 1978, v. 16, p. 335.

114. Barrall E. M., Clarke T. C., Gregges A. R. *Ibid.*, 1978, v. 16, p. 1355.
 115. Eckhardt H., Prusik Th., Chance R. R. *Macromolecules*, 1983, v. 16, p. 732.
 116. Enkelmann V., Leyrer R. J., Wegner G. *Makromol. Chem.*, 1979, B. 180, S. 1787.
 117. Chance R. R., Shand M. L. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 948.
 118. Prock A., Shand M. L., Chance R. R. *Ibid.*, 1982, v. 76, p. 5834.
 119. Rao Ch. M., Balasubramanian D. *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, p. 939.
 120. Bhattacharjee H. R., Patel G. N. *J. Photochem.*, 1981, v. 16, p. 85.
 121. Niederwald H., Schwoerer M. Z. *Naturforsch.*, 1983, B. A38, S. 749.
 122. Braunschweig F., Bässler H. *Chem. Phys. Letters.*, 1982, v. 90, p. 41.
 123. Prock A., Shand M. L., Chance R. R. *Macromolecules*, 1982, v. 15, p. 238.
 124. Chance R. R., Sowa J. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 6703.
 125. Bloor D., Ando D. J., Preston F. H., Stevens G. C. *Chem. Phys. Letters.*, 1974, v. 24, p. 407.
 126. Stevens G. C., Bloor D. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1975, v. 13 p. 2411.
 127. Hori Y., Kispert L. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 3173.
 128. Bubeck C., Sixl H., Neumann W. *Chem. Phys.*, 1980, v. 48, p. 269.
 129. Bubeck C., Sixl H., Wolf H. C. *Ibid.*, 1978, v. 32, p. 231.
 130. Neumann W., Sixl H. *Ibid.*, 1980, v. 50, p. 273.
 131. Eichele H., Schwoerer M., Huber R., Bloor D. *Chem. Phys. Letters.*, 1976, v. 42, p. 342.
 132. Stevens G. C., Bloor D. *Ibid.*, 1976, v. 40, p. 37.
 133. Banerjie A., Lando J. B. *Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, 1978, v. 19, p. 170.
 134. Bloor D., Ando D. J., Hubble C. L., Williams R. L. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, v. 18, p. 779.
 135. Tieke B., Bloor D. *Makromol. Chem.*, 1979, B. 180, S. 2275.
 136. Wenz G., Wegner G. *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1983, v. 96, p. 99.
 137. Блур Д., Престон Ф. Х., Аndo Д. Дж., Батчелдер Д. Н. В кн.: Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М.: Химия, 1980, с. 85.
 138. Wegner G., Schermann W. *Colloid Polym. Sci.*, 1974, v. 252, p. 655.
 139. Schermann W., Wegner G., Williams J. O., Thomas J. M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1975, v. 13, p. 753.
