

УДК 541.64:547.564.4

О.А.Ніколаєва, Л.О.Вретік, В.В.Загній, В.Г.Сиром'ятніков

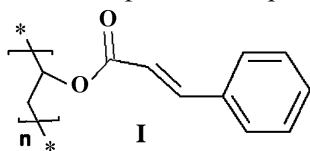
ЦИННАМОЇЛВМІСНІ ПОЛІМЕРИ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, СУЧАСНІ НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ

Огляд наукової літератури в галузі хімії циннамоїлвмісних полімерів присвячено методам їх синтезу; можливостям варіювання структури у відповідності до конкретних практичних задач та промислово значущим напрямкам використання, обумовленим особливостями фотохімічних властивостей циннамоїльного фрагменту.

Вступ. Полімери з подвійним зв'язком, су-
пр'яженим з карбонільною групою у головному
чи бічному ланцюзі, піддаються зшиванню при
УФ-опроміненні та можуть застосовуватись як не-
гативні фоторезисти. Маючи високу fotocут-
ливість, здатність утворювати плівки, гарну роз-
чинність перед опроміненням, стійкість до дії
розчинників, пластмас та агресивних агентів і
хорошу термостабільність після зшивання, во-
ни є дуже важливими у промисловому вироб-
ництві фоторезистів.

Такі полімери з фотоактивними групами,
як циннаматні похідні полі(акрилатів), полі(ві-
нілового спирту), полі(2-гідроксіетилметакри-
лату) та багато інших систем були запропоно-
вані як негативні фоторезисти. Більшість з них
одержані прищепленням фотоактивних груп до
полімерного ланцюга або хімічною модифікаці-
єю інших відомих fotocутливих полімерів. На-
впаки, синтез кополімерів, що мають відомий
склад, з фотоактивних мономерів і різних моно-
мерів промислового застосування є привабли-
вим та економічно вигідним шляхом отриман-
ня макромолекул з добре визначеною структу-
рою для практичного використання.

**I. Методи одержання fotocутливих цинна-
моїлвмісних полімерів.** Полівінілциннамат (I) був
першим синтетичним фотополімером:



Він зіграв видатну роль у виробництві фо-
торезистів з часу свого синтезу у 1951 р. [1]. Особ-

ливість синтезу цього полімеру та його анало-
гів полягає у введенні світлочутливих груп шля-
хом заміщення атомів водню у гідроксильних гру-
пах полівінілового спирту (ПВС) відповідними
хлорангідрідами коричної кислоти. Але таким
чином практично неможливо замінити 100 %
атомів водню [2]. Тим не менше описано методи
синтезу цілої низки світлочутливих естерів ПВС
— полівінілциннамату та його похідних — ціа-
но-, хлор-, арил-, карбокси, азидовмісних та по-
дібних світлочутливих полімерів; полівінілцин-
наміденацетату та естерів ПВС з іншими ненаси-
ченими кислотами [3].

У подальшому було розроблено методи син-
тезу циннамоїлвмісних полімерів як шляхом по-
ліконденсації та полімераналогічних перетво-
рень, так і гомо- або кополімеризацією відпові-
дних мономерів. Відома велика кількість різ-
номанітних методик, що дозволяють синтезува-
ти циннамоїлвмісні мономери майже будь-якої
складності.

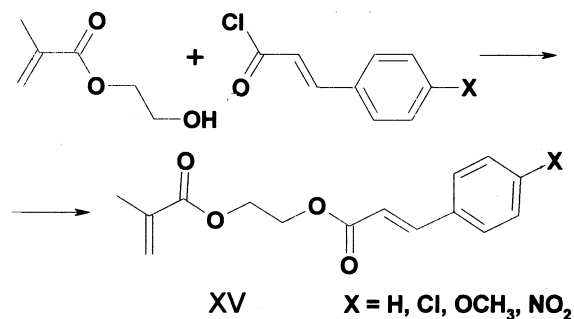
Мономери. Вініл-транс-циннамат (II, рис. 1)
— мономер, що мав би дати полівінілциннамат
із 100 % вмістом фотоактивних груп, був син-
тезований у 1960 році [4] класичним для синтезу
вінілових естерів методом трансвінілування ко-
ричної кислоти вінілацетатом. А у 1969 році син-
тезовано та проведено спроби полімеризації за
різними механізмами *n*-вінілфенілциннамату (III)
[5]. Такий мономер одержано з високим вихо-
дом (83 % мас.) конденсацією *n*-гідроксистиролу
та хлорангідриду коричної кислоти в піридині.

У 1982 році опубліковано роботу [6] з опи-
сом двостадійного синтезу циннамоїламінофе-
ніл(мет)акрилатів загальної формули (IV) послі-

Рис. 1. Мономери, використані для синтезу полімерів із циннамоїлвмісними бічними групами.

довним ацилюванням *n*-амінофенолу хлорангідрідами коричної та (мет)акрилової кислот. Циннамоїлвмісні похідні алкіл α -(гідроксиметил)акрилатів загальної формули (V) описані у роботі [7]. У реакцію із застосуванням міжфазного каталізу (phase transfer catalysis) вводилися α -(хлорометил)акрилат, трет-бутил- α -(бромометил)акрилат чи ізоборніл- α -(бромометил)акрилат та натрієва сіль коричної кислоти. Починаючи з 1991 року [8], у зв'язку з появою інтересу до полімерів з бічними мезогенними групами та вивчення їх взаємодії з рідкими кристалами (РК), активно синтезуються мономери (мет)акрилоїльного ряду будови типу VI з різною довжиною аліфатичного “спейсера” — різної кількості — CH_2 -ланок [9—19], розташованих між полімеризаційноздатною (мет)акрилоїльною та фотоакти-

вною циннамоїльною групами. В роботі [14] описано простий синтез вінілциннаматних мономерів (XV), що проводився шляхом взаємодії гідроксиетилакрилата із заміщеними циннамоїлхлоридами з електронодонорними або електроноакцепторними функціональними групами, такими, як хлор-, метокси-, нітрогрупи:



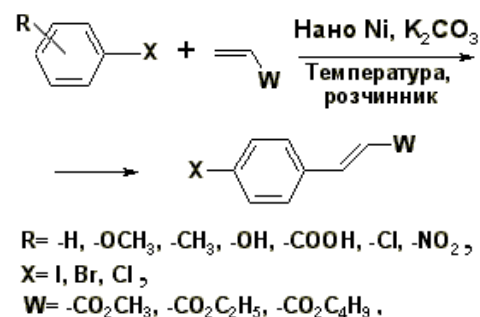
Ускладнення структури мезогенного фрагменту приводить відповідно і до значного ускладнення синтезу. Так, циннамоїлвмісні мономери з біс-толановим фрагментом одержували у 6 стадій [19].

В останнє десятиріччя дизайн нових циннамоїлвмісних мономерів визначався або потребою у синтезі водорозчинних циннамоїлвмісних мономерів [20, 21], або пошуком можливості введення інших функціональних груп, придатних для створення полімерного ланцюга [22—24]. (4-Вінілбензил)циннамат (VII) [20] синтезовано у три стадії, що включали 2 стадії синтезу 4-вінілбензилового спирту з 4-вінілбензилхлориду та подальшу конденсацію одержаного спирту з циннамоїлхлоридом, з метою одержання водорозчинних полімерів, здатних до фотозшивання. 4-Акрилоїлоксикоричну кислоту (6-піридиній-бромід-N-ил-ундецилової естер) (VIII) синтезували, виходячи з *n*-оксидбензальдегіду, у 6 стадій. Відповідний полімер дав можливість формувати ультратонкі фоточутливі поліелектролітні полімерні шари [21]. Мономери з ітаконімідними полімеризаційноздатними групами (IX), запропоновані у роботі [22], можна вводити в реакцію радикальної полімеризації, одержуючи фоточутливі полімерні шари із підвищеною термостабільністю. Мономери з оксетановими групами (X) можна перетворити на полімер, застосовуючи каталізatori катіонної полімеризації [23], а гомополіконденсацією сполуки XI можна синтезувати полімери з полі-ε-капролактоновим основним ланцюгом [24].

В окрему групу слід виділити сполуки XII—XIV, які використовуються як УФ-абсорбери або речовини з цікавими нелінійно-оптичними властивостями вже протягом тридцяти років. Полімеризаційноздатна вінільна або (мет)акрилоїльна група в їх структуру вводиться з метою фіксації цих речовин у полімерному середовищі. Японські вчені у роботі [25] етиловий естер 4-етил-α-ціано-β-фенілкоричної кислоти, одержаний взаємодією 4-етилбензофенону з етилціаноацетатом у присутності оцтової кислоти, дією N-бромсукциніміду переводять у 4-(1-брометильне) похідне, яке далі дегідробромують, одержуючи наступне 4-вінільне похідне (XII). Пізніше одержано також і метакрилоїльні аналоги [26, 27].

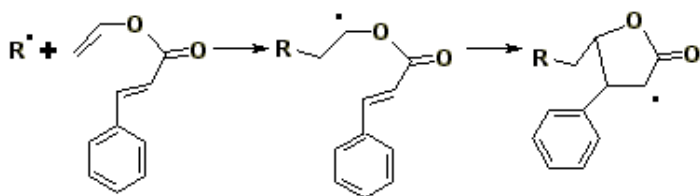
Через суттєве промислове значення цинна-

моїлвмісних полімерів, їх швидку індустріалізацію і комерціалізацію певного значення набуває пошук нових підходів щодо синтезу саме циннамоїльного фрагменту та вивчення можливостей зменшення вартості такого процесу. Широко застосовуваним методом синтезу похідних коричної кислоти є реакція вінілування ароматичних сполук, що має назву реакція Гека (Heck), яку проводять за участю комплексного, зазвичай, паладієвого, каталізатора [28]. Активно розробляються методи гетерогенного каталізу з використанням Ni [29, 30], Co [31, 32] та Cu [33, 34] каталізаторів. Останніми роками особлива увага приділяється заміні органічних розчинників водою або йонними рідинами та виключенню фосфінових лігандів з цього процесу [35—38]. Одним з напрямків, що активно розвивається, є проведення реакції Гека на наночастинках паладію [39] або нікелю [35]:



Нещодавно запропонований новий метод одержання естерів коричної кислоти безпосередньо виходячи з метоксильованих фенілпропенів одночасним їх алільним окисненням та естерифікацією [40].

