

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A)XXVII

1985

№ 8

УДК 541.(14+64):546.34

## ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ К УФ-ИЗЛУЧЕНИЮ И ИХ РАСТВОРИМОСТЬ В СЛАБЫХ ЩЕЛОЧАХ

*Кольцов Ю. И., Кузнецова Н. П., Соломоненко Г. В.,  
Юдина В. И.*

Оценена чувствительность тонких слоев фенолформальдегидных смол новолачного и резольного типов и поли-*n*-винилфенола к излучению с длинами волн короче 350 нм. Новолачные смолы теряют растворимость с увеличением дозы облучения, а растворимость резольных при этом возрастает. Резольные смолы подвергаются фотодеструкции, а новолачные фотополимеризации.

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) широко применяют в качестве атмосферостойких покрытий на различных поверхностях [1, 2], они также входят в состав ряда химически стойких композиций, в том числе и обладающих светочувствительными свойствами [3]. Поэтому весьма важно располагать сведениями о воздействии УФ-излучения на ФФС. В литературе, однако, по этому вопросу имеются весьма ограниченные указания об относительной свето- и атмосферостойкости ФФС [1].

Нами оценена чувствительность ФФС к излучению с длинами волн короче 350 нм, т. е. в диапазоне поглощения ими УФ-излучения. Исследовали образцы промышленных и экспериментальных ФФС<sup>1</sup> как новолачного, так и резольного типов, полученные конденсацией различных фенолов с формальдегидом, а также полимеризационной фенольной смолы (поли-*n*-винилфенола).

Образцы смол растворяли в диоксане или диглиме для приготовления 20%-ных растворов. Из полученных растворов методом центрифugирования с последующей сушкой формировали тонкие слои (до 1000 нм) на кварцевых или кремниевых полированных пластинах. Сушку проводили в конвекционной камере при 95±5° в течение 30 мин. Для полученных слоев замерили скорость растворения в щелочных отиттированных растворах до и после УФ-экспонирования. Облучение осуществляли интегральным световым потоком ртутно-ксеноновой лампы ДРКсШ-500 с эллиптическим отражательным зеркалом с полушириной полосы отражения 220–320 нм. Удельная мощность в плоскости облучения составляла ~10 мВт/см<sup>2</sup>. Исходные толщины покрытий измеряли на профилометре. Дополнительно контролировали изменение ММР слоев методом ГПХ. Для этого использовали набор из четырех последовательно соединенных колонок из нержавеющей стали с внутренним диаметром 7 мм, длиной 30 см, заполненных  $\mu$ -стиролем с диаметром пор 100, 500, 10<sup>4</sup> и 10<sup>5</sup> Å соответственно.

В качестве детектирующих устройств использовали дифференциальный рефрактометр и ультрафиолетовый детектор, работающий на длине волны 254 нм. Растворителем служил ТГФ, очищенный от перекисей, осущеный и свежеперегнанный.

Были подобраны следующие условия разделения: температура комнатная; давление 40 атм; расход ТГФ 1,1 мл/мин; шкала чувствительности рефрактометра ×4; шкала чувствительности UV-детектора 0,5; доза анализируемого раствора полимера 100 мкл; концентрация раствора полимера 0,1%. Для приготовления раствора полимера такой концентрации в 10 мл ТГФ растворяли слой полимера с трех подложек диаметром 63 мм при толщине покрытия 0,5–1,0 мкм.

УФ-спектры образцов записывали на двулучевом спектрофотометре для тонких слоев на кварцевых пластинах. ИК-спектры записывали на двулучевом ИК-спектрометре с использованием слоев на КBr или 3%-ных растворов в диоксане.

Характеристики смол, взятых для исследования, приведены в таблице, где включены данные по удельному поглощению  $K_\lambda$  при длинах волн мак-

<sup>1</sup> Опытные образцы ФФС были предоставлены Кемеровским НИИХП.

симального и минимального поглощения и по стойкости к щелочи. Последняя оценена путем определения концентрации щелочи, обеспечивающей одну и ту же скорость растворения слоя смолы.

Как видно, значения  $K_{\lambda}$  ФФС при  $\lambda=280$  нм довольно высоки и близки между собой, что указывает на значительное поглощение излучения с такой длиной волны приповерхностным слоем. Коэффициенты поглощения при  $\lambda=255$  нм значительно ниже и заметно различаются между собой для новолачных и резольных смол и поли-*n*-винилфенола. У первых  $K_{255}$  в 1,5–2,0 раза меньше, так что можно считать, что тонкие слои новолачных смол достаточно прозрачны к излучению с  $\lambda=255 \pm 5$  нм.