 140. Young R. J., Dulniak R., Batchelder D. N., Bloor D. *Ibid.*, 1979, v. 17, p. 1325.
 141. Bloor D. J. *Mater. Sci.*, 1979, v. 14, p. 248.
 142. Dudley M., Sherwood J. N., Bloor D., Ando D. J. *Mater. Sci. Letters.*, 1982, v. 1, p. 479.
 143. Bloor D., Batchelder D. N., Preston F. H. *Phys. Stat. Solidi*, 1977, v. A40, p. 279.
 144. Young R. J., Petermann J. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, v. 20, p. 961.
 145. Chance R. R., Baughman R. H., Reucroft P. I., Takahashi K. *Chem. Phys.*, 1976, v. 13, p. 181.
 146. Lochner K., Reimer B., Bässler H. *Chem. Phys. Letters.*, 1976, v. 41, p. 388.
 147. Siddiqui A. S. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, 1980, v. 13, p. L1079.
 148. Reimer B., Bässler H. *Chem. Phys. Letters.*, 1976, v. 43, p. 81.
 149. Reimer B., Bässler H. *Phys. Stat. Solidi*, 1978, v. B85, p. 145.
 150. Donovan K. J., Wilson E. G. *J. Phys. C., Solid State Phys.*, 1979, v. 12, p. 4857.
 151. Donovan K. J., Wilson E. G. *Phil. Mag.*, 1981, v. B44, p-t 2, p. 9.
 152. Read R. T., Young R. J. *J. Mater. Sci.*, 1979, v. 14, p. 1968.
 153. Young R. J., Read R. T., Bloor D., Ando D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1979, № 68, p. 509.
 154. Batchelder D. N., Kennedy R. J., Bloor D. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1981, v. 19, p. 677.
 155. Young R. J., Read R. T., Batchelder D. N., Bloor D. *Ibid.*, 1981, v. 19, p. 293.
 156. Rosemeier R. G., Green R. E., Baughman R. H. *J. Appl. Phys.*, 1981, v. 52, p. 7129.
 157. Alibouy P. A., Keller P., Pouget J. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 6556.
 158. Robin P., Pouget J. P., Comes R., Moradpour S. *J. Phys. (Paris)*, 1980, t. 41, p. 415.
 159. Siegel D., Sixl H., Enkelmann V., Wenz G. *Chem. Phys.*, 1982, v. 72, p. 201.
 160. Enkelmann V., Leyrer R. J., Schleier G., Wegner G. *J. Mater. Sci.*, 1980, v. 15, p. 168.
 161. Lochner K., Bässler H., Sowa H., Ahsbans H. *Chem. Phys.*, 1980, v. 52, p. 179.
 162. Kobelt D., Paulus E. F. *Acta Cryst.*, 1974, v. B30, p. 232.
 163. Apgar P. A., Yee K. C. *Ibid.*, 1978, v. B34, p. 957.
 164. Day D., Lando J. B. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, v. 16, p. 1009.
 165. Lando J. B. In: *Contemporary Topics in Polym. Sci.*, v. 2/Eds by Pearce E. M. and Shaeffer J. B. Plenum Press, 1977, p. 189.
 166. Lando J. B., Day D., Enkelmann V. *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1977, v. 18, p. 190.
 167. Enkelmann V. *Acta Cryst.*, 1977, v. B33, p. 2842.
 168. Williams R. L., Ando D. J., Bloor D. *Ibid.*, 1980, v. B36, p. 2155.
 169. Williams R. L., Ando D. J., Bloor D., Hursthouse M. B. *Polymer*, 1980, v. 21, p. 1269.
 170. Ando D. J., Bloor D., Hubble C. L., Williams R. L. *Makromol. Chem.*, 1980, B. 181, S. 453.
 171. Enkelmann V. *J. Chem. Res. Synop.*, 1981, № 11, p. 344.
 172. Enkelmann V. *J. Chem. Res. Microfiche*, 1981, p. 3901.
 173. 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.
 174. Tieke B., Bloor D. *Makromol. Chem.*, 1981, B. 182, S. 133.
 175. Kiji J., Kaiser J., Wegner G., Schulz R. C. *Polymer*, 1973, v. 14, p. 433.
 176. Thakur M., Lando J. B. *Int. Union Pure and Appl. Chem. XXVIII Macromol. Symp.*, Amherst, Mass., July 12–16, 1982, S. 1; 1982, p. 80; РЖХим. 1983, 5C338.

177. Thakur M., Lando J. B. *Macromolecules*, 1983, v. 16, p. 143.
178. Banerjie A., Lando J. B., Yee K. C., Baughman R. H. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1979, v. 17, p. 655.
179. Yee K. C. *Ibid.*, 1979, v. 17, p. 3637.
180. Kertész M., Koller J., Azman A. *Chem. Phys. Letters.*, 1978, v. 56, p. 18.
181. Bloor D. *Ibid.*, 1976, v. 42, p. 174.
182. Müller H., Eckhardt C. *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1978, v. 45, p. 313.
183. Batchelder D. D., Bloor D. *Chem. Phys. Letters.*, 1976, v. 38, p. 37.
184. Bloor D., Preston F. H. *Phys. Stat. Solidi*, 1977, v. A39, p. 607.
185. Bloor D., Preston F. H., Ando D. *J. Chem. Phys. Letters.*, 1976, v. 38, p. 33.
186. Reimer B., Bässler H., Hesse J., Weiser G. *Phys. Stat. Solidi*, 1979, v. B73, p. 709.
187. 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.