Гомополімеризація. Одним з найбільш простих та широко застосовуваних методів синтезу полімерів є гомополімеризація, яка дозволяє одержувати високомолекулярні сполуки з максимальним вмістом функціональних, наприклад фоточутливих, груп. Свого часу спроба провести радикальну гомополімеризацію вініл-*транс*-циннамату (II) [4] привела до одержання полімеру, що суттєво відрізнявся від полівінілциннамату (ПВЦ), синтезованого через естерифікацію ПВС циннамоїлхлоридом. Методом ІЧ-спектроскопії в роботі було доведено, що одержаний полімер містить γ-лактонові кільця, які утворилися в результаті циклополімеризації вініл-*транс*-циннамату:



У роботі [41] було детально досліджено циклополімеризацію вініл-транс-циннамату у бензолі та діоксані (температура 70 °С, ініціатор АІБН) і запропоновано механізм процесу. Визначивши ступінь залишкової ненасиченості в одержуваних полімерах, автори оцінили співвідношення констант швидкості циклізації та швидкості росту вінільної полімеризації як 13. Ступінь циклізації в одержаному ПВЦ перевищувала ступінь циклізації в полімері, отриманому циклополімеризацією акрилового ангідриду при однакових значеннях концентрацій мономерів. Знайдено, що при малих концентраціях мономеру (0.26—2.94 моль/л) полімеризація має перший порядок щодо концентрації мономеру та 0.5 щодо концентрації ініціатора. При збільшенні концентрації мономеру до 3 моль/л та вище реакція проходить зі швидкістю, що не залежить від концентрації мономеру та має перший порядок відносно ініціатора. Молекулярна маса одержуваних полімерів швидко збільшується із зростанням ступеня конверсії; при полімеризації у бензолі ($t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{M}]=1.97\text{ моль/л}$, $[\text{АІБН}]=1.88\cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$) була досягнута максимальна маса 342000 при ступені конверсії 22 %, після чого спостерігалось гелеутворення. Таким чином, радикальною полімеризацією вініл-транс-циннамату не вдається синтезувати цікавий з практичної точки зору фотополімер ПВЦ. За механізмом циклополімеризації реагують також аліл- α -метилциннамат [42] та циннамільметакрилат [43].

Лінійний фотополімер з бічними циннамоїльними фрагментами вдалося синтезувати у 1969 році [5] катіонною полімеризацією мономера III в метиленхлориді під дією етерату трифтористого бору. Полімеризація відбувається лише за участі вінільного подвійного зв'язку, максимальна досягнута конверсія мономеру становила 97 % мас. Радикальна полімеризація *n*-вінілфенілциннамату в тетрагідрофурані (33.3 % мас.) у присутності АІБН приводить до утворення розчинного полімерного продукту лише

при ступенях конверсії, нижчих за 40 % мас., при більших ступенях конверсії утворюється нерозчинний зшитий полімер. В американському патенті [44] описано синтез і властивості полімерів на основі естерів коричної кислоти. Полімери одержують іонною або радикальною полімеризацією відповідних мономерів, наприклад циннамоїлоксиметилстиролу.

Циннамоїламінофеніл(мет)акрилати загальної формули (IV) радикально полімеризуються з меншою швидкістю [6], ніж ди(мет)акрильні похідні ізомерних амінофенолів, хоча й дають розчинні полімери з бічними циннамоїльними фрагментами. Обрив ланцюга відбувається при низьких конверсіях, що автори пояснюють здатністю циннамоїльного подвійного зв'язку бути "пасткою" для вільних радикалів. До цього висновку приводить порівняння інфрачервоних спектрів мономеру і полімеру, а також дані, одержані у роботах [45, 46].

Радикальну полімеризацію мономерів V проводили в масі та в розчині при температурі 70—80 °С, використовуючи як ініціатор АІБН [7]. При цьому відбувалася циклополімеризація, яка приводила до утворення розчинних циклополімерів з невеликими молекулярними масами: для етилового естеру $M_n=13650$ та $M_w=36540$; для етилового естеру $M_n=47700$ та $M_w=86900$; для *трет*-бутилового естеру і $M_n=3500$ та $M_w=4650$ для ізоборнілового естеру. Здатність до полімеризації у зазначених мономерів зменшується із збільшенням об'єму замісника в естерному фрагменті. Спектрально розрахований вміст циклічних угруповань у полімерах коливається від 30 до 93 % мас. та залежить від концентрації мономеру у полімеризаційному розчині. У статті [47] описано синтез полі-2-вінілоксіетилциннаматів, які містять замісники H, *ізо*-Pr, OMe, CN, NO₂ у пара-положенні бензольного ядра циннамоїльної групи.

У 90-х роках ХХ сторіччя сполуки (мет)акрилоїльного ряду [8—19] (VI) з різною довжиною аліфатичного "спейсера" стали найкращими мономерами, що давали можливість синтезувати циннамоїлвмісні полімери радикальною полімеризацією. М.Дж. Віткомб (M.J. Whitcombe) із співробітниками опублікував у 1991—1992 рр. систематичні роботи, де описано радикальний синтез полімерів з циннамоїлвмісними мезоген-

ними бічними групами з довжиною “спейсера” у 2—6 [8] та 6—13 [9] метиленових ланок. Полімери із довгими “спейсерами” одержано з доволі вузьким ступенем полідисперсності (1.2—1.7) та діапазоном молекулярних мас $M_n = 47000$ —460000 та $M_w = 68000$ —1930000. Мономери із кількістю метиленових ланок більше 6, але які мають об’ємний мезогенний фрагмент, такий, як циннамоїлоксифенільна група, полімеризуються повільно [10]. Одержано полімери відносно низької молекулярної маси та з великим ступенем полідисперсності ($M_n = 22000$ —65000, $M_w/M_n = 2.2$ —3.1). Радикальною полімеризацією метил-(*E*)-2-(метакрилоїлокси)-, метил(*E*)-3-(метакрилоїлокси)- та метил(*E*)-4-(метакрилоїлокси)-4-метоксициннаматів у розчині бензолу одержано полімери з $M_w = 51000$ —59000, $M_w/M_n = 3.2$ —3.3 [18]. У статті [48] представлено фотореакційні полімери, що містять бічні хлороциннамоїльні групи, безпосередньо зв’язані з основним полімерним ланцюгом. Гомополімер було синтезовано радикальною полімеризацією акрилового мономеру 4-акрилоїлоксифеніл-3'-хлорстиролкетону у розчині метилетилкетону. Полімер мав невелику молекулярну масу $M_n = 22900$, $M_w = 37800$ та ступінь полідисперсності 1.65.

4-(Вінілбензил)циннамат VII [20] виявився вкрай реактивним навіть у відсутності ініціаторів, що приводило до його швидкої полімеризації при зберіганні при кімнатній температурі. Мономер VIII легко полімеризується у хлороформі при 65 °С у присутності АІБН [21], утворюючи водорозчинний полімер. Полімеризація N-[4-(циннамоїлоксигексоксикарбоніл)феніл]ітаконіміду [22] за 48 год у розчині ДМФА (65 °С, АІБН) проходить із конверсією мономеру 40 % мас.

Полімеризацію сполук XII—XIV [25—27] легко здійснити за радикальним механізмом у розчині. 4-Вініл- α -ціано- β -фенілциннамат XII полімеризували в присутності АІБН у бензолі при 60 °С [25], одержуючи через 5 днів гомополімер з виходом 43 % мас. Гомополімеризація мономеру XIII у хлороформі при 65 °С у присутності АІБН протягом 8 год приводить до конверсії мономеру 92 % мас. та утворення доволі низькомолекулярного продукту ($M_n = 6200$, $M_w = 9600$), добре розчинного у бутаноні, тетрагідрофурані, хлористому метилені, хлороформі, бензолі, толуолі, діоксані та диметилформаміді [26]. Мономер XIV, цікавий своїми нелінійно-оптичними

властивостями, гомолімеризується у присутності АІБН у бензолі, хлорбензолі та диметилформаміді [27]. Авторами роботи [49] досліджено полімеризацію *n*-(ω -гідроксіалкіл)тіо- α -ціаноциннаматів (де алкіл — $(CH_2)_2$, $(CH_2)_6$, транс- і цис-транс- $CH_2C_6H_{10}CH_2$) під дією $Bu_3SnOCOMe$ при підвищеній температурі з виходом полімерів до 97—100 % мас.

Катіонну полімеризацію 4-{3-метил-3-[(6-бромогексокси)метил]-оксетан}-4'-(6-циннамоїлгексилокси)біфенілу X проводили при 50 °С у присутності етерату трифтористого бору у сухому ДМФА [23]. Після 24 год реакції конверсія мономеру становила 80 % мас., одержаний полімер мав доволі вузький молекулярно-масовий розподіл при ступені полімеризації 1.17 та $M_n = 22140$, $M_w = 259800$.

Кополімеризація використовується для створення полімерних матеріалів з характеристиками, яких можна досягти лише поєднанням властивостей різних мономерів та у випадках, коли мономер не гомополімеризується, або утворювані гомополімерні продукти не відповідають конкретним технологічним вимогам.

У літературі наявна велика кількість робіт, присвячених радикальній кополімеризації циннамоїлвмісних мономерів, які зазвичай мають вінільну або (мет)акрилоїлну полімеризаційноздатну групу. У вісімдесятих роках минулого сторіччя проведено кополімеризацію вінілциннамату (ВЦ) з вінілацетатом (ВА) у бензолі при 60 °С, з використанням в якості ініціатора пероксиду бензоїлу. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено зміни на різних стадіях реакції, показано, що відбувається кополімеризація та циклокополімеризація ВЦ. Знайдено константи кополімеризації мономерів: $r_{ВЦ} = 1.401 \pm 0.21$, $r_{ВА} = 0.043 \pm 0.006$ [50]. Більш достовірними виглядають дані ранньої роботи [41]. Авторами зроблено висновки про утворення псевдоциклічного бензильного радикалу перед приєднанням до другого мономеру.

