

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

Болосков 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

колебанию $\nu_{C=O}$ отвечает полоса при 1732 см^{-1} (рис. 1). В присутствии метанола интенсивность полосы 1732 см^{-1} уменьшается и в спектре появляется новая полоса при 1710 см^{-1} , относящаяся к комплексам $\text{C}=\text{O} \dots \text{HOCH}_3$. Интенсивность этой полосы постепенно возрастает с увеличением концентрации метанола в системе и при $c \approx 10\%$ (по весу) достигает предельного значения, которое сохраняется неизменным вплоть до начала высаживания полимера при $c = 62\%$.

Относительное число α мономерных звеньев ПММА, связанных с метанолом, оценивали на основании данных измерения интенсивности полос $\nu_{C=O}$. Как показали вычисления, в области концентрации метанола $10-60\%$ величина α имеет значение, равное $0,15 \pm 0,03$.

Заслуживают внимания и дальнейшего обсуждения два экспериментальных факта. Во-первых, число молекул метанола, сорбируемых цепями ПММА, чрезвычайно мало даже при значительном избытке метанола по отношению к бензолу (4 моля CH_3OH на 1 моль C_6H_6) и несмотря на сравнительно высокую прочность комплексов с водородной связью типа $\text{R}_1-\text{C}=\text{O} \dots \text{HOR}$, где $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2$ — алифатические радикалы ($\Delta H = 2,5-2,8 \text{ ккал/моль}$ [4]). Во-вторых, величина α неизменна в широком интервале состава смеси бензол — метанол. Поиски причин такого специфического поведения исследуемой системы привели нас к необходимости изучить межмолекулярные взаимодействия в растворах низкомолекулярного аналога ПММА — метилового эфира изомасляной кислоты (МЭИМК) в смесях бензол — спирты.

Из приведенных на рис. 2 спектров видно, что при добавлении метанола или трихлорэтанола (ТХЭ) в бензольный раствор МЭИМК интенсивность полосы $\nu_{C=O} 1739 \text{ см}^{-1}$ свободных молекул эфира уменьшается и появляются полосы комплексов $\nu_{C=O}$ но соответственно при 1720 или 1713 см^{-1} . Последняя остается единственной в спектре раствора МЭИМК в ТХЭ. В случае же разбавленного раствора эфира в метаноле наблюдаются обе полосы $\nu_{C=O}$ (рис. 2, кривая 3) примерно равной интенсивности. Таким образом, значительная часть молекул эфира ($\sim 50\%$) в метанольном растворе не образует водородную связь с растворителем. Аналогичный результат был получен в работе [5] при изучении системы этилацетат — гексан — метанол.

Здесь мы сталкиваемся с одним из случаев наличия в системе нескольких равновесий. Пока концентрация метанола мала, образуются смешанные комплексы $\text{A}+\text{B} \rightleftharpoons \text{A...B}$ и ассоциаты $\text{B}+\text{B} \rightleftharpoons \text{B}_2$, где А и В молекулы эфира и спирта соответственно. При более высоких концентрациях метанола начинает превалировать процесс образования полимерных форм ассоциации метанола $\text{B}_n+\text{B} \rightleftharpoons \text{B}_{n+1}$, $\text{B}_m+\text{B}_n \rightleftharpoons \text{B}_{m+n}$, в которых прочность водородной связи значительно выше, чем в димерах B_2 и в комплексах сложный эфир — метанол [4]. Это хорошо видно из рис. 3, на котором представлены зависимости степени ассоциации \bar{n} спиртов (\bar{n} — среднее чис-

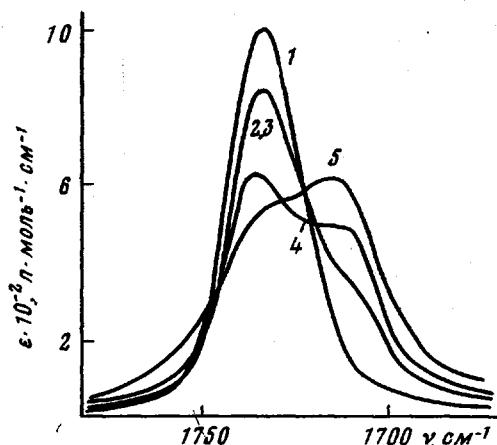


Рис. 1. Спектры растворов ПММА (1,2 вес. %) в смесях бензол — метанол (1—3) и бензол — трихлорэтанол (4, 5). Концентрация метанола 0 (1), 10 (2), 60 вес. % (3) и трихлорэтанола 25 (4), 100 вес. % (5)

ло молекул в ассоциате) от их концентрации в бензольном растворе. Значения \bar{n} вычисляли по методике работы [6] с использованием данных ИК-поглощения свободных OH-групп (точнее, полосы von комплексов ROH...π-электроны бензольного кольца при 3620 см^{-1} для метанола и 3575 см^{-1} для ТХЭ). Таким образом, повышение концентрации метанола в смеси бензол — метанол не ведет к адекватному увеличению количества протонодоноров: ни свободных молекул метанола, ни концевых OH-групп цепных ассоциатов B_n . В конечном итоге значительная часть молекул эфира в разбавленном метанольном растворе, как это ни парадоксально, не участвует в водородной связи фактически из-за нехватки партнера.

