

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОРИЧНОГО ЭФИРА
ПОЛИ- β -ОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Ростовский Е. Н., Шефер И. А., Кочеткова И. С.

Введение коричных ацильных групп в полимеры различных химических классов нашло практическое применение в производстве разнообразных фоточувствительных материалов. Указанный прием позволяет создавать фоторезисты различного назначения, при этом свойства материала, соответствующие его конкретному применению, обеспечиваются подбором класса исходного полимера, а функция циннаматных групп состоит в превращении линейных макромолекул в трехмерные под действием света.

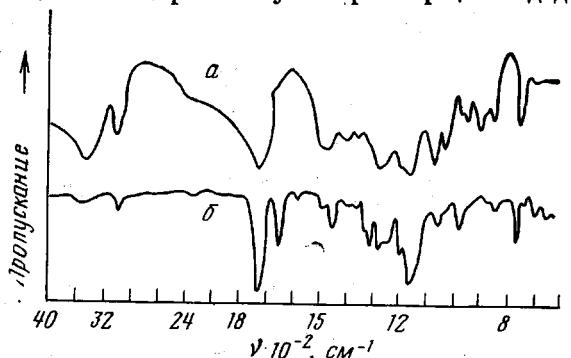


Рис. 1. ИК-спектры поли- β -оксиэтилметакрилата
(a) и КПОЭМ (б)

В настоящее время синтезированы способные к фотоструктурированию коричные производные ПВС [1], ПС [2], хлопковой целлюлозы [3], полимерного винилэтилового эфира [4], полизифиров [5].

Целью настоящей работы являлось установление условий синтеза коричного эфира поли- β -оксиэтилметакрилата (КПОЭМ) и сопоставление его по фоточувствительности, термостойкости и стабильности при хранении с коричным эфиром поливинилового спирта (КПВС) — первым из полимерных циннаматов, нашедших практическое применение для фотоматериалов.

Синтез КПОЭМ и КПВС проводили путем этерификации соответствующих гидроксодержащих полимеров хлорангидридом коричной кислоты в присутствии ДМАА по методике, описанной для получения кротоновых и сорбиновых эфиров ПВС [6, 7]. Циннаматы идентифицировали ИК-спектроскопически (рис. 1). Степень этерификации выделенных и очищенных образцов полимеров определяли по данным элементного анализа и УФ-спектроскопии (по оптической плотности полосы 280 нм) *. Фотоструктурирование проводили воздействием света лампы ПРК-2 на пленки толщиной 0,1 мкм в среде Ar, а сопоставление термостабильности выполняли в присутствии воздуха на пленках толщиной 10 мкм. Результаты этерификации представлены в таблице.

Данные таблицы показывают эффективность примененной нами методики получения коричных эфиров ПОЭМ и его сополимеров.

Сопоставление светочувствительности КПОЭМ и КПВС проводили путем сравнительного изучения кинетики исчерпания коричных групп под действием УФ-излучения. В работе [8] была показана зависимость фоточувствительности КПВС от степени его полимеризации. Для исключения

* ИК-спектры на спектрофотометре Ниппон-Бунко (модель DS-301) и УФ-спектры на Specord UY VIS сняты Э. О. Крац.

влияния указанного фактора при сравнении нами были использованы образцы полимеров, имеющие степень полимеризации ≈ 1000 . (Определение молекулярной массы исходных гидроксилсодержащих полимеров осуществляли по данным вискозиметрии, а мягкие условия полимериза-

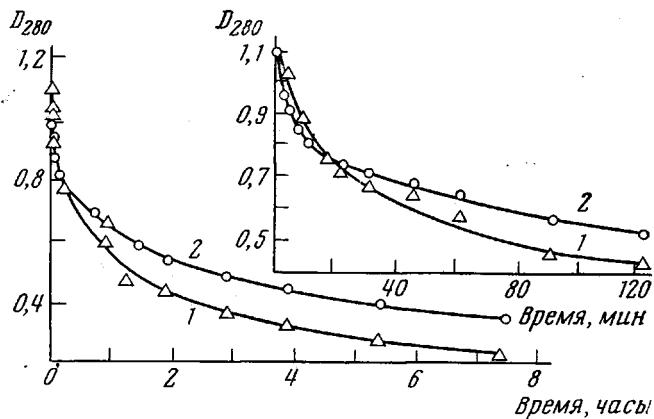


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы 280 нм от времени облучения пленки КПОЭМ (1) и КПВС (2)