Розраховано константи кополімеризації r_1 , r_2 та r_3 (r_3 — співвідношення констант швидкостей приєднання мономерів M_1 та M_2 до циклізованого радикалу) для пар мономерів вінілциннамат (ВЦ) (M_1) — вінілацетат (ВА) ($r_3 = 1.2 \pm 0.1$ та $r_2 = 0.04$); ВЦ (M_1) — вінілпіролідон ($r_3 = 1.15$ —1.30 та $r_1 = 0.01$); ВЦ (M_1) — метакрилонітріл ($r_3 = 0.15$ та $r_2 = 4$); ВЦ (M_1) — стирол ($r_1 =$

$=0.25 \pm 0.1$ та $r_2=1.25 \pm 0.1$) [41]. Константи кополімеризації розраховано для пар мономерів 4-циннамоїламінофенілметакрилат (M_1) та стирол (M_2): $r_1=0.62$, $r_2=0.31$, $1/r_1=1.61$ [6]. (4-(Вінілбензил)циннамат VII, що швидко полімеризується при зберіганні за кімнатної температури, вдається контролювано кополімеризувати в ізопропанолі з хлоридом 4-(вінілбензил)триетиламмонію, одержуючи водорозчинні кополімери [20]. В американському патенті описано синтез і властивості полімерів, що одержували кополімеризацією відповідних мономерів, наприклад циннамоїлоксиметилстиролу зі стиролом, хлорметил-, оксиметил-, α -метилстиролом, акриловою кислотою та її естерами, акриламідом, метакриловою кислотою та її естерами, метакриламідом, малеїновим ангідридом, вінілацетатом тощо [44]. Радикальною кополімеризацією акрилового мономеру 4-акрилоїлоксибеніл-3'-хлоростирилкетону з гліцидилметакрилатом синтезовано нові фотореакційні кополімери, що містять бокові хлороциннамоїльні групи [48].

Опубліковано велику кількість робіт, присвячених дослідженню кополімерів з бічними рідкокристалічними групами, здатними до фотозшивання. Описано радикальну кополімеризацію 6-(4'-циннамоїлбіфенілокси)гексилметакрилату з метилметакрилатом [51]; фотореактивний мономер 6-[(4'-(2''-циннамоїлетокси)біфеніл-4-ил)окси]гексилметакрилат з фотонеактивним 6-((4'-ціанобіфеніл-4-ил)окси)гексил метакрилатом [52]. Кополімери з M_w від 93000 до 160000 та температурою склування від 42 до 47 °C [52], що містили більше як 36 % мас. ланок із ціанобіфенільними мезогенними групами, виявили здатність до утворення смектичної мезофази. Кополімери фотоактивного мономеру 6-[(4'-(2''-циннамоїлетокси)біфеніл-4-ил)окси]гексилметакрилату з іншим, фотонеактивним, мономером 6-((4'-метоксибіфеніл-4-ил)окси)гексилметакрилатом [53] або 6-(4'-ціанобіфеніл-4-илокси)гексилметакрилатом [54] утворювали смектичну або нематичну мезофази. Типи мезофази визначалися складом кополімерів. У роботі [55] описано одержання кополімерів мезогенного мономеру 4-ціанофеніл-4'-(6-метакрилоїлоксигексилокси)бензоату і немезогенного фотоактивного 2-метакрилоїлоксиетил- β -(1-нафтил)пропеноату (2, 10 і 40 %) також за допомогою вільнорадикальної

кополімеризації. Відповідні поліакрилати приготували методом, який включає синтез кополімеру із мезогенного мономеру 4-ціанофеніл-4-(6-акрилоїлоксигексилокси)бензоату і 2-гідроксиетилакрилату (2, 5, 10 і 20 %) з обробкою одержаних кополімерів β -(1-нафтил)пропеноїлхлоридом, а також циннамоїлхлоридом і β -(9-антримил)-пропеноїлхлоридом. Цією ж групою авторів одержано серії кополімерів (мет)акрилових естерів 4-ціанофеніл-(4-(ω -гідроксіалкокси)циннаматів із "спейсером" довжиною у 2—6 метиленових груп з мезогенними (мет)акриловими естерами 4-ціанофеніл-(4-(ω -гідроксіалкокси)бензоатами із "спейсером" у 6 метиленових ланок [8] та (мет)акрилових естерів 4-ціанофеніл-(4-(ω -гідроксіалкокси)циннаматів із "спейсером" довжиною у 6—12 метиленових групи з мезогенними (мет)акриловими естерами 4-ціанофеніл-(4-(ω -гідроксіалкокси)бензоатами або ММА [9]. Змінюючи склад кополімерів, авторам вдалося регулювати температуру переходу у мезофазу одержуваних фотоактивних полімерів. Введення ж у кополімер ланок з бічними азозмісними мезогенними фрагментами дозволяє підвищити фоточутливість одержуваних кополімерів [56]; а ланок N-фенілмалеїміду [57, 58] — покращити їх термічні характеристики.

Японськими науковцями отримано кополімери 4-вінільного похідного 4-етил- α -ціано- β -фенілциннамової кислоти зі стиролом і метилметакрилатом [25]. Кополімеризація мономеру XIII (M_1) з метилметакрилатом (M_2) у хлороформі при 65 °C у присутності АІБН (60—92 % мас. конверсії мономерів) з утворенням кополімерів з $M_n=5400$ —7500, $M_w=10300$ —17900, добре розчинних у бутаноні, тетрагідрофурані, хлористому метилені, хлороформі, бензолі, толуолі, діоксані та диметилформаміді [26]. Ступінь полідисперсності знаходиться у межах 1.8—2.4, що, на думку авторів, вказує на обрив ланцюга шляхом диспропорціонування. Розраховано константи кополімеризації, причому $r_1 < r_2$ і $r_1 \cdot r_2 = 2.2$, що вказує на значно меншу активність сполуки у порівнянні з метилметакрилатом. Кополімеризація метил- n -{[(метакрилоїлокси)етил]гіо}- α -ціаноциннамату з метилметакрилатом дає полімери, які набухають навіть при вмісті метил- n -{[(метакрилоїлокси)етил]гіо}- α -ціаноциннамату у мономерній суміші <5 % мол., в той час як у розчині

бензолу при 60 °С утворюються оптично прозорі кополімери, що легко розчиняються в ТГФ і дихлорметані. Усі гомополімери мають сильно розгалужену структуру і дають крихкі плівки. А кополімери метил-*n*-{[(метакрилоїлоксі)етил]гіо}- α -ціаноциннамату з *n*{[(акрилоїл-окси)гіо]-бензилден}малоннітрилом дають плівки з хорошими механічними властивостями [27].

Відомостей про одержання кополімерів з бічними циннамоїльними групами за йонним механізмом у науковій літературі зустрічається набагато менше. У середині вісімдесятих японськими науковцями було запропоновано синтез кополімеру 2-циннамоїлоксіетилвінілового ефіру з 2-(4-нітрофенілоксі)етилвініловим та 2-(4-нітро-1-нафтокси)етилвініловим етерами катіонною кополімеризацією [59]. Приблизно у той самий час досліджено та описано [60] “живу” катіонну кополімеризацію 2-вінілоксіетилметакрилату і циннамату під дією суміші $\text{HI} + \text{I}_2$ у толуолі при температурах від -40 до -15 °С. Кополімеризація 2-вінілоксіетилметакрилату і циннамату відбувається за механізмом “живих” ланцюгів: молекулярна маса полі-2-вінілоксіетилметакрилату і циннамату зростає лінійно з конверсією і зворотно пропорційна концентрації; додавання нової порції мономеру призводить до збільшення молекулярної маси. Ширина молекулярно-масового розподілу полі-2-вінілоксіетилметакрилату і циннамату складає 1.1—1.15, в той час як ступінь полідисперсності полі-2-вінілоксіетилметакрилату, одержаного під дією етерату трифтористого бору, складає 2.5. Дані ЯМР-спектроскопії показали, що полімеризація 2-вінілоксіетилметакрилату і циннамату відбувається лише по оксивінільній групі.

Іноді для одержання полімеру з певними властивостями застосовують потрійну кополімеризацію. У [61] описано синтез триблокової кополімеру ізопрен(2-циннамоїлетилметакрилат)*трет*-бутилакрилат, який складається із блоків ізопрену (370 ланок кожний), блоків 2-циннамоїлетилметакрилату (420 ланок) і *трет*-бутилакрилату (550 ланок). У статті [62] розглянуто потрійну кополімеризацію акрилонітрилу, стиролу і наступних естерів α -ціаноциннамової кислоти: метилового, етилового, *n*-бутилового, *n*-гексилового, циклогексилового, бензилового і 2-етилгексилового. Кополімеризацію проводили при 70

°С, використовуючи як ініціатор пероксид бензоїлу. Були побудовані трикутні діаграми залежності складу кополімерів. В усіх випадках існує азеотропна лінія. Між нею і вершиною трикутника, яка відповідає за 100 % вмісту стиролу, концентрація стиролу у кополімері менша, ніж у вихідній мономерній суміші. Для жодного із кополімерів точку потрійного азеотропу не виявлено. Визначено значення відношення констант швидкостей елементарних реакцій зростання ланцюга K_{31}/K_{32} , яке змінюється у межах 0.31—0.47. Виявлено лінійну залежність $T_{\text{скл}}$ від мольної долі естеру в кополімері при постійній мольній долі стиролу. Болгарські науковці досліджували потрійну кополімеризацію акрилонітрилу з вінілацетатом та коричною кислотою у водному розчині та у розчині метанолу. Одержані кополімери є статистичними і складаються з довгих послідовностей акрилонітрилу і коротких ділянок вінілацетату та коричневої кислоти. Також виведено рівняння складу і показано, що коричнева кислота не гомополімеризується, але входить до складу кополімеру [63].

Потрійною радикальною кополімеризацією із метилметакрилатом одержано кополімер, що містить здатну до фотозшивання бічну 4-(4-метоксициннамоїлокси)біфенільну та фотосенсибілізуючу 4-нітробіфенільну групу. В залежності від співвідношення комономерів одержано полімери, в яких фазовий перехід з кристалічного або аморфного стану у нематичний РК-стан відбувається при температурі від 284 до 301 °С [64]. Корейськими науковцями [65] описано кополімер, синтезований радикальною кополімеризацією трьох комономерів: *N*-фенілмалеїміду, *n*-ізопропенілфенолу, 4-[*N*-етил-*N*-(2-гідроксіетил)-аміно]-4'-нітроазобензену, який у подальшому піддавався полімераналогічному перетворенню дією циннамоїлхлориду.