188. Eckhardt C. J., Müller H., Eckhardt H., Chance R. R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, v. 52, p. 269.
189. Lochner K., Bässler H., Tieke B., Wegner G. *Phys. Stat. Solidi*, 1978, v. B88, p. 653.
190. Day D., Ringsdorf H., Lando J. B. *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1978, v. 19, p. 176.
191. Day D., Ringsdorf H. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1978, v. 16, p. 205.
192. Tieke B., Wegner G., Naegele D., Ringsdorf H. *Angew. Chem.*, 1976, B. 88, S. 805.
193. Bloor D., Hubble C. L., Ando D. *J. Cm. [6]*, p. 243.
194. Yee K. C., Chance R. R., Baughman R. H. *Пат. США 4208501 (1978); РЖХим., 1981, 4C245.*
195. Horner C., Garito A. F., Desai K. N. *Makromol. Chem.*, 1981, B. 182, S. 1363.
196. Horner C. J., Garito A. F. *Ibid.*, 1981, B. 182, S. 19.
197. Ruaudel-Teixier A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, v. 96, p. 365.
198. Sohn J. A. и др. *Makromol. Chem.*, 1979, B. 180, S. 2975.
199. Ledsham R. C., Day P. *Chem. Communns.*, 1981, p. 921.
200. Tieke B., Wegner G. In: *Topics in Surface Chemistry/Eds by Kay E., Bagus P. S. New York — London: Plenum Press, 1978, p. 121.*
201. Jeffrey F. A., Rollett J. S. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1952, v. 213, p. 86.
202. Toda F., Nakagawa M. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1960, v. 33, p. 223.
203. Toda F., Nakagawa M. *Ibid.*, 1960, v. 33, p. 862.
204. Hubert A. J., Dale J. J. *Chem. Soc.*, 1963, № 1, p. 86.
205. Bloor D., Hersel W., Batchelder D. N. *Chem. Phys. Letters.*, 1977, v. 45, p. 411.
206. Bloor D., Batchelder D. N. *Proc. V Int. Conf. Raman Spectrosc.*, Freiburg, 1976, Freiburg — Breisgan, 1976, p. 475.
207. Baughman R. H., Yee K. C. *Пат. США 3923622 (1974); РЖХим. 1977, 3C342.*
208. Yee K. C. *Amer. Chem. Soc. Polym. Preps.*, 1978, v. 19, p. 165.
209. Ogo Y., Okuri Y. *Мем. Fac. Eng. Osaka City Univ.*, 1980, v. 21, p. 159.
210. Kiji J., Inaba M., Osugi J., Amita F. *Makromol. Chem.*, 1978, B179, S. 833.
211. Lochner K., Hinrichsen Th., Hofberger W., Bässler H. *Phys. Stat. Solidi*, 1978, v. A50, p. 95.
212. Tieke B., Wegner G. *Makromol. Chem.*, 1978, B. 179, S. 2573.
213. Braunschweig F., Bässler H. *Bunsenges. Phys. Chem.*, 1980, B. 24, S. 177.
214. Miller G. G., Patel G. N. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, v. 24, p. 833.
215. Ando D. J., Bloor D., Tieke B. *Makromol. Chem. Rapid Communns.*, 1980, p. 385.
216. Wegner G. *Cm. [6]*, p. 209.
217. Enkelmann V. *Makromol. Chem.*, 1978, B. 179, S. 2811.
218. Enkelmann V. J. *Mater. Sci.*, 1980, v. 15, p. 951.
219. Patel G. N. *Пат. США 4189399 (1977); РЖХим. 1980, 20H256.*
220. Miller G. G., Patel G. N. *Polym. J. (Tokyo)*, 1981, v. 13, p. 1075.
221. Patel G. N. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1979, v. 17, p. 1591.
222. Mondong R., Bässler H. *Chem. Phys. Letters.*, 1981, v. 78, p. 371.
223. Plachetta C., Schulz R. *Makromol. Chem. Rapid. Communns.*, 1982, v. 3, p. 815.
224. Tieke B., Graf H.-J., Wegner G., Naegele B., Ringsdorf H., Banerjie A., Day D., Lando J. B. *Colloid Polym. Sci.*, 1977, v. 255, p. 521.