Растворимость фенольных смол в щелочи уменьшается при переходе от фенола к крезолу и от новолачных смол к резольным. Концентрации щелочи, необходимые для растворения их с одной скоростью, при этом соответственно возрастают.

Изменение скоростей растворения соответствующих покрытий для этих концентраций в зависимости от дозы облучения показано на рис. 1. Полученные сенситограммы достаточно наглядно свидетельствуют о существенном различии в чувствительности ФФС к УФ-излучению. Растворимость новолачных и резольных ФФС изменяется различным образом: растворимость новолачных смол уменьшается при воздействии УФ, а резольных увеличивается с ростом дозы облучения.

Среди исследованных смол ПВФ и переосажденная СФ-141 отличаются явно выраженной пороговой чувствительностью. До экспозиции 60 и 40 с соответственно их стойкость к щелочи не изменяется, а затем она изменяется довольно быстро. Последнее указывает на высокую контрастность действия. Коэффициент контрастности  $\gamma$ , определенный по тангенсу угла наклона кривой за пороговой экспозицией, составляет соответственно 4 и 3 в использованных щелочных растворах. Товарная СФ-141 не имеет выраженной пороговой чувствительности, вероятно, вследствие большой полидисперсности.

Другие исследованные образцы имеют меньшие  $\gamma$  и изменяют свою растворимость в щелочах при значительно меньших экспозициях. Однако эквивалентное изменение растворимости достигается для них при значительно больших экспозициях, чем для СФ-141.

Изменение ММР смол при облучении показано на рис. 2. Для резольных ФФС характерно уменьшение количества высокомолекулярных олигомеров. При облучении ММР изменяется, и  $M_w$  смещается в область более низких значений. Это указывает на фотодеструкцию резольных смол при УФ-облучении. Облучение новолачной смолы приводит к смещению ММР в сторону больших ММ. Это свидетельствует о фотополимеризации новолачных ФФС под действием УФ-излучения, вероятно, вследствие дезактивации образующихся феноксильных радикалов [4]. Для полимеризационной смолы, как и для новолачной, наблюдается смещение ММР в сторону высокомолекулярных олигомеров. Можно предположить, что

Характеристики исследованных смол

Смола (марка)	Тип смолы	$M_w$	Полидис- персность $n$	$T_{пл}^{\circ}$ (каплепад)	Удельное поглощение *, $\text{мкм}^{-1}$	$c_{кон.} \%,$ для $V_{раств.} =$ $= 10 \pm 1 \text{ нм}/\text{с}$
СФ-0116	Новолачная ФФС	2100	3,15	93–103	0,58/2,44	$0,13 \pm 0,005$
СФ-141	Крезолформальде- гидная	1770	2,55	110–125	0,56/2,3	$0,45 \pm 0,01$
Переосаж- денная СФ-141	»	1370	2,2	>150	0,50/2,24	$0,62 \pm 0,01$
СФ-381Ф	Резольная	1650	2,82	80–90	0,87/1,9	$0,795 \pm 0,005$
СФ-Р	Резольная ФФС	1740	2,4	>150	0,84/1,8	$0,89 \pm 0,01$
П- <i>n</i> -ВФ	Полимеризацион- ная фенольная	3000	1,6	178–185	1,08/2,1	—

\* В числителе при  $\lambda=255$ , в знаменателе при  $\lambda=280$  нм.

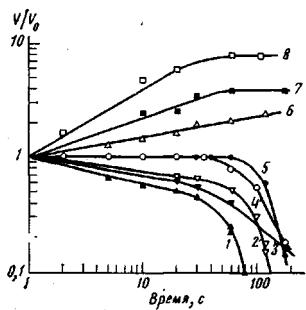


Рис. 1

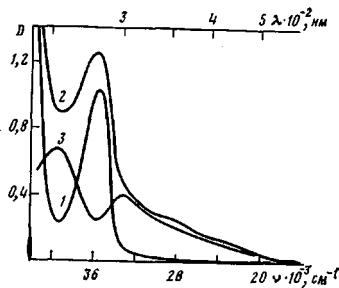


Рис. 3

Рис. 1. Изменение относительных скоростей растворения фенольных смол при УФ-облучении (сенситограммы фенольных смол): 1 — СФ-141, 0,45% КОН; 2 — СФ-141, 0,6% КОН; 3 — СФ-0116, 0,2% КОН; 4 — СФ-141 переосажденная, 0,6% КОН; 5 — ПВФ, 0,1 н.  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ; 6 — СФ-Р, 0,9% КОН; 7 — СФ-381Ф, 0,8% КОН; 8 — СФ-381Ф, 0,7% КОН

