

УДК 678.01:54+678.744

**СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛЦИННАМАТА
И ЕГО НИТРОПРОИЗВОДНЫХ**

***A. П. Белякова, Ю. С. Боков, В. П. Лаврищев,
П. Г. Коновалов, Д. Н. Васкевич***

Чувствительность полимеров к действию света в настоящее время привлекает к себе внимание и в некоторых случаях находит практическое применение. Например, пользуясь светочувствительностью поливинилового спирта, изготавливают формы для офсетной печати. При еще более высокой светочувствительности возможна замена серебра в составе фотографической эмульсии, а также другие применения в технике. Кроме светочувствительности, полимеры подобного типа (фоторезисты) должны обладать высокой разрывающей силой, стойкостью к агрессивным средам, хорошей адгезией и др. На светочувствительности полимеров сказывается строение их цепи [1, 2] и присутствие различных функциональных групп. Например, нитрозирование полиамида резко ухудшает его светостойкость [3]. Введение фенильного ядра в цепь значительно улучшает светостойкость любого класса соединений [4]. Светостойкость полимеров убывает по мере увеличения склонности к накоплению электростатического заряда [5].

Для синтеза светочувствительных полимеров применяют обычно модификацию существующих полимеров. Так, при введении в полистирол групп C_6H_4COR , где $R = C_6H_4Cl$, C_6H_4COOH и др., получаются полимеры, которые при облучении УФ-светом структурируются и теряют растворимость [6]. Известны светочувствительные полимеры на основе поливинилового спирта [7, 8], поливинилового спирта и *n*-циннамоилбензальдегида [9, 10] и др. Наиболее часто в качестве фоторезиста применяют поливинилциннамат. Следует отметить, так называемые диазосмолы, разлагающиеся под действием света [11].

В задачу настоящей работы входило систематическое исследование влияния на светочувствительность полимера положение заместителя в его молекуле. С этой целью были синтезированы поливинилциннамат (ПВЦ) и его *o*-, *m*- и *n*-нитропроизводные и исследована их светочувствительность.

Экспериментальная часть

Синтез поливинилцианамата и поливинилнитроциннаматов. Названные продукты получали нагреванием раствора поливинилового спирта в пиридине и хлорангидридов коричной или нитрокоричных кислот соответственно (50° , 4 часа) с последующим разбавлением ацетоном, выдерживании в течение 1 часа (50°) и медленном высаживании полимера в дистиллированную воду. Для реакции был использован поливиниловый спирт с молекулярным весом 12 000, содержащий 0,72 % ацетатных групп. Промежуточные продукты — нитрокоричные кислоты были получены реакцией Перкина из соответствующих нитробензальдегидов.

При нагревании нитрокоричных кислот с хлористым тионилом были получены хлорангидриды этих кислот, выделенные перегонкой в вакууме (*m*- и *n*-изомеры) или перекристаллизацией из хлороформа (*o*-изомер); константы их соответствовали опубликованным в литературе.

В табл. 1 приведены некоторые свойства полученных полимеров. Удельную вязкость определяли для 0,5%-ных растворов ПВЦ в диоксане и его нитропроизводных в диметилформамиде. Кислотные числа определяли для характеристики чистоты продукта. Степень замещения устанавливали для

Таблица 1
Свойства исследованных полимеров

Полимер	Удельная вязкость	Кислотное число	Степень замещения, %	Растворимость
Поливинилциннамат (ПВЦ)	0,14	4,4	94,5	В толуоле, хлороформе, диоксане, ацетоне
Поливинил- <i>o</i> -нитроциннамат (<i>o</i> -NO ₂ -ПВЦ)	0,12	2,5	95,1	В пиридине и диметилформамиде
Поливинил- <i>m</i> -нитроциннамат (<i>m</i> -NO ₂ -ПВЦ)	0,12	3,8	97,5	
Поливинил- <i>n</i> -нитроциннамат (<i>n</i> -NO ₂ -ПВЦ)	0,22	4,2	98,0	

ПВЦ по расходу щелочи на титрование кислоты после омыления, для нитропроизводных — по содержанию в них азота.

Фотохимическое структурирование полимеров. Для исследования были приготовлены из 10%-ных растворов полимеров пленки на стекле, обработанном силиконовой жидкостью; отбирали пленки толщиной $100 \pm 10 \mu$. Пленки облучали УФ-светом лампы ПРК-4 на расстоянии 15 см от источника излучения; температура на уровне образцов была 20—23°; продолжительность облучения — от 15 мин. до 3 час.