Согласно работе [7], введение электроотрицательных атомов в радикал спирта, с одной стороны, увеличивает его протонодонорную способность,

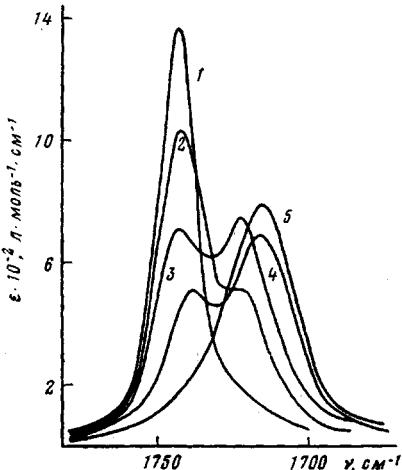


Рис. 2

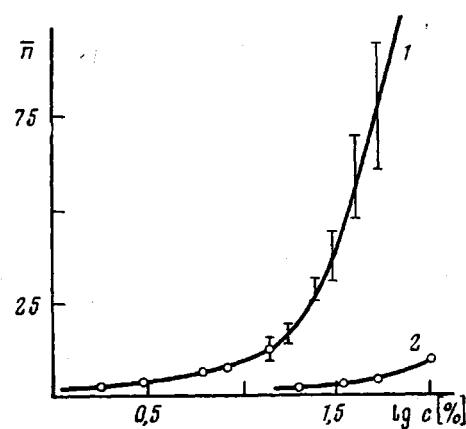


Рис. 3

Рис. 2. Спектры растворов МЭИМК (1,2 вес.%) в смесях бензол — метанол (1—3) и бензол — трихлорэтанол (4, 5). Концентрация метанола 0 (1), 10 (2), 100 вес.% (3) и трихлорэтанола 25 (4), 100 вес.% (5)

Рис. 3. Зависимость степени ассоциации метанола (1) и ТХЭ (2) от их концентрации в бензольных растворах

а с другой — уменьшает электронодонорную. В процессе самоассоциации второй эффект значительно превышает первый. Поэтому способность ТХЭ к самоассоциации существенно ниже, чем метанола (рис. 3), а к образованию межмолекулярных комплексов, наоборот, выше. Учитывая это, легко понять, почему в растворе МЭИМК в ТХЭ мы не обнаруживаем по спектрам свободные молекулы эфира: практически все они связаны со спиртом.

Анализ экспериментального материала, полученного при изучении низкомолекулярных модельных систем, позволяет заключить, что характерные особенности системы ПММА — бензол — метанол обусловлены высокой способностью молекул метанола к самоассоциации. Пока концентрация и степень ассоциации метанола сравнительно малы ($c < 10\%$, $\bar{n} < 10$), добавление метанола в бензольный раствор ПММА ведет к увеличению числа комплексов $C=O \dots HO$. Однако при дальнейшем росте концентрации метанола величина \bar{n} резко возрастает (рис. 3), так что количество свободных OH-групп в системе существенно не изменяется. Кроме того, по-видимому, начинают сказываться стерические затруднения при взаимодействии крупных метанольных ассоциатов с цепями ПММА. Об этом свидетельствует тот факт, что в сравнимых условиях число образующихся комплексов $C=O \dots HO$ в полимерных системах значительно меньше, чем в низкомолекулярных, как это видно из сравнения интенсивности полос

$\nu_{C=O}$ (рис. 1 и 2). В результате в интервале концентрации метанола 10–60% доля α связанных с метанолом групп C=O постоянна и мала по величине.

По существу, трехкомпонентную систему ПММА – бензол – метанол можно рассматривать как раствор двух полимеров: истинного полимера, образованного валентно связанными мономерными звенями ММА, и квазиполимера, цепочки которого состоят из молекул метанола, ассоциированных за счет водородных связей. Эта система является гомогенной при не слишком высоких значениях степени ассоциации метанола, величины, эквивалентной степени полимеризации. Однако при больших концентрациях метанола, когда $\bar{n} \approx 100$, настолько уменьшается вероятность контактов между разнородными цепями за счет образования водородных связей C=O...HO, что наступает состояние несовместимости и система расслаивается на две фазы.

Иная картина наблюдается при рассмотрении системы ПММА – бензол – ТХЭ. Прежде всего отметим, что эта система является гомогенной при любых соотношениях сорасторовителей. По сравнению с метанолом молекулы ТХЭ слабо ассоциированы (рис. 3), для жидкого ТХЭ $\bar{n} \approx 10$ и можно ожидать поэтому, что ТХЭ будет более активно взаимодействовать с цепями ПММА. Действительно, как видно из рис. 1, под влиянием ТХЭ перераспределение интенсивности между полосами $\nu_{C=O} 1732 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{C=O} \dots \text{ HO} 1705 \text{ см}^{-1}$ происходит более резко, чем в присутствии метанола. Из ИК-спектров следует, что при увеличении концентрации ТХЭ в системе относительное число α связанных C=O-групп ПММА постепенно возрастает и достигает максимального значения 0,7 (раствор ПММА в ТХЭ). Эта величина α меньше, чем для раствора низкомолекулярного эфира в ТХЭ, о чем уже упоминалось выше. В то же время она значительно больше, чем в случае системы ПММА – бензол – метанол, для которой α не превышает 0,15. Таким образом, проведенное спектроскопическое исследование показывает, что явление самоассоциации спиртов является фактором, определяющим структуру и свойства систем ПММА – бензол – спирты.

Авторы искренне признательны С. Я. Френкелю за проявленный им интерес к работе.

Вологодский молочный
институт

Поступила в редакцию
26 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Zivny, J. Pouchly, K. Solt, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 32, 2753, 1967.
2. K. Sato, A. Nishioka, Polymer J., 3, 244, 1972.
3. J. Katime, C. Strazielle, Makromolek. Chem., 178, 2295, 1977.
4. A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, Appl. Spectr. Rev., 2, 69, 1968.
5. R. E. Kagarise, K. B. Whetsel, Spectrochim. Acta, 18, 341, 1962.
6. Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Ж. прикл. спектроскопии, 15, 92, 1971.
7. И. С. Перелыгин, А. К. Хайретдинова. Докл. АН СССР, 184, 1109, 1969.