Рис. 2. Хроматограммы фенольных смол СФ-381Ф (1); СФ-Р (2); СФ-141 (3) и ПВФ (4) до (сплошные линии) и после экспонирования (штриховые линии)

Рис. 3. УФ-спектры смолы СФ-141 до (1) и после облучения (2) и дифференциальный спектр (3)

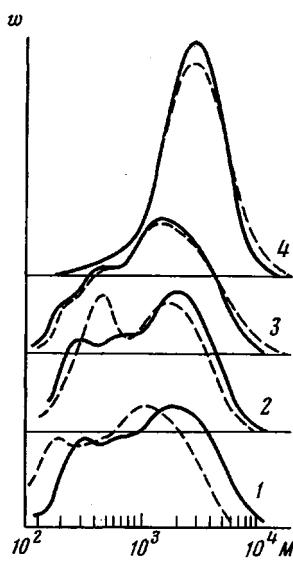


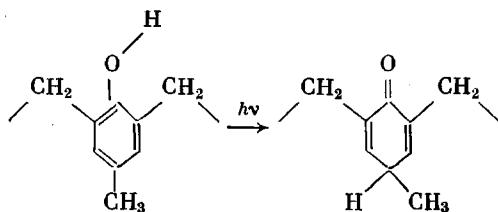
Рис. 2

имеет место однотипность процессов, протекающих при УФ-облучении ПВФ и новолачной ФФС.

Дополнительно в ПВФ в отличие от конденсационной новолачной ФФС возможна фотополимеризация по концевым винильным группам, присутствие которых можно предположить в небольшом количестве.

На рис. 3 представлены УФ-спектры ФФС до и после облучения. При облучении всех исследованных смол наблюдается увеличение поглощения в диапазоне длин волн 240–500 нм, причем наибольший прирост интенсивности относится к областям 250–260 и 300–500 нм. Следует заметить, что поскольку при облучении прозрачность изученных смол в диапазоне 250–500 нм падает, необходимые экспозиции для фотопревращений существенно возрастают с глубиной слоя. Количественно изменения в УФ-спектрах связаны с изменением в растворимости смол после облучения. Для ПВФ наблюдается вначале снижение интенсивности полосы в области 250–300 нм (вероятно, вследствие убыли концевых двойных связей) с последующим ростом поглощения, как и для других смол.

Дифференциальные спектры облученных покрытий относительно необлученных имеют полосы поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 250$  и 300 нм, которые могут быть отнесены к циклогексадиенонам [5]. Последние могут образоваться в результате фототаутомеризации по схеме



Предложенная схема подтверждается изменениями в ИК-спектрах облученных слоев относительно необлученных, а именно убылью полосы поглощения валентных колебаний фенольных гидроксилов  $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$  и увеличением поглощения при  $2880 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) и  $1640-1650 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Длительное УФ-облучение на воздухе приводит к появлению в ИК-спектре полосы с максимумом  $1725 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к валентным колебаниям карбонила, сопряженного с атомом кислорода [6]. Аналогичное объяснение можно дать и для ПВФ.

Резольные ФФС в отличие от новолачных и ПВФ содержат в молекуле фенольные и метилолфенильные ядра, соединенные метиленэфирными мостиками [2, 7]. Последние, вероятно, ответственны за протекание процессов фотодеструкции под действием УФ-облучения, что не противоречит опубликованным данным [4]. УФ-спектры указывают, что также происходит фототаутомеризация ароматических звеньев в резольной смоле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бахман А., Мюллер К. Фенопласти. М.: Химия, 1978, с. 288.
2. Соломон Д. Г. Химия органических пленкообразователей. М.: Химия, 1971, с. 349.
3. Боков Ю. С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты. М.: Радио и связь, 1982, с. 136.
4. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 675.
5. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967, с. 203.
6. Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 55.
7. Бильмайер Ф. Введение в химию и технологию полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 379.

Поступила в редакцию  
19.I.1984

#### SENSITIVITY OF PHENOL RESINS TO UV-IRRADIATION AND THEIR SOLUBILITY IN WEAK ALKALIS

*Kol'tsov Yu. I., Kuznetsova N. P., Solomonenko G. V., Vudina V. I.*

#### Summary

The sensitivity of thin layers of phenolformaldehyde resins of novolac and resol types and poly-*p*-vinylphenol to irradiation having the wave length below 350 nm has been evaluated. Novolac resins lose the solubility with increasing of the irradiation dose, while the solubility of resol resins is increased. The resol resins are subjected to photodegradation, while the novolac ones to photopolymerization.