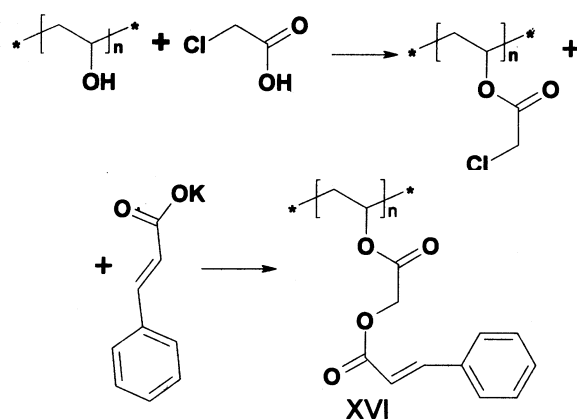
Поліконденсація та полімераналогічне перетворення. Синтез полімерів, які містять циннаматні групи в основному ланцюзі, проводять шляхом поліконденсації біфункціональних похідних коричневої кислоти. Так, описано метод одержання поліконденсаційного циннамоїлвмісного полімеру, виходячи з біфункціональних похідних коричневої кислоти та діамінів або діолів [66, 67]. Досліджено і описано синтез та властивості полімерів на основі 4-гідроксифеніл-4-гід-

роксициннамату [68], флуоровмісних поліестерів на основі 1,4-фенілендіакрилової кислоти [69—71]. Поліконденсація може бути використана також і для синтезу полімерів із циннамоїльними фрагментами у бічних ланках. Нещодавно описано синтез таких поліамідів з 3,5-діамінобензил(2*E*)-3-фенілакрилату [72] та полімідів [73].

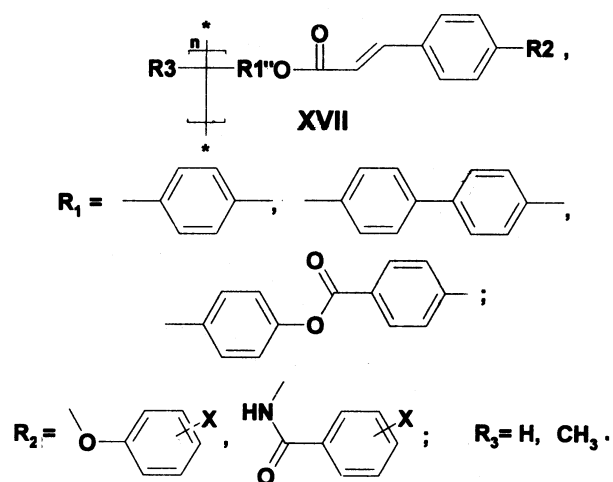
У середині вісімдесятих років єгипетські науковці досліджували кінетику поліестерифікації ангідриду циннамоїлбурштинової кислоти з етиленгліколем в інтервалі температур 130—170 °С в атмосфері CO₂. Реакція має другий порядок як у присутності каталізатора (*n*-толуолсульфокислота), так і за його відсутності. Процес, який не каталізується, протікає повільніше, ніж каталітичний, і з меншою енергією активації. Поліестери з більшою молекулярною масою одержані з використанням каталізатора. Структуру поліетиленглікольциннамоїлсукцината встановили методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії [74]. У 1985 році на семінарі у Будапешті було розглянуто можливість одержання поліенаміноєфірів за механізмом вінілогічного нуклеофільного заміщення (взаємодія біс-β-кетоефірів з діамінами) на прикладі дослідження методом гель-хроматографії кінетики модельної реакції *n*-гексиламіну з етил-β-метоксициннаматом. Реакція має 2-й порядок, $k = 1.37 \cdot 10^{-6}$ моль⁻¹·с⁻¹ [75].

Реакції полімераналогічного перетворення надають, тим не менше, більше можливостей для вільного дизайну структури полімерів із заданими властивостями та бічними циннамоїльними групами. Першим вдалим синтезом у такий спосіб стало одержання полівінілциннамату полімераналогічним перетворенням ПВС [1]. Через легкість синтезу та комерційну доступність останнього ПВС як вихідний полімер активно застосовувався впродовж кількох десятиріч. Описано синтез шляхом хімічної модифікації ПВС багатофункціональними похідними коричної кислоти [76]. Запатентовано метод синтезу поліестерів на основі полівінілового спирту та коричної кислоти, які використовуються у виробництві рідкої світлочутливої емульсії при одержанні негативів для друкарських схем з хорошою світлочутливістю та адгезією до підложки. Полімер одержують із ПВС з константою Фікентчера 40—70 та естерним числом 125—135 при температурі -7—+2 °С ацилюванням його хлор-

ангідридом коричної кислоти у водно-органічному середовищі, що містить метилетилкетон з наступним осадженням продукту бензином марки “для екстракції” з органічної фази, промивкою і сушкою. Одержані поліестери добре розчиняються у сумішах хлорбензол—циклогексанон [77]. Японськими науковцями шляхом естерифікації ПВС хлороцтовою кислотою з наступною взаємодією продукту з калієвою сіллю коричної кислоти було одержано полівінілциннамоїлацетат (XVI) [78]:



В американському патенті [79] описано синтез фотоорієнтуючих полімерних матеріалів з полігідроксистирольним основним ланцюгом та циннамоїльними бічними групами, з загальною формулою (XVII):



Сполуки одержано шляхом взаємодії полігідроксистиролу з похідними коричної кислоти. Описано метод одержання полімерів кватернізацією бромалкілмісткими естерами цинна-

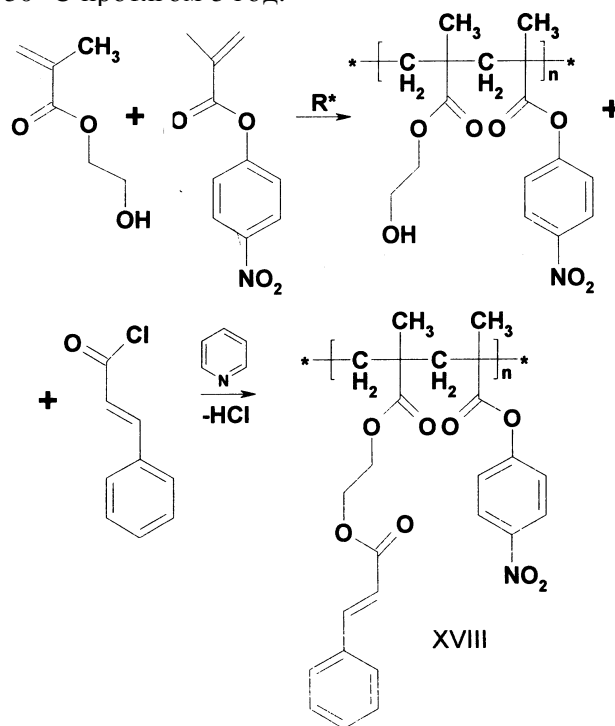
міліденоцтової, ціаноцинамліденоцтової і коричної кислот, полі-4-вінілпіридину, кополімеру вінілпіридину з метилметакрилатом і полі-4-вінілпіридину зі стиролом [80].

У той же час в Японії фоточутливі полімери синтезували взаємодією 4-нітрофеніл або 4-нітро-1-нафтилциннамату з епоксидними групами кополімеру метилметакрилату та гліцидилметакрилату в *N*-метилпіролідоні, діоксані, сульфолані під дією галогенідів четвертинного амонію при 90—130 °С. Ступінь приєднання 4-нітрофеніл та 4-нітро-1-нафтилциннамату до епоксидних груп кополімеру метилметакрилату та гліцидилметакрилату в присутності каталізатора зростає при підвищенні температури і сягає 95 та 85 % відповідно; молекулярна маса кополімеру метилметакрилату з гліцидилметакрилатом практично не змінюється. За відсутності каталізаторів ступінь приєднання 4-нітрофеніл та 4-нітро-1-нафтилциннамату до епоксидних груп кополімеру метилметакрилату з гліцидилметакрилатом не перевищує 30 %, причому утворюються нерозчинні продукти, появу яких автори пояснюють полімеризацією за епоксидними групами [81].

Пізніше знайдено метод синтезу фотополімерів з бічними циннамоїльними, бензильними і четвертинноамонієвими групами, фотореактивність і відносна фоточутливість яких підвищені через зміну конформації за рахунок електростатичного відштовхування четвертинно-амонієвих груп. Циннамоїльні, бензильні і четвертинноамонієві групи вводили в полімер шляхом послідовної взаємодії бічних груп полі-(*n*-хлорметилстиролу) відповідно з циннаматом калію протягом 24 год при 60 °С у присутності тетрабутиламонійброміду в ДМФА (концентрація тетрабутиламонійброміду — 50 % від концентрації циннамату калію), потім з бензоатом калію [82]. Процес одержання фоточутливих смол запатентовано в США [83]. Фоточутливі полімери, які містять залишки коричної кислоти, одержують взаємодією поліаліламіну або його солі з коричнею кислотою, її галогенангідрідами, коричним альдегідом або гліцидилциннаматом. Продукти охарактеризовано методами ЯМР-, УФ- та ІЧ-спектроскопії. Аморфний поліепіхлоргідрин естерифікували тетраметилалюміній-циннаматом, ступінь перетворення визначали методами ¹H ЯМР- та ІЧ-спектроскопії [84].

Описано також синтез циннаматних похідних тіоксантону та полімеру з бічними *n*-(2-бензоїлвініл)-циннамоїлоксигрупами [85, 86].

Полімераналогічним перетворенням можна піддавати також кополімери, що мають реакційноздатні функціональні групи. Описано фоточутливі полімери, що синтезували конденсацією гліцидилциннамату зі стиромалем [87]. Японськими науковцями у статті [88] наведено синтез в одній колбі самосенсибілізованого фотополімеру і його фотохімічні властивості. Фоточутливі в УФ-області негативні полімерні резистивні матеріали (XVIII) одержували радикальною кополімеризацією 2-гідроксіетилметакрилату і сенсibiliзуючих мономерів 4-нітрофенілметакрилату або 4-нітро-1-нафтилметакрилату в ДМФА з ініціатором азодіізобутиронітрилом, з наступною реакцією поліконденсації кополімеру з хлорангідридом коричної кислоти, використовуючи піридин як акцептор HCl. Весь синтез здійснювали в одній реакційній колбі. Кополімеризацію проводили при 60 °С, а поліконденсацію — при 50 °С протягом 5 год.



Крім розглянутих методів, у роботі [89] описано стереоселективний синтез фотохімічним методом із застосуванням матричного ефекту. На основі стиролу, дивінілбензолу і ненасичених ефі-

рів стереоізомерів димеру *транс*-коричної кислоти — α -труксинової, β -труксинової і δ -труксинової кислот — одержано зшиті кополімери, після кислотного гідролізу яких у матрицях відповідних кополімерів α , β і δ залишаються порожнини, геометрія яких відповідає молекулам α -, β - і δ -труксинової кислоти. Дві бензильні OH-групи, які утворилися у кожній порожнині, естерифікували дією хлорангідриду *транс*-циннамової кислоти, після чого піддавали УФ-опроміненню, що приводило до фотодимеризації приєднаних груп *транс*-коричної кислоти. Наступним гідролізом показано наявність матричного ефекту при фотодимеризації, оскільки на основі α -кополімеру утворюється α -труксинова кислота з виходом 100 %, а на основі β - і δ -кополімерів — 47 % α -труксинової і 53 % β - або δ -труксинової кислоти відповідно.