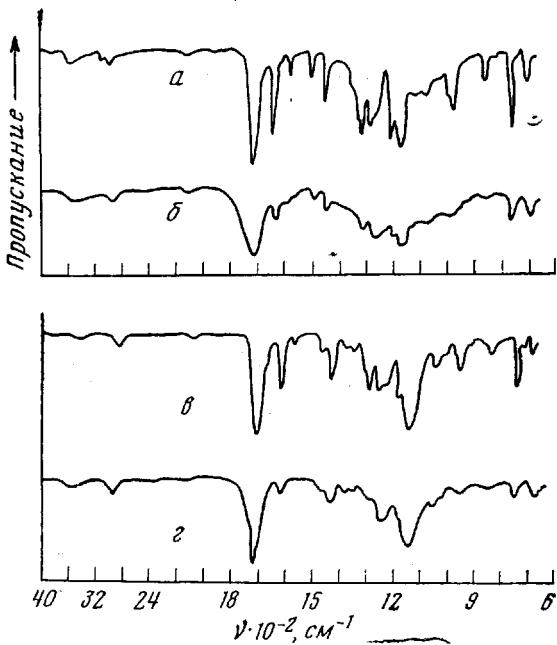


Рис. 3. ИК-спектры пленок КПВС (a, б) и КПОЭМ (в, г):
a, в – исходные, б, г – после прогревания при 200° в течение 24 час

ных превращений исключали возможность изменения степени полимеризации при этерификации.) Через определенные интервалы времени экспонирования пленок регистрировали УФ-спектры и измеряли оптическую плотность для полосы 280 нм .

Результаты опытов, представленные на рис. 2, показывают, что сопоставляемые полимеры близки по фоточувствительности. Вместе с тем следует отметить, что при хранении необлученных пленок в течение месяца в темноте пленка КПВС потеряла способность растворяться, тогда как КПОЭМ остался растворимым.

**Коричные эфиры различных полимеров со степенью полимеризации
≈1000**

Полимер	Степень этерификации, %		
	по данным омыления	элементный анализ	УФ-спектры
ПВС	94	92	93
ПОЭМ *	—	94	96
ПОЭМ + ММА ** (1 : 1)	—	91	93
ПОЭМ + стирол (1 : 1)	—	95	—

* Поли-β-оксиэтилметакрилат. ** Метилметакрилат.

Представлялось полезным сравнение стабильности полимеров при нагревании. На рис. 3 приведены ИК-спектры образцов полимеров до и после прогревания при 200° в течение 24 час. Видны значительные изменения в спектре КПВС и почти полное сохранение спектральных полос для КПОЭМ. Внешне пленка первого образца становится после прогревания интенсивно желтой, тогда как КПОЭМ остается бесцветным. Убыль веса сравниваемых пленок составила около 10 и 0,1% соответственно.

Нам представляется, что различие в термостабильности вызвано отщеплением коричной кислоты в случае КПВС, аналогичным термической деструкции ПВА, описанной в работе [9], и облегчающимся вследствие образования цепочек сопряженных связей С=С. Для КПОЭМ образование подобной структуры в случае первоначального отщепления кислоты невозможно, что и проявляется в повышенной стабильности.

Институт высокомолекулярных соединений АН ССР

Поступила в редакцию
2 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. L. M. Minsk, P. Werter, Van Deusen, Пат. США 2690966, 1954; Chem. Abstrs., 49, 86C, 1955.
2. M. Kato, J. Polymer Sci., B7, 605, 1969.
3. С. Т. Шапошникова, Б. И. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Химия и физико-химия природных синтетических полимеров, «Наука», Ташкент, 1964, вып. 2, стр. 43.
4. M. Kato, M. Hasegawa, T. Ishejo, J. Polymer Sci., B8, 263, 1970.
5. T. Nishecubo, M. Imaura, T. Ichijyo, T. Takaoka, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1973, № 10, 1851.
6. Е. Гилажов, И. А. Шефер, Е. Н. Ростовский, Доклады третьей республиканской научно-технической конференции по нефтехимии, т. 2, Гурьев, 1974, стр. 117.
7. В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко, Высокомолек. соед., B19, 234, 1977.
8. M. Tsuda, J. Polymer Sci., A2, 2907, 1964.
9. N. Grassie, Trans. Faraday Soc., 48, 379, 1952.