

3. A. Veillard, Chem. Phys. Letters, 3, 128, 1969.
4. В. Г. Дащевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.
5. Внутреннее вращение молекул, под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса, «Мир», 1977, стр. 344.
6. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 6, 507, 1961.
7. A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals. Liquids and Glasses, N. Y., 1968.
8. D. A. Brandt, W. G. Miller, P. J. Flory, J. Molec. Biol., 23, 47, 1967.
9. H. J. Bowen, L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. London, 1958.
10. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
11. J. H. Ko, J. E. Mark, Macromolecules, 8, 869, 1975.
12. J. E. Mark, J. H. Ko, Macromolecules, 8, 874, 1975.
13. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951.
14. W. R. Krigbaum, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 11, 37, 1953.
15. J. E. Mark, Rubber Chem. Technol., 46, 593, 1973.
16. P. J. Flory, V. Crescenzi, J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 86, 146, 1964.
17. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 137.
18. A. E. Tonnelly, J. Chem. Phys., 52, 4749, 1970.

УДК 541.64:547.23

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ДИАЗИДОВ В РАСТВОРАХ И СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ

*Зуева Т. А., Треушиников В. М., Олейник А. В.,
Семчиков Ю. Д.*

Ранее было высказано предположение, что способность слоев полимеров с диазидами к фотопревращению в трехмерную молекулярную сетку определяется надмолекулярной организацией слоя, в частности распределением молекул диазида в слое полимера [1]. Количественной характеристикой распределения диазида в слое полимера служит параметр распределения σ , соответствующий доле диазида, проникающей внутрь клубков макромолекул ($0 \leq \sigma \leq 1$). Сшивание полимеров диазидами наиболее эффективно происходит в случае $\sigma=0$, т. е. когда весь диазид находится в граничных областях макромолекул. В настоящее время не известны прямые методы, позволяющие оценить параметр распределения диазида как в слоях, так и в растворах полимеров. В настоящей работе предпринята попытка определения указанного параметра методом осаждения полимеров.

В общем случае молекулы диазида в растворе полимера могут находиться как в окружении молекул растворителя, так и макромолекул. Можно представить, что существует обратимая квазихимическая реакция



где A, M, R — молекулы диазида, полимера, растворителя соответственно; квадратными скобками обозначено окружение молекул диазида. Константа равновесия этой реакции определяется при избытке растворителя следующим образом:

$$K = \frac{\sigma'}{(1-\sigma')(c_0^M - \sigma' c_0^A)},$$

где c_0^M , c_0^A — концентрации полимера (в расчете на элементарное звено) и диазида, моль/л; σ' — параметр распределения, соответствующий доле диазида, находящейся в окружении макромолекул.

Можно полагать, что при быстром осаждении полимера осадителем, не высаживающим диазид, равновесие реакции (1) не успеет существенно

**Значения параметра распределения σ' и констант равновесия
для систем полимер – ДЦГ**

Полимер	Концентрации компонентов, моль/л		σ'	$K, \text{л}/\text{моль}$	$K+\Delta K, \text{л}/\text{моль}$
	c_0	$c_0 \cdot 10^2$			
ЦНК	1,22	1,26	0,23	0,245	$0,22 \pm 0,02$
	0,61	0,63	0,11	0,197	
	0,41	0,42	0,08	0,200	
ПС	1,44	1,26	0,40	0,477	$0,52 \pm 0,04$
	0,72	0,63	0,28	0,541	
	0,29	0,25	0,13	0,534	
СКТВ	0,58	1,26	0,05	0,091	$0,09 \pm 0,02$
	0,29	0,63	0,02	0,070	
	0,19	0,42	0,02	0,108	

сместиться, и параметр распределения диазида в растворе может быть оценен следующим образом: $\sigma' = m_{oc}^A / m_0^A$, где m_0^A , m_{oc}^A – содержание диазида в исходном растворе и осадке полимера соответственно, мг.

Экспериментальным критерием достаточной быстроты процесса осаждения является постоянство K при высаживании полимера из растворов разных концентраций.

Нами было изучено распределение 2,6-ди-(4'-азидобензаль) – циклогексанона (ДЦГ) в толуольных растворах полимеров. Использовали следующие полимеры: циклизированный натуральный каучук (ЦНК) с $M=21\,800$, непредельность 48%; ПС блочной полимеризации с $M=300\,000$; силоксановый каучук марки СКТВ с $M=620\,000$, содержание винильных групп 0,1%. Было найдено, что наиболее подходящим осадителем для вышеуказанных систем полимер – ДЦГ является этиловый спирт.