Содержание нерастворимой фракции определяли по весу остатка после растворения навески ПВЦ в толуоле, а его нитропроизводных — в пиридине в течение 1,5 часа при нагревании до $\sim 50^\circ$.

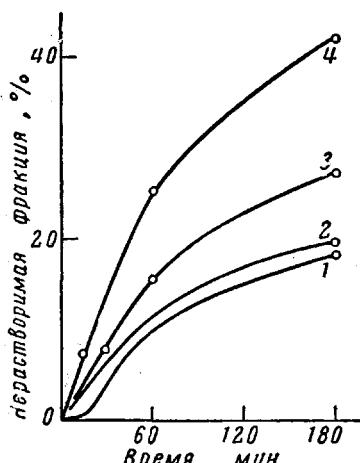
Термомеханическую характеристику полимеров устанавливали до и после облучения на модифицированном приборе ИЗВ-1 [12].

ИК-спектры снимали для пленок толщиной $\sim 1,5 \mu$, полученных на поверхности кристалла поваренной соли, на двухлучевом ИК-спектрометре Н-800 фирмы Хильгер.

УФ-спектры определяли для пленок толщиной $\sim 1-1,5 \mu$, полученных на поверхности кварцевых кювет, на УФ-спектрометре СФ-Д2.

Рис. 1. Влияние времени облучения на растворимость полимеров.

1 — Поливинилциннамат, 2 — поливинил-*o*-нитроциннамат, 3 — поливинил-*m*-нитроциннамат, 4 — поливинил-*n*-нитроциннамат



Обсуждение результатов

На растворимости полимера после облучения сильно сказывается положение нитрогруппы (рис. 1). Отметим, что индукционный период имеется лишь у ПВЦ (кривая 1 на рис. 1). С результатами определения нерастворимых фракций согласуются исследования термомеханических свойств, проведенные

ных с необлученными и облученными (1 час) полимерами (рис. 2). У всех исследованных полимеров начиная со $180-200^{\circ}$ происходит термическое структурирование; в результате снижается величина деформации образцов. О фотохимическом структурировании полимеров можно судить по уменьшению наклона центральной части термомеханической кривой. В нашем случае отношение тангенсов углов наклона прямой части термомеханической кривой до и после облучения может служить мерой структурирования полимера, а следовательно, и мерой его светостойкости. Если

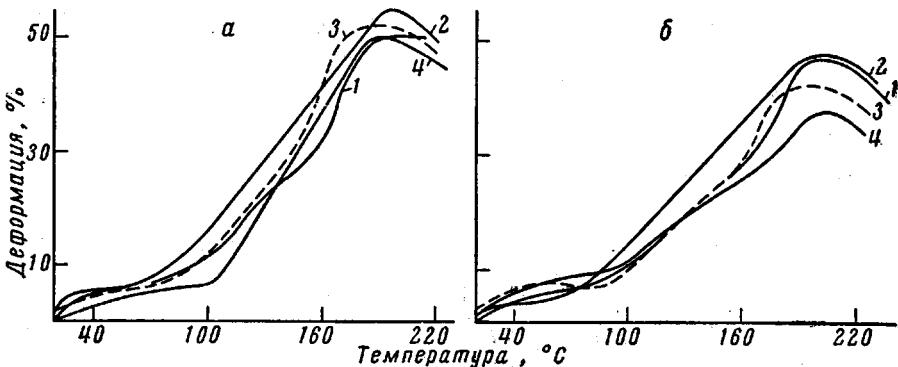


Рис. 2. Термомеханические кривые: *а* — до облучения; *б* — после облучения.
1 — Поливинилциннамат, 2 — поливинил-*o*-нитроциннамат, 3 — поливинил-*m*-нитроциннамат, 4 — поливинил-*n*-нитроциннамат

принять тангенс угла наклона до облучения за единицу, то после облучения он будет иметь следующие значения: ПВЦ 0,96; *o*-NO₂-ПВЦ 0,78; *m*-NO₂-ПВЦ 0,71; *n*-NO₂-ПВЦ 0,47. Чем больше разница этих величин для необлученного и облученного полимеров, тем больше структурирование.