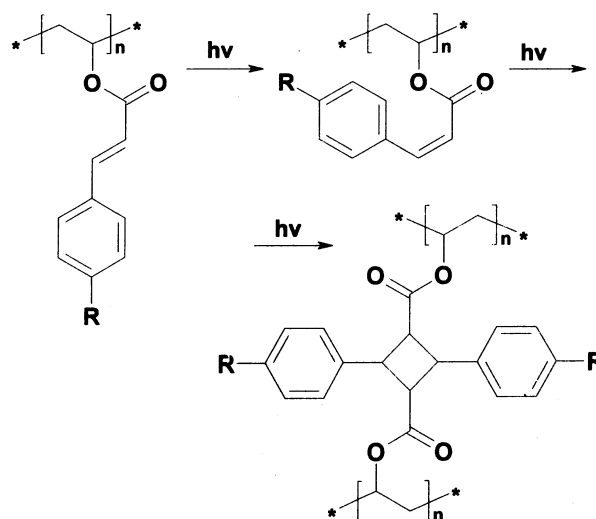
Перспективними з точки зору можливості використання як фотоорієнтуючих шарів є циннамоїлвмісні фотополімери з целюлозним основним ланцюгом [90, 91], одержані взаємодією із відповідними хлорангідрідами похідних коричної кислоти у піридині.

Останнім часом найбільше уваги приділялося введенню циннамоїльних фрагментів як кінцевих груп, здатних до фотозшивання. В роботах корейських науковців описаний синтез імідного [92] та епоксидного [93] полімерів, в які шляхом конденсації кінцевих аміно- або епоксигруп з циннамоїлхлоридом чи коричною кислотою введено фотоактивний фрагмент. Вдалося одержати полімерні матеріали, що мають високі значення температур склування у поєднанні з гарною фотоорієнтуючою здатністю щодо рідких кристалів (РК). Циннамоїлвмісні дендримери [94] одержували функціоналізацією кінцевих аміногруп полі(пропіленімін)дендримеру (PPI) 4-метоксициннаватними або 4-(N,N-диметиламіно)циннаватними фрагментами та/або ціанобіфенільними групами, введеними у різних співвідношеннях. Авторам вдалося досягти повної функціоналізації PPI-дендримерів.

II. Фотофізичні та фотохімічні властивості.

Циннамати є цікавими фотоактивними фрагментами, оскільки під дією УФ-опромінення в сполуках такого типу можуть відбуватися не тільки процеси *транс-цис*-ізомеризації [95—97], але й [2+2]-циклоприєднання, що приводить до фотозшивання циннамоїлвмісних полімер-

них матеріалів:



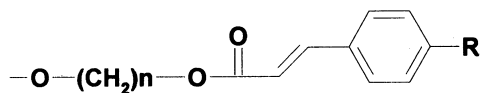
У 50–80-х роках минулого сторіччя було докладно вивчено фотофізичні та фотохімічні властивості речовин з циннаватними фрагментами та опубліковані дані великої кількості досліджень, присвячених фотохімії циннамоїлвмісних полімерів і модельних сполук [98]. На початку вісімдесятих було досліджено фотоперетворення полі-*транс*-вінілциннамату і *транс*-триметилен-біс-циннамату в CH_2Cl_2 або твердій матриці ПММА методом імпульсного лазерного фотолізу ($\lambda_{\text{збудж}}=265$ нм, тривалість імпульсу 20 нс). Показано, що для полі-*транс*-вінілциннамату *транс-цис*-фотоізомеризація і фотоциклоприєднання відбуваються із синглетного збудженого стану з константою швидкості $>3.5 \cdot 10^7$ с⁻¹, причому в твердій матриці ізомеризація пригнічується. Зареєстровано також T–T-поглинання полі-*транс*-вінілциннамату (при 300—400 нм). Поведінка *транс*-триметилен-біс-циннамату схожа на поведінку полі-*транс*-вінілциннамату і в рідких, і в твердих розчинах [99].

1991 року було опубліковано результати досліджень будови і фотоізомеризації ряду похідних *E*- і *Z*-ізомерів амідів коричної кислоти і їх комплексів з BF_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH методами ЯМР, електронної та ІЧ-спектроскопії. Методом Хартрі–Фока розраховано геометричну та електронну структуру *E*- і *Z*-ізомерів. *Z*-ізомер існує в непланарній *s-транс*, *E*-ізомер — у пласкій енольного типу *s-цис*-конформації. Припущено, що в залежності від розчинника і будови ВЗМО мо-

жуть існувати або π - або π_N -орбіталі, локалізовані на стирольному і амідному фрагментах відповідно. Збудження $\pi_s\pi^*$ -стану приводить, а $\pi_N\pi^*$ — не приводить до фотоізомеризації. N-алкілювання підвищує, а комплексоутворення з BF_3 зменшує енергію π_N -орбіталі відносно π_s -орбіталі, що викликає зменшення і збільшення квантового виходу фотоізомеризації відповідно [100].

Опубліковано велику кількість робіт щодо реакцій [2+2]-циклоприсєднання у циннамоїлвмісних полімерах різного типу і описано дослідження фотохімічного зшивання полівінілциннамату та його суміші з полі-4-вінілфенолом [101]; вивчено швидкість фотодимеризації полімеру з бічними циннамоїльними, бензильними і четвертинно-амонієвими групами та показано, що вона зростає зі збільшенням вмісту у ньому четвертинно-амонієвих груп [82]; фотозшивання полі-2-вінілоксиетилциннаматів [102] та великої групи нових полімерів з циннаматними групами в основному ланцюзі [103]; фоточутливість і швидкість фотозшивки полівініл- α -ціаногциннамату і полівініл- α -ціаногциннамоксиацетату [104]; деякі аспекти реакційної здатності полісилоксанів, що містять бічні циннамоїльні або α -ціано- β -стирилакрильні естерні групи [105]; епоксидних полімерів з циннамоїльними групами [106, 107]; властивості фоточутливих каучуків різних типів — циклізованих полідієнів з бічними циннамоїльними групами, поліпентенамерів з різним віддаленням циннамоїльних груп від основних ланцюгів за рахунок введення поліметиленових містків, поліізопренів, що включають сусідні циннамоїльні і карбоксильні групи, *цис*-1,4-полібутадієнів з пара-заміщеними циннамоїльними групами [108].

У роботі [109] досліджували вплив кількості CH_2 -груп (n) та типу ароматичного ядра у полімерах, які містять 76—79 % бічних груп:



на ефективність фотоіндукованого внутрішньомолекулярного зшивання ланцюгів за рахунок цих груп. На прикладі сполуки із замісником CN показано, що при опроміненні його плівки світлом з $\lambda=290$ нм спостерігається змен-

шення смуги поглинання при 282 нм до нуля і з'являється та зростає інтенсивність смуги поглинання при 238 нм. Наступне опромінення плівки світлом з $\lambda=240$ нм приводить до відновлення смуги поглинання при 282 нм. Це обумовлено протіканням реакції димеризації бічних циннаматних груп при опроміненні світлом з $\lambda=290$ нм і подальшому розпаді циклобутанових структур, які утворюються при опроміненні УФ-світлом з $\lambda=240$ нм. При однакових умовах опромінення фоточутливість полі-2-вінілоксиетилциннаматів змінюється в ряду $\text{OMe} > \text{H} > \text{CN} > \text{ізо-Pr} > \text{NO}_2$. Отримані результати було інтерпретовано із залученням ідеї утворення донорно-акцепторних комплексів між бічними фрагментами ланцюга, а також їх рухливості.

Японськими вченими проведено теоретичний розгляд процесу фотодимеризації під впливом УФ-опромінення в полідієнових еластомерах, які містять фоточутливі бічні циннамоїльні групи, прищеплені в процесі взаємодії полідієнових еластомерів з хлорангідридом коричної кислоти. Показано, що процес фотодимеризації в таких еластомерах визначається концентрацією циннамоїльних груп, інтенсивністю УФ-опромінення, температурою опромінення і температурою склування $T_{\text{скл}}$ прищепленого і вихідного еластомерів [110].

Описано поведінку ПВС (ступінь гідролізу 88 %), який містить циннамоїльні групи, у водному розчині при різних температурах [111]. В області температур 10—50 °C відбуваються різкі конформаційні зміни, при цьому мінімальні молекулярні розміри спостерігали при 18—20 °C. У ході фотолізу відбувається [2+2]-циклоприсєднання з найбільшою ефективністю при 10 і 50 °C, яке супроводжується розширенням клубка. Процес іде внутрішньомолекулярно, описується кінетичним рівнянням першого порядку і обумовлюється асоціацією циннамоїльних груп. Міжмолекулярне зшивання переважно іде при 20 °C.

Зміну механічних властивостей полівінілциннаматів [112], обумовлену модифікацією молекулярної структури полімеру при фотозшиванні, досліджували вимірюванням модуля релаксації. Із збільшенням долі гель-фракції до 7.5 % максимальні часи релаксації τ_m і пов'язані з ними модулі релаксації E_m збільшуються. Величина τ_m прямує до нескінченності при долі гель-фракції >7.5 %, де зникає гранична зона. Чис-

ло фотохімічних зшивок, розраховане із кінетичних параметрів реакції, але не число реологічних зшивок, лінійно залежить від теоретичного числа зшивок, розрахованого за теорією гелеутворення, запропонованою Чарлзбі. Це свідчить про те, що гелеутворення пов'язане, в основному, з фотохімічними зшивками, а вклад переплетіння у гелеутворення є незначним.

Авторами роботи [113] розглянуто утворення мікро- та макрогелевих часток при фотодимеризації циннамоїльних груп у кополімері 2-циннамоїлоксетилметакрилат — метилметакрилат у ТГФ при 20—50 °С. Концентрація циннамоїльних груп у кополімері зменшується в ході опромінення. При цьому молекулярна маса кополімеру різко зростає. При вмісті циннамоїльних груп 12 % мол. у кополімері спочатку утворюються мікрогелеві частки, а потім — макрогелеві. Встановлено, що в мікрогелевих частках кополімеру, які містять 26 % мол. циннамоїльних груп, більше 50 % цих груп прореагувало внутрішньомолекулярно. Розмір клубка кополімеру зменшується в 10—300 разів у результаті внутрішньомолекулярного зшивання.