225. Patel G. N., Walsh E. K. J. *Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1979, v. 17, p. 203.
226. Chance R. R., Patel G. N., Witt J. D. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, p. 206.
227. Patel G. N., Chance R. R., Witt J. D. *Ibid.*, 1979, v. 70, p. 4387.
228. Patel G. N. и др. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, v. 16, p. 607.
229. Se K., Ohnuma H., Kotaka T. *Polym. J. (Tokyo)*, 1982, v. 14, p. 895.
230. Patel G. N., Chance R. R., Witt J. D. *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1978, v. 19, p. 160.
231. Chance R. R. и др. *Polym. Sci., Polym. Letters. Ed.*, 1981, v. 19, p. 529.
232. Chance R. R. *Macromolecules*, 1980, v. 13, p. 396.
233. Patel G. N. и др. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, v. 18, p. 1383.
234. Patel G. N., Khanna Y. P. *Ibid.*, 1980, v. 18, p. 2209.
235. Babbitt G. E., Patel G. N. *Macromolecules*, 1981, v. 14, p. 554.
236. Bader H., Ringsdorf H. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, v. 20, p. 1623.
237. Proc. I Int. Conference on Langmuir-Blodgett Films. Durham, 1982: *Thin Solid Films*, 1983, v. 99, № 1—3.
238. Roberts G. G. *Contemp. Phys.*, 1984, v. 25, p. 109.
239. Tieke B., Lieser G., Wegner G. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, v. 17, p. 1631.
240. Day D. и др. *Bunsenges. Phys. Chem.*, 1978, B. 82, S. 878.
241. Tieke B. и др. *J. Makromol. Sci., Chem.*, 1981, v. A15, p. 1045.

242. Enkelmann V., Tieke B., Kapp H., Lieser G., Wegner G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, B. 82, S. 876.