Таблица 2

Сравнительная светочувствительность полимеров

Полимер	Прореагировавшие C=C-связи, %	Светочувствительность, относительные единицы	Нерастворимая фракция, относительные единицы
ПВЦ	25	1	1
<i>o</i> -NO ₂ -ПВЦ	21	0,84	0,89
<i>m</i> -NO ₂ -ПВЦ	33	1,3	1,55
<i>n</i> -NO ₂ -ПВЦ	65	2,6	2,55

Величина деформации, так же как и растворимость, уменьшается в ряду: ПВЦ < *o*-NO₂-ПВЦ < *m*-NO₂-ПВЦ < *n*-NO₂-ПВЦ.

Спектральный анализ полимеров показал, что после облучения уменьшаются или исчезают полосы поглощения, характерные для связи C=C ($1636, 1577, 1308$ и 978 см^{-1}). Наиболее ясные результаты были получены при продолжительности облучения 1 час. Уменьшение количества двойных связей определялось по изменению интенсивности полосы поглощения 978 см^{-1} .

В табл. 2 сопоставлены количества прореагировавших C=C-связей и содержание нерастворимой фракции; величины эти изменяются симбатно. Для нитропроизводных ПВЦ структурирование происходит под действием света более длинноволновой области, чем самого ПВЦ: максимум поглощения ПВЦ $240 \text{ м}\mu$, а *o*-, *m*-, и *n*-нитропроизводных соответственно $250, 260-280$ и $280-300 \text{ м}\mu$.

Выводы

1. Синтезированы поливинилциннамат и его *o*-, *m*- и *p*-нитроизводные и исследована способность этих полимеров к фотохимическому структурированию. Последняя изучалась по изменению после облучения УФ-светом растворимости, термомеханических свойств и ИК- и УФ-спектров.

2. Выяснена зависимость степени светочувствительности исследованных полимеров от положения нитрогруппы. Показано, что по возрастанию светочувствительности исследованные соединения располагаются в следующий ряд: ПВЦ < *o*-NO₂-ПВЦ < *m*-NO₂-ПВЦ < *p*-NO₂-ПВЦ.

Всесоюзный заочный
политехнический институт

Поступила в редакцию
29 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. H. I. M. Langshaw, Plastics, 25, 867, 1960.
2. М. И. Фролова, А. В. Рябов, Тр. по химии и химич. технол., вып. 3, Горький, 1961, стр. 577.
3. М. Ротер, Химия и технол. полимеров, 1959, № 5, 44.
4. C. P. Vabé, W. C. K. Taylor, Chem. Ind., 14 258, 1961.
5. A. Siprel, Kolloid-Z., 152, 41, 1957.
6. Е. В. Кузнецова, И. П. Прохоров, Д. А. Файзулина, Высокомолек. соед., 3, 1544, 1961.
7. L. M. Minsk, J. B. Smith, W. P. Van Densen, J. P. Wright, J. Appl. Polymer. Sci., 2, 302, 1959.
8. Г. Нагамаду, М. Ногути, Инсанцу дзасси, Japan Printer, 44, 20, 1961; РЖХим, 9Л441, 1962.
9. Пат. США 2892716, 1959; РЖХим, 13Л615, 1961.
10. Пат. США 2929710, 1960; РЖХим, 4Л1439, 1962.
11. Пат. США 2937085, 1960; РЖХим, 13Л1527, 1962.
12. В. Б. Вензляк, Изв. ВУЗ'ов, технол. легкой пром-сти, 1960, № 6, 91.

THE PHOTOSENSITIVITY OF POLYVINYL CINNAMATE AND ITS NITRO DERIVATIVES

*A. P. Belyakova, Yu. S. Bokov, V. P. Lavrishev,
P. G. Konovalov, D. N. Vaskevich*

Summary

Polyvinylcinnamate and its *o*-, *m*- and *p*-nitro derivatives have been synthesized and investigated with respect to their behavior towards ultraviolet light. The solubility, thermomechanical properties and infrared and ultraviolet spectra of the compounds were studied. They are capable of photochemical structuration on irradiation with ultraviolet light, forming the following series with respect to photosensitivity: polyvinylcinnamate < polyvinyl-*o*-NO₂-cinnamate < polyvinyl-*m*-NO₂-cinnamate < polyvinyl-*p*-NO₂-cinnamate.