Конформаційні стани кополімеру вінілацетат/вініловий спирт, який містить циннамоїльні групи, в деаерованому водному розчині (концентрація кополімеру 5 %) при фотохімічній реакції [2+2]-циклоприєднання при опроміненні світлом ртутної лампи низького тиску потужністю 200 Вт досліджено у роботі [114]. При температурі 20 °С полімерний клубок знаходиться у стиснутій конформації з гідрофобними бічними групами, орієнтованими назовні, що обумовлює при опроміненні утворення міжмолекулярних зшивок за реакцією другого порядку. При температурі 10 і 50 °С полімерний клубок стає більш рихлим і процес міжмолекулярного зшивання перестає бути домінуючим.

Важливими з теоретичної та практичної точки зору є роботи, присвячені більш складним системам, коли полімер має, окрім циннамоїльного, й інші фотоактивні фрагменти, як, наприклад, у випадку полі-*n*-(*n*-азидоциннамоїлокси)стиролу та 1,4-*bis*-*n*-азидоциннамоїлоксибензолу — полімерів з фотоактивною азидогрупою [108] або арилових естерів коричної кислоти, здатних також до фотоперегрупування Фріса [115, 116].

III. Напрямки застосування. Циннамоїльмісні полімери протягом останніх десятиріч повернули до себе особливу увагу через можливість їх використання у таких сучасних виробництвах, як мікроелектроніка, фотолітографія, виробництво рідкокристалічних і голографічних дисплеїв, матеріалів нелінійної оптики тощо. УФ-опромінення, як виявилось, є могутнім інструментом для швидкого зшивання fotocутливих циннамоїльних фрагментів та для селективної зміни їх фізико-хімічних характеристик у опроміненних місцях.

Композиції на основі циннаматів для фоторезистивних технологій. З початку 50-х років композиції на основі полівінілциннаматів широко застосовуються у фотолітографії через свою здатність до фотодимеризації з утворенням циклобутанового кільця. Тривале опромінення циклодимеризованих полімерів приводить до їх деструкції, збільшуючи розчинність опромінених ділянок. Завдяки циннамоїльній групі полівінілциннамат поглинає в області 270—320 нм. Необхідне в умовах практичного застосування зміщення поглинання в область 360—440 нм досягається шляхом введення сенсibilізаторів, таких як кетон та тіокетон Міхлера, 5-нітроаценафтен, похідні бензотіазоліну тощо [117, 118].

Негативні полівінілциннаматні фоторезисти дуже стійкі в агресивних середовищах, мають адгезію практично до будь-яких підкладок і малу чутливість до рівня освітленості при експонуванні. Для цих композицій також характерна стабільність властивостей при тривалому зберіганні як розчинів, так і шарів, одержаних на алюмінії та міді. Їх згодом почали застосовувати для виготовлення друкарських плат і поліграфічних офсетних друкарських форм. Для покращення експлуатаційних характеристик у склад композицій додавали інші компоненти. Детально композиції на основі похідних коричної кислоти розглянуто у роботі [119].

Фотоорієнтація рідких кристалів. В останні десятиліття достатньо велика кількість досліджень в області розробки fotocутливих полімерних матеріалів пов'язана з фотоіндукованою оптичною анізотропією поверхні таких полімерів, яка приводить до фотоорієнтації рідких кристалів (РК). Для її досягнення використовується опромінення полімерних плівок поляризованим УФ-світлом, що спричиняє структурну анізотро-

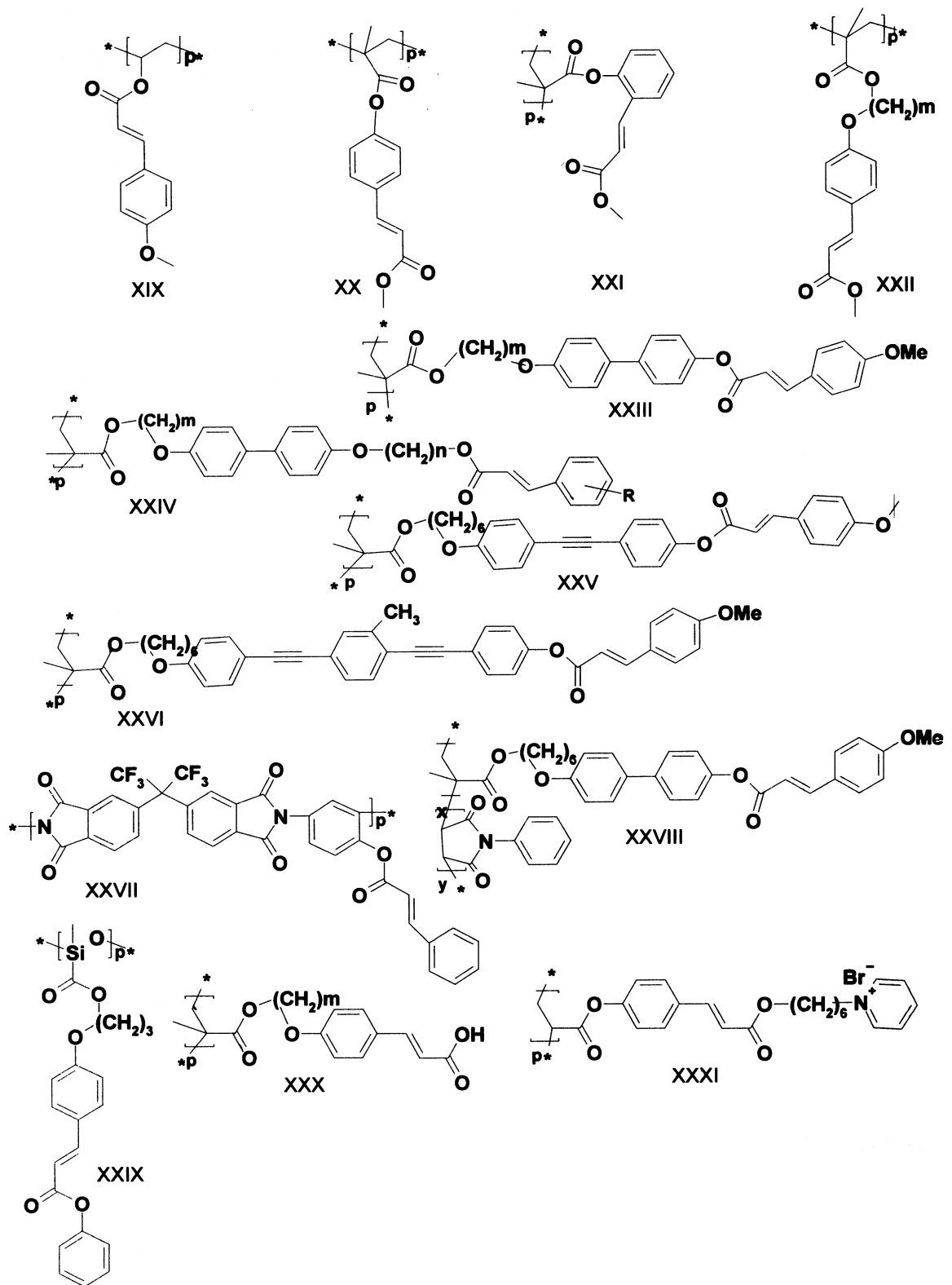


Рис. 2. Циннамоїлвмісні полімери для РК-фотоорієнтації.

пцію їх поверхні. Як результат анізотропічної взаємодії між РК та поверхнею плівки відбувається орієнтація РК у певному напрямку. Полівінілциннамаат (ПВЦ) (I) був першим матеріалом, здатним до фотозшивання, для якого було вивчено явище фотоорієнтації [120—122]. Два фотохімічних перетворення обумовлюють виникнення стабільної орієнтації — *транс-цис*-ізомеризація та зшивання за рахунок [2+2]-циклоприсоединення.

Тонкі плівки ПВЦ одного з типових, здатних до фотозшивання фоторезистів привернули до себе особливу увагу завдяки високій фото-реакційній здатності циннаматних груп. Однак мають бути виконані додаткові вимоги, перш ніж полімер зможе продемонструвати свій потенціал при практичному використанні, що й обумовлює велику кількість проведених досліджень у напрямку покращення якості фотоорієнтації [79, 123—130], її стабільності [131, 132] та впливу інших фотохімічних реакцій [133].

Запропонована велика кількість різноманітних полімерів із циннамоїльними фрагментами як у бічних ланках, так і в основному ланцюзі (рис. 2) — зазвичай, *n*-заміщені аналоги ПВЦ типу XIX [134]; полі(мет)акрилати з оксидциннама-тними бічними групами різного типу заміщення (XX, XXI) [135, 136] та “спейсерами” різної довжини (XXII) [18]; полі(мет)акрилати з оксифе-нілциннама-тними бічними групами (XXIII, XXIV) [132, 137—139], що надають наведеній фотоорієнтації більшої термостабільності; підвищену термостабільність проявляють також толанвмісні полімери (XXV, XXVI) [19, 140]; циннамоїл-вмісні полііміди (XXVII) [141] та кополімери з *N*-фенілмалеїдом (XXVIII) [13]; полісілоксани (XXIX) [142] та навіть полімери з бічними іоно-генними групами (XXX, XXXI) [143, 21]. Роботи [144—146] є докладною систематизацією наукової літератури з цих питань, опублікованої в останні 30 років.

Нанотехнології. Ранні роботи з вивчення міцелоутворення циннамоїлвмісних кополімерів, їх поведінки у розчинах, стабільності, адсорбції на поверхні різного типу [147, 148] є базою для нового сучасного напрямку використання таких полімерів. Останнім часом активно досліджуються нанорозмірні міцели, що містять циннамоїлвмісні групи в якості фрагментів, придатних для фотозшивання, і, отже, до стабілізації міцел

[149]. Такі стабілізовані міцели та наночастинки мають широкий спектр практичних застосувань як наноконтейнери для ліків, при створенні каталітичних систем, в іміджингових технологіях.

РЕЗЮМЕ. Обзор научной литературы в области химии циннамоилсодержащих полимеров показывает, что их синтез может быть проведен всеми классическими методами получения высокомолекулярных соединений — радикальной и ионной гомо- и сополимеризацией, а также поликонденсацией. Большие возможности варьирования структуры в соответствии с конкретными практическими задачами открывают реакции полимераналогичных превращений. Промышленно значимые направления использования циннамоилсодержащих полимеров, такие как фотоориентация жидких кристаллов, фоторезистные- и нанотехнологии, обусловлены фотохимическим поведением циннамоильных групп.