Для определения σ' к одному объему исследуемого раствора при интенсивном перемешивании быстро приливали три объема спирта, отделяли осадок от жидкости, высушивали до постоянного веса при 80° , растворяли в толуоле, достигая исходной концентрации полимера. Параметр распределения σ' определяли методом дифференциальной фотометрии [2], относительная ошибка не превышала 10%. Полученные данные представлены в таблице.

Из таблицы видно, что величину K в пределах ошибки можно считать не зависящей от разбавления, следовательно, параметр σ' отражает распределение диазида в растворе. Данный параметр существенно зависит от типа полимера и концентрации раствора. Согласно уравнению (1), по мере удаления растворителя $\sigma' \rightarrow 1$.

Параметр распределения диазида в слоях полимеров σ , получаемых из соответствующих растворов, может быть оценен путем изучения зависимости светочувствительности слоев полимеров с диазидами (способности терять растворимость при УФ-облучении) от концентрации диазида. Ранее было показано, что при облучении слоев в отсутствие кислорода наблюдается потеря растворимости, если выполняется условие [1]

$$\frac{c_0^A}{c^n} \geq \frac{1}{1-\sigma},$$

откуда

$$\sigma = 1 - \frac{c^n}{c_{\min}}, \quad (2)$$

Соотношение (2) позволяет оценить σ , если известна минимальная концентрация диазида в слое c_{\min}^A , которая способна обеспечить спшивание полимера в отсутствие кислорода (c^n – мольная концентрация полимера в слое). Нами было найдено, что $\sigma_{\text{ЦНК}}=0,20$; $\sigma_{\text{ПС}} \geq 0,95$; $\sigma_{\text{СКТВ}}=0,55$ в слоях

толщиной 1,3–1,8 мкм (ПС и ЦНК) и 5–8 мкм (СКТВ). Слои получали из 10%-ных растворов полимеров по способу, описанному в работе [1].

Понятно, что параметры распределения σ и σ' различны по физическому смыслу. В общем случае возможно, что σ' отражает не только проникновение молекул диазида в объем клубков макромолекул, но и адсорбцию на поверхности клубков. Последнее, вероятно, составляет наибольший вклад в случае ЦНК, где $\sigma=\sigma'$. В случае ПС и СКТВ $\sigma>\sigma'$, что свидетельствует о большей легкости проникновения диазида внутрь клубков, чем в случае ЦНК. По-видимому, легче всего это происходит в случае ПС. Следует заметить, что способность ДЦГ сшивать ПС сильно зависит от режима удаления растворителя. При облучении теряют растворимость только те слои, растворитель из которых был удален достаточно быстро (при температуре выше 100°) (имеются в виду слои с максимальным содержанием ДЦГ).

Полученные нами данные подтверждают предположение о распределении диазида в слое полимера как решающем факторе, определяющем способность слоев к фотопревращению в трехмерную молекулярную сетку. Однако на данном этапе мы еще не располагаем достаточной информацией, чтобы судить о процессе перераспределения диазида при формировании слоя полимера, т. е. о трансформации σ' в σ . Решение этого вопроса имело бы большое значение для фотолитографии.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
22 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Треушников, Н. В. Фролова, А. В. Олейник, Ю. Д. Семчиков, Высокомолек. соед., А19, 385, 1977.
2. В. П. Васильев, Теоретические основы физико-химических методов анализа, «Высшая школа», 1979, стр. 61.

УДК 541.64:547.532

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – БЕНЗОЛ – СПИРТЫ

Волосков А. Я., Смолянский А. Л.

Избирательные взаимодействия в системе ПММА – бензол – метанол изучали методами светорассеяния, вискозиметрии, равновесного диализа, ЯМР [1–3]. Было установлено, что при изменении состава смеси бензол – метанол имеет место инверсия сорбции компонентов смеси, а именно: сначала при увеличении доли метанола макромолекулы ПММА предпочтительно сорбируют метанол (осадитель), а затем при избытке метанола в системе они сорбируют бензол (растворитель). Однако причины такого хода зависимости избирательной сорбции от состава смешанного растворителя и лежащий в ее основе молекулярный механизм остались невыясненными. Поиску ответов на эти вопросы посвящена данная работа.

Исследования проводили методом ИК-спектроскопии, позволяющим непосредственно судить о взаимодействии функциональных групп полимерной цепи со своим ближайшим окружением. В работе использовали атактический ПММА с $M_w=1,5 \cdot 10^5$, бензол марки х.ч., спектрально чистые метанол, трихлорэтанол и метиловый эфир изомасляной кислоты. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 по дифференциальной методике.

Информация о взаимодействии ПММА с молекулами спиртов может быть получена из рассмотрения спектров в области частот валентного колебания карбонильной группы $\nu_{C=O}$, выступающей в качестве акцептора протона в водородной связи. В спектре бензольного раствора ПММА