243. Day D. R., Ringsdorf H. Makromol. Chem., 1979, B. 180, S. 1059.
244. Kajzar F., Messier J. Chem. Phys., 1981, v. 63, p. 123.
245. Kajzar F., Messier J. Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 109.
246. Fouassier J. P., Tieke B., Wegner G. Isr. J. Chem., 1979, v. 18, p. 227.
247. Tieke B., Wegner G. In: Topics in Surface Chemistry/Ed. by Kay E. and Bagus P. S., Plenum Press, 1978, p. 121.
248. Day D., Lando J. B. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 1478.
249. Day D., Lando J. B. Ibid., 1980, v. 13, p. 1483.
250. Lieser G., Tieke B., Wegner G. Thin Solid Films, 1980, v. 68, p. 77.
251. Day D., Lando J. B. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1981, v. 19, p. 165.
252. Tieke B., Wegner G. Makromol. Chem., 1978, B. 179, S. 1639.
253. Bubeck C., Tieke B., Wegner G. Ibid., 1982, B. 86, S. 499.
254. Bubeck C., Weiss K., Tieke B. Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 103.
255. Bubeck C., Tieke B., Wegner G. Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1983, v. 96, p. 109.
256. Bubeck C., Tieke B., Wegner G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1982, B. 86, S. 495.
257. Tieke B., Lieser G., J. Colloid and Interface Sci., 1981, v. 83, p. 230.
258. Hub H.-H. и др. Angew. Chem. Int. Ed., 1980, v. 19, p. 938.
259. Akimoto A., Dorn K., Gros L. Ibid., 1981, v. 20, p. 90.
260. Bader H., Ringsdorf H., Skura J. Ibid., 1981, v. 20, p. 91.
261. Koch H., Ringsdorf H. Makromol. Chem., 1981, B. 182, S. 255.
262. Hupfer B., Ringsdorf H., Schupp H. Ibid., 1981, B. 182, S. 247.
263. Gros L., Ringsdorf H., Schupp H. Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 311.
264. Hub H.-H. и др. J. Makromol. Sci., Chem., 1981, v. A15, p. 701.
265. O'Brien D. F., Whitesides T. H., Klingbiel R. T. J. Polym. Sci., Polym. Letters. Ed., 1981, v. 19, p. 95.
266. Day D., Hub H. H., Ringsdorf H. Isr. J. Chem., 1979, v. 18, p. 325.
267. Pons M., Johnston D. S., Chapman D. Biochem. Biophys. Acta, 1982, v. 693, p. 461.
268. Lopez E., O'Brien D. F., Whitesides T. H. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 305.
269. Pons M., Johnston D. S., Chapman D. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, v. 20, p. 513.
270. Büschl R., Hupfer B., Ringsdorf H. Makromol. Chem. Rapid. Communs., 1982, B. 3, S. 589.
271. Lopez E. и др. Biochem. Biophys. Acta, 1982, v. 693, p. 437.
272. Büschl R., Hupfer B., Ringsdorf H. Cm. [176], p. 342.
273. Schupp H., Hupfer B., van Wageningen R. A., Andrame J. D., Ringsdorf H. Colloid Polym. Sci., 1982, v. 260, p. 261.
274. Patel G. N., Khanna Y. P. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1982, v. 20, p. 1029.
275. Rickert S. E. и др. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1982, v. 23, p. 139.
276. Baughman R. H. и др. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 2189.
277. Baughman R. H. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2976.
278. Batchelder D. N. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1976, v. 14, p. 1235.
279. Kobayashi Y., Keller A. Polymer, 1970, № 11, p. 114.
280. Bloor D., Cottle A. C. J. Mater. Sci., 1976, v. 11, p. 1160.
281. Galiotis C., Young R. J. Polymer, 1983, v. 24, p. 1023.
282. Batchelder D. N., Bloor D. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 569.
283. Young R. J., Bloor D., Batchelder D. N., Hubble G. L. J. Mater. Sci., 1978, v. 13, p. 62.
284. Young R. J., Galiotis C. Cm. [176], p. 640.
285. Galiotis C., Young R. J., Batchelder D. N. J. Mater. Sci. Letters., 1983, v. 2, p. 263.
286. Chance R. R., Shand M. L., Le Postollec M., Schott M. J. Polym. Sci., Polym. Letters. Ed., 1981, v. 19, p. 529.
287. Plachetta C., Rau N. O., Hauck A., Schulz R. C. Makromol. Chem. Rapid Communs., 1982, B. 3, S. 249.
288. Day D. R., Lando J. B. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 1605.
289. Nakanishi H., Hasumi K., Mizutani F., Kato M., Ichimura K., Shoei F. Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho Kenky u Happyokai Shiryo, 1981, № 120, p. 92.
290. Patel G. N. Radiat. Phys. Chem., 1980, v. 15, p. 637.
291. Kiji J., Kadoi S., Furukawa J. Angew. Makromol. Chem., 1975, № 46, S. 163.
292. Kiji J., Inaba M. Ibid., 1977, № 65, S. 237.
293. Patel G. N., Preziosi A. F., Baughman R. H. Пат. США 3999946 (1976); РЖХм. 1977, 20P22.
294. Steinbach M., Wegner G. Makromol. Chem., 1977, B. 178, S. 1671.
295. Thakur M., Lando J. B. J. Appl. Phys., 1983, v. 54, p. 5554.
296. Thakur M., Lando J. B. Struct.-Prop. Relationships Polym. Solids Pros. LV Meet Amer. Chem. Soc., Atlanta, March., 1981, New York, 1983, p. 85.
297. Havens R., Thakur M., Lando J. B., Koenig J. L. Macromolecules, 1984, v. 17, p. 1071.
298. Fischer E., Wegner G. Пат. ФРГ 1940690 (1969); C. A., v. 74, 118421.
299. Wegner G. Makromol. Chem., 1970, B. 134, S. 219.
300. Kiji J., Kaiser J., Wegner G., Schulz R. C. Polymer, 1973, v. 14, p. 433.

Институт химической
физики АН СССР, Москва