SUMMARY. A synthesis of cinnamoyl containing polymers could be realised by all types of classical polymer synthetic methods such as radical or ionic homo- and copolymerization, polycondensation. Polymer analogues reactions are the most suitable for the flexible design of such polymers. Industrial applications such as LC photoalignment, photoresist and nano technologies are provided by specific photochemical behaviour of cinnamoyl groups.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pat. USPN. 2, 725, 372.* -Publ. November 1955.
2. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В.* // Макромолекулярные реакции. -М.: Химия, 1977.
3. *Акоева Е.Г.* Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 1.07.1985.
4. *Paesschen V., Janssen R., Hart R.* // Makromol. Chem. -1960. -**21**. -P. 46—52.
5. *Kato M.* // J. Pol. Sci. Pt B: Polym. Lett. -1969. -P. 605—608.
6. *Паскаль Л.П., Сыромятников В.Г.* // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, №2. -С. 204—207.
7. *Avci D., Mathias L.J.* // Polym. Bull. -1995. -**35**, №6. -P. 671—676.
8. *Whitcombe M.J., Gilbert A., Hirai A. et al.* // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -1991.-**29**, № 2. -P. 251—259.
9. *Whitcombe M.J., Gilbert A., Mitchell G.R.* // Ibid. -1992. -**30**. -P. 1681—1691.
10. *Kawatsuki N., Fukumoto H., Takeuchi O. et al.* // Polymer. -2004. -**45**. -P. 2615—2621.
11. *Kawatsuki N., Koezuka Y.* // Ibid. -2009. -**50**. -P. 2349—2356.
12. *Kawatsuki N., Unisuga Sh., Neko T. et al.* // React.

- Funct. Polym. -2009. -**69**. -P. 836—842.
13. Kawatsuki N., Kawanishi T., Uchida E. // *Macromolecules*. -2008. -**41**. -P. 4642—4650.
 14. Hyder Ali A., Srinivasan K.S.V. // *J. Appl. Polym. Sci.* -1998. -**67**. -P. 441—448.
 15. Kawatsuki N., Takatsuka H., Yamamoto T. et al. // *Macromol. Rapid Commun.* -1996. -**17**. -P. 703—712.
 16. Kawatsuki N., Sakashita S.-I., Takatani K. et al. // *Macromol. Chem. Phys.* -1996. -**197**. -P. 1919—1935.
 17. Ichimura K., Akita Y., Akiyama H. et al. // *Macromolecules*. -1997. -**30**, № 4. -P. 903—911.
 18. Obi M., Morino Sh., Ichimura K. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1999. -**38**. -L145—L147.
 19. Kawatsuki N., Yamashita A., Kondo M. et al. // *Polymer*. -2010. -**51**. -P. 2849—2856.
 20. Cannon A.S., Warner J.C. // *J. Macromol. Sci., Pt A: Pure and Appl. Chem.* -2005. -**42**, № 11. -P. 1507—1514.
 21. Zhang L., Peng Z., Yao L. et al. // *App. Surface Sci.* -2007. -**253**. -P. 3372—3377.
 22. Hwang J.Y., Lee W.W., Seo D.S. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -2005. -**443**. -P. 143—150.
 23. Zhu J., Wu L., Shi K. et al. // *React. Funct. Polym.* -2007. -**67**. -P. 1—9.
 24. Garle A., Kong S., Ojha U. et al. // *Appl. Mater. Interfaces*. -2012. -**4**. -P. 645—657.
 25. Sumida Y. // *Polymer J.* -1981. -**13**, № 6. -P. 521—536.
 26. Mahy R., Bouammali B., Oulmidi A. et al. // *Eur. Polym. J.* -2006. -**42**. -P. 2389—2397.
 27. Zhende N., Le Thomas M., Buyle P.A. et al. // *Macromolecules*. -1991. -**24**, № 8. -P. 2100—2102.
 28. Magro A.N., Robb L.-M., Pogorzelec P.J. et al. // *Chem. Sci.* -2010. -**1**. -P. 723—730.
 29. Denmark S.E., Butler C.R. // *Chem. Commun.* -2009. -**7**, № 11. -P. 20—33.
 30. Lebedev S.A., Lopatina V.S., Petrov E.S. et al. // *J. Organomet. Chem.* -1988. -**344**. -P. 253—259.
 31. Sustmann R., Hopp P., Holl P. // *Tetrahedron Lett.* -1989. -**30**. -P. 689—692.
 32. Lkeda Y., Nakamura T., Yorimistu H. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* -2002. -**124**. -P. 6514—6515.
 33. Iyer S. // *J. Organomet. Chem.* -1995. -**490**. -C27—C28.
 34. Iyer S., Thakur V.V. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* -2000. -**157**. -P. 275—278.
 35. Zhang W., Qi H., Li L. et al. // *Green Chem.* -2009. -**11**. -P. 1194—1200.
 36. Gyton M.R., Cole M.L., Harper J.B. // *Chem. Commun.* -2011. -**47**. -P. 9200—9202.
 37. Balanta A., Godar C., Claver C. // *Chem. Soc. Rev.* -2011. -**40**. -P. 4973—4985.
 38. Peh G.-R., Assen E., Kantchev B. et al. // *Org. Biomol. Chem.* -2009. -**7**. -P. 2110—2119.
 39. Khalafi-Nezhad A., Panahi F. // *Green Chem.* -2011. -**13**. -P. 2408—2415.
 40. Sharma A., Sharma N., Shard A. et al. // *Org. Biomol. Chem.* -2011. -**9**. -P. 5211—5219.
 41. Roovers J., Smets G. // *Makromol. Chem.* -1963. -**63**. -P. 89—105.
 42. Butler G.B. // *Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization*. -New York: Marcel Dekker, 1992.
 43. Butler G.B. *Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.* / Ed. J.I.Kroschwitz. -New York: Wiley, 1986. -Vol. 4.
 44. *Пат. США №3826784*. -Опубл. 30.07.74.
 45. Onodera J., Obara H. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* -1974. -**47**, № 1. -P. 240—241.
 46. Nishikubo T., Ishijyo T., Takaoka T. // *J. Appl. Polym. Sci.* -1974. -**18**, № 7. -P. 2009—2013.
 47. Афанасьева Н.В., Борисова Т.И., Лебедева Г.К. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. А.-Б.* -1998. -**40**, № 12. -С. 2083—2088.
 48. Nanjundan R.B. // *Polymer*. -2004. -№ 45. -P. 1089—1099.
 49. Francesco F., Buyle P.A., Hall H. // *Macromolecules*. -1991. -**24**, № 8. -P. 1710—1713.
 50. Maudgal Sh. // *J. Macromol. Sci. Pt A: Pure Appl. Chem.* -1984. -**21**, № 5. -P. 631—638.
 51. Kawatsuki N., Kikai A., Moriguchi E. et al. // *Polym. J.* -1996. -**28**, № 8. -P. 727—729.
 52. Kawatsuki N., Suehiro Ch., Yamamoto T. // *Macromolecules*. -1998. -**31**, № 18. -P. 5984—5990.
 53. Kawatsuki N., Furuso N., Uchida E. et al. // *Macromol. Chem. Phys.* -2002. -**203**. -P. 2438—2445.
 54. Kawatsuki N., Matsuyoshi K., Yamamoto T. // *Macromolecules*. -2000. -**33**, № 5. -P. 1698—1702.
 55. Whitcombe M.J., Gilbert A., Mitchell G.R. // *Brit. Polym. J.* -1990. -**23**, № 1—2. -P. 77—82.
 56. Kawatsuki N., Uchida E. // *App. Phys. Lett.* -**83**, № 8. -P. 1560—1562.
 57. Hwang J.-Y., Seo D.-Sh., Kim J.-Y. et al. // *Liq. Cryst.* -2002. -**29**, № 8. -P. 1047—1050.
 58. Kim J.Y., Kim T.H. // *React. Funct. Polym.* -2002. -№ 53. -P. 83—89.
 59. Nishikubo T., Iizawa T., Takahashi E. // *Mater. Microliogr: Radiat. Sensitive Polym. Symp. 187th Meet. Amer. Chem., St. Louis, Apr. 8—13, 1984. -Washington, D.C.* -1984. -P. 225—240.
 60. Sadahito A., Osamu H., Toshinobu H. // *Polym. Bull.* -1985. -**13**, № 3. -P. 229—235.
 61. Sean S., Guojun L. // *Chem. mater.* -1999. -**11**, № 4. -P. 1048—1054.
 62. Ronel S.H., Kolm D.H. // *J. Appl. Pol. Sci.* -1975. -**19**, № 9. -P. 2359—2377.
 63. Нуку М., Асандей Н. // *Изв. хим. Болг. АН.* -1985. -**18**, № 1. -P. 14—21.
 64. Kawatsuki N., Kato K., Shiraku T. et al. // *Macromolecules*. -2006. -**39**. -P. 3245—3251.
 65. Kim J.Y., Kim T.H., Kimura T. et al. // *Opt. Mater.* -2002. -**21**. -P. 627—631.
 66. Brosse J.-C., Remmas M., Soutif J.-C. // *Makromol. Chem.* -1991. -**192**, № 6. -P. 1361—1369.
 67. Song S., Watabe M., Adachi T. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1998. -**37**. -Pt 1. -№ 5A. -P. 2620—2624.
 68. Krigbaum W.R., Ishikawa T., Watanabe J. et al. // *J. Polym. Sci.; Polym Phys. Ed.* -1983. -**21**, № 9. -P. 1851—1872.
 69. Fei Ch.-H., Peng Z.-H., Zhang L.-L. et al. // *Liq.*

- Cryst. -2007. -**34**, № 1. -P. 101—106.
70. *Fei Ch.-H., Peng Z.-H., Lu F.-Zh. et al.* // Chin. Phys. Lett. -2006. -**23**, № 11. -P. 3029—3032.
 71. *Chae B., Lee S.W., Ree M. et al.* // Vib. Spectrosc. -2002. -№ 29. -P. 69—72.
 72. *Hwang Y.J., Hong S.H., Lee S.G. et al.* // Ultramicroscopy. -2008. -№ 108. -P. 1266—1272.
 73. *Ree M., Kim S.I., Lee S.W.* // Synthetic Metals. -2001. -№ 117. -P. 273—275.
 74. *Saaban A.F., Salem M.A., Messiha N.N.* // Egypt. J. Chem. -1984. -**27**, № 5. -P. 583—591.
 75. *Moore J.A., Mitchel T.D.* // J. Macromol. Sci. -1985. -**A22**, № 5-7. -P. 755—764.
 76. *Brosse J.-C., Remmas M., Soutif J.-C.* // Makromol. Chem. -1991. -**192**, № 6. -P. 1361—1369.
 77. *Пам. Польша № 260970.* -Опубл. 31.10.89.
 78. *Uchida T., Sawada Sh.* // Bull. Jpn. Soc. Print. Sci. Technol. -1989. -**26**, № 4. -P. 163—168.
 79. *Пам. США, № 09/189,715.* -Опубл. 16.01.01.
 80. *Roucoux C., Loucheux C.* // J. Appl. Polym. Sci. -1981. -**26**, № 4. -P. 1221—1232.
 81. *Nishikubo T., Iizawa T., Takahashi E. et al.* // Macromolecules. -1985. -**18**, № 11. -P. 2131—2135.
 82. *Kameyama A., Ohmori T., Nishikubo T.* // J. Photopolym. Sci. Technol. -1991. -**4**, № 1. -P. 31—32.
 83. *Пам. 4701497 США, № 881919.* -Опубл. 20.10.87.
 84. *Huang J., Ding L., Zhu D. et al.* // Chem. J. Appl. Chem. -1981. -**8**, № 6. -P. 98—100.
 85. *Iizawa T., Nishikubo T., Taneichi H. et al.* // J. Chem. Soc. Jpn. Chem. Ind Chem. -1984. -№ 1. -P. 207—210.
 86. *Allen N.S., Mallon D., Timms A. et al.* // Polymer. -1993. -**34**, № 11. -P. 2401—2406.
 87. *Rusu E., Comanita E., Airinei A. et al.* // Iranian Polym. J. -1998. -**7**, № 3. -P. 157—162.
 88. *Takahashi E., Niikura H., Nishikubo T.* // Kobunshi rombunshu. -1985. -**42**, № 2. -P. 93—99.
 89. *Damen J., Neckers D.C.* // J. Amer. Chem. Soc. -1980. -**102**, № 9. -P. 3265—3267.
 90. *Пам. США. US № 6.572,939 B2.* -Опубл. 26.03.2000.
 91. *Kim D.-H., Park S.-K., Kwon S.-B. et al.* // Sid 06 Digest. -2006. -P. 867—870.
 92. *Cho K.-Y., Sung S.-J., Lee S. et al.* // Mater. Sci. Eng. -2004. -С. 24. -P. 195—199.
 93. *Sung O.H., Cho S.H., Kim W.G. et al.* // Macromol. Symp. -2007. -**249-250**. -P. 29—34.
 94. *Vinuales A.I., Serrano J.L., Gimenez R. et al.* // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -2011. -**49**. -P. 3499—3512.
 95. *Shindo Y., Horie K., Mita I.* // J. Photochem. -1984. -**26**. -P. 185—192.
 96. *Clampitt B.H., Callis J.W.* // J. Phys. Chem. -1962. -**66**. -P. 201—204.
 97. *Hocking M.B.* // Can. J. Chem. -1969. -**47**. -P. 4567—4576.
 98. *Rabek J.F.* Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers. -Chichester: Wiley, 1987.
 99. *Frings R.B., Schnabel W.* // J. Photochem. -1981. -**17**, № 1-2. -P. 50.
 100. *Lewis F.D., Elbert J.E., Uthagrove A.L. et al.* // J. Org. Chem. -1991. -**56**, № 2. -P. 553—561.
 101. *Paczkowski J.* // Polim.-tworz. wielkocząsteczk. -1989. -**34**, № 11. -P. 499—503.
 102. *Watanabe S., Kato M., Kosakai S.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. -1984. -**22**, № 11. -Pt. 1. -P. 2801—2808.
 103. *Remmas M., Soutif I.-C., Brosse I.-C.* // Macromol. Chem. -1991. -**192**, № 8. -P. 1849—1857.
 104. *Nishikubo T., Jchijyo T., Takaoka T.* // J. Appl. Polym. Sci. -1974. -**18**, № 7. -P. 2009—2013.
 105. *Shirai M., Kuwahara M., Tanaka M.* // J. Polym. Sci. A. -1990. -**28**, № 9. -P. 2563—2567.
 106. *Nuyken O., Budde K., Quella F.* // Radcure Eur.'87: Conf. Proc., Munich, May 4-7, 1987. -Dearborn, Michigan, USA. -P. 9—22.
 107. *Sierocka M., Lyk B., Wrzyszczyński A. et al.* // Polim. Tworz. Wielkocząsteczk. -1983. -**28**, № 1. -P. 4—7.
 108. *Ninomiya A., Nishiwaki T., Anda K. et al.* // Bull. Jpn. Soc. Print. Sci. Technol. -1987. -**24**, № 4. -P. 326—332.
 109. *Lin A.A., Chu C.-F., Reiser A.* // Macromolecules. -1990. -**23**, № 13. -P. 3611—3615.
 110. *Azuma C., Sanui K., Ogata N.* // Kobunshi rombunshu. -1980. -**37**, № 4. -P. 207—211.
 111. *Tenhu H., Nuortila-Jokinen J., Sundholm F.* // Kemia-Kemi. -1987. -**14**, № 10b. -P. 1010.
 112. *Koshiha M., Yamaoka T., Tsunoda T.* // Kobunshi rombunshu. -1980. -**37**, № 4. -P. 227—233.
 113. *Shindo Y., Sugimura T., Horie K. et al.* // Polym. J. -1990. -**22**, № 1. -P. 63—69.
 114. *Tenhu H., Nuortila-Jokinen J., Sundholm F.* // Eur. Polym. J. -1988. -**26**, № 4. -P. 505—509.
 115. *Bellus D.* // Adv. Photochem. -1971. -**8**. -P. 109—159.
 116. *Whitcombe M.J., Gilbert A., Mitchell G.R.* // Polymer. -1993. -**34**, № 7. -P. 1347—1353.
 117. *Yu Shangxian* // Chem. J. Chin. Univ. -1986. -**7**, № 7. -P. 639—644.
 118. *Huang W.-Y., Lin A.A., Reiser A.* // Macromolecules. -1991. -**24**, № 16. -P. 4600—4604.
 119. *Беднарж Б., Ельцов А.В., Заховал Я. и др.* Светочувствительные полимерные материалы / Под ред. А.В.Ельцова. -Совместное издание СССР и ЧССР. -Л.: Химия, 1985.
 120. *Schadt M., Schmitt K., Kozinkov V. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -**31**. -P. 2155—2164.
 121. *Dyadyusha A., Kozinkov V., Marusii T. et al.* // Ukr. Fiz. Zh. -1991. -**36**. -P. 1059—1061.
 122. *Dyadyusha A.G., Marusii T.Ya., Reshetnyak V.Yu. et al.* // JETP Lett. -1992. -**56**. -P. 17—21.
 123. *Kawatsuki N., Kawakami Yu., Arita T. et al.* // Jpn. J. Polym. Sci. Technol. -1999. -**56**, № 4. -P. 234—239.
 124. *Rajesh K., Ram M.K., Jain S.C. et al.* // Thin Solid Films. -1998. -**325**, № 1-2. -P. 251—253.
 125. *Kawakami T., Yamamoto T., Kawatsuki N.* // The 18th International Liquid Crystal Conf., July 24—28, 2000. -Sendai, Japan. -P. 314.
 126. *Seo D.-Sh., Hwang J.-Y.* // Appl. Phys. -2000. -**39**. -P. 1239—1241.

127. Perny S., Le Barny P., Delaire J. et al. // *Liq. Cryst.* -2000. -**27**, № 3. -P. 329—340.
128. Kawatsuki N., Matsuyoshi K., Yamamoto T. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -2000. -**338**. -P. 35—46.
129. Perny S., Le Barny P., Delaire J. et al. // *Liq. Cryst.* -2000. -**27**, № 3. -P. 341—348.
130. Kim D.-H., Park S.-K., Kwon S.-B. et al. // *SID 06 Digest.* -2006. -P. 867—870.
131. Kim H.-T., Lee J.-W., Sung Sh.-J. // *Liq. Cryst.* -2000. -**27**, № 10. -P. 1343—1356.
132. Kawatsuki N., Goto K., Kawakami T. et al. // *Macromolecules.* -2002. -**35**. -P. 706—713.
133. Kawatsuki N., Takatsuka H., Yamamoto T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -2001. -**40**. -Pt 2. -№ 3A. -P. L209—L211.
134. Schadt M., Seiberle H., Schuster A. et al. // *Ibid.* -1995. -**34**. -P. 3240—3249.
135. Kawatsuki N., Ono H., Takatsuka H. et al. // *Macromolecules.* -1997. -**30**. -P. 6680—6682.
136. Marusii T.Y., Reznikov Y.A. // *Mol. Mater.* -1993. -**56**. -P. 161—176.
137. Yaroshchuk O., Pelzl G., Pirwitz G. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1997. -**36**. -P. 5693—5695.
138. Kawatsuki N., Matsuyoshi K., Hayashi M. et al. // *Chem. Mater.* -2000. -**12**. -P. 1549—1555.
139. Kawatsuki N., Tsutsumi R., Hiraiwa A. et al. // *J. Polym. Sci., Pt A: Polym. Chem.* -2008. -**46**. -P. 4712—4718.
140. Kawatsuki N., Fujii Y., Kitamura C. et al. // *Chem. Lett.* -2006. -**35**. -P. 52—53.
141. Uchida E., Kawatsuki N. // *Macromolecules.* -2006. -**39**. -P. 9357—9364.
142. Yaroshchuk O., Pelzl G., Pirwitz G. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1997. -**36**. -P. 5693—5695.
143. Imura Y., Saitoh T., Kobayashi S. et al. // *J. Photopolym. Sci. Technol.* -1995. -**8**. -P. 257—262.
144. O'Neill M., Kelly S.M. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* -2000. -№ 33. -P. R67—R84.
145. Ichimura K. // *Chem. Rev.* -2000. -№ 100. -P. 1847—1873.
146. Yaroshchuk O., Reznikov Yu. // *J. Mater. Chem.* -2012. -№ 22. -P. 286—300.
147. Liu G. // *Amer. Chem. Soc. Symp.* -1998. -**695**. -P. 178—191.
148. Tao J., Guo A., Sean S. et al. // *Macromolecules.* -1998. -**31**, № 1. -P. 172—175.
149. Liu Y., Picyn V., Weck M. // *Polym. Chem.* -2011. -**2**. -P. 1964—1975.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.10.2012