

УДК 541.64:547.39

**О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АНГИДРИДИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
В СРЕДЕ СУЛЬФОЛАНА**

Вайнер А. Я., Досовицкая И. Е., Дюмаев К. М., Лиманова В. Ф.

Исследованы закономерности внутримолекулярной ангидридизации сополимера MMA с метакриловой кислотой под действием уксусного ангидрида в среде сульфолана в интервале температур 160–185°. Методами ИК-спектроскопии и ЯМР¹³C изучены состав и строение ангидризированного сополимера и показано, что циклизация исходного сополимера приводит к образованию в макромолекулах шестичленных циклов типа глутарового ангидрида.

Частичная ангидридизация сополимеров MMA с метакриловой кислотой (МАК) оказывает существенное влияние на стойкость модифицированных сополимеров в процессах термической, радиационной и плазмохимической деструкции [1–6]. Уже при относительно малом содержании (10–15 мол. %) метакрилового ангидрида (МАА) в соответствующих тройных сополимерах стойкость последних при плазмохимическом распылении, например, увеличивается в 1,5–2 раза по сравнению с исходным сополимером, что делает возможным практическое использование модифицированных таким образом сополимеров MMA—МАК в процессах электронно-лучевой литографии [6].

Обычно ангидридизацию сополимеров MMA—МАК проводят при термолизе тонких полимерных пленок, нанесенных на подложку [7, 8], при этом образуются как внутри-, так и межмолекулярные ангидридные группы. Описано получение линейного циклизованного сополимера MMA—МАК при термолизе порошка исходного сополимера с последующей обработкой продуктов термолиза этилцеллозольвацетатом и отделением гель-фракции фильтрованием [3]. Недостатки указанного метода синтеза очевидны.

Настоящая работа посвящена изучению возможности внутримолекулярной ангидридизации сополимеров MMA—МАК в гомогенных условиях. Такая циклизация в общем случае осуществляется за счет одновременного протекания двух реакций — конденсации соседних карбоксильных групп друг с другом и карбоксильных со сложнэфирическими группами [9].

В данной работе исследовали ангидридизацию сополимеров MMA—МАК с небольшим содержанием (~30 мол. %) МАК, поскольку ранее нами было установлено [10], что радиационные свойства сополимеров MMA—МАК в значительной мере зависят как от общего содержания звеньев МАК в сополимере, так и от степени равномерности их распределения вдоль полимерной цепи. Наибольший практический интерес представляют сополимеры с небольшим содержанием МАК, полученные кислотным гидролизом ПММА, когда обеспечивается бернуллиевское распределение звеньев. Кроме того, было показано [3, 5], что в качестве позитивного электронорезиста наиболее целесообразно использовать тройной сополимер MMA—МАК—МАА с мольным соотношением звеньев 70 : 15 : 15 соответственно. Этот сополимер был получен при широлизе бинарного сополимера MMA—МАК, в котором содержание МАК составляло 25 мол. %.

Использовали промышленный суспензионный ПММА марки ЛСОМ (ОСТ 6-01-67-77) с $\bar{M}_w = 3,9 \cdot 10^4$, определенной методом ГПХ. Растворители и реагенты очищали по описанным в литературе методикам [11], их константы соответствовали литера-

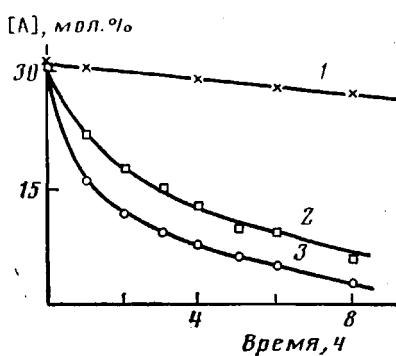


Рис. 1. Кинетические кривые разложения ангидридных групп при 20° (1), 60° (2) и 80° (3) в ДМФА

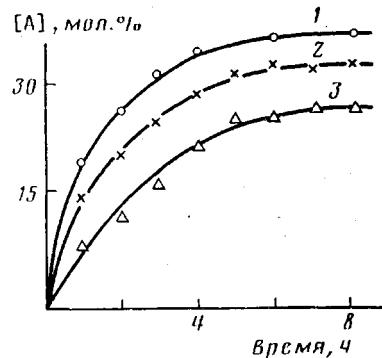


Рис. 2. Кинетические кривые ангидридизации сополимера при 185° (1), 180° (2) и 160° (3)

турным данным. Содержание влаги в растворителях по Фишеру колебалось в пределах 0,01–0,02%.

Синтез сополимера MMA – МАК. В раствор 50 г ПММА в 100 мл ледяной уксусной кислоты добавляли при перемешивании 500 мл концентрированной серной кислоты. Гидролиз вели при 40° в течение 5 ч. Сополимер выделяли высаждением реакционной массы в ледяную воду, осадок отделяли на фильтре и многократно промывали дистиллированной водой. Полимер очищали двукратным переосаждением из диоксана в петролейный эфир и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

Синтез сополимера MMA – МАК – МАА. В раствор 4 г сополимера MMA – МАК в 48 мл сульфолана добавляли при перемешивании 16 мл уксусного ангидрида. Циклизацию проводили при 185° в атмосфере сухого аргона в течение 4 ч. Тройной сополимер выделяли из раствора высаждением в CCl_4 . Сополимер очищали двукратным переосаждением из диоксана в дистилловый эфир и экстракцией эфиrom в аппарате Сокслета. Полученный сополимер сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Характеристики сополимеров MMA – МАК и MMA – МАК – МАА приведены в табл. 1.

Изучение кинетики ангидридизации сополимера MMA – МАК в смеси сульфолан – уксусный ангидрид проводили в ампулах, которые заполняли в атмосфере сухого аргона. Содержание компонентов реакционной смеси то же, что и при синтезе сополимера MMA – МАК – МАА. Образцы тройных сополимеров выделяли и очищали описанным выше способом. Содержание ангидридных групп в сополимерах определяли потенциометрически морфолиновым методом в среде ДМФА [12].

Для идентификации низкомолекулярных продуктов внутримолекулярной ангидридизации сополимера MMA – МАК содержимое колбы по окончании реакции переносили в ампулы, которые откачивали до 0,133 Па, летучие продукты конденсировали при температуре жидкого азота и далее анализировали с помощью хроматомасс-спектрометрии на приборе LKB-2091. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток эмиссии 25 мА, температура ионизационной камеры 200°. Разделение компонентов реакционной смеси проводили с использованием насадочной колонки 3 м × 33 мм, содержащей Карбовакс-20M, нанесенный на хроматон W (программирование температуры от 50 до 200° со скоростью 5 град/мин: газ-носитель – гелий).

ММ полимеров определяли методом ГПХ по описанной методике [13] на хроматографе «Waters» (модель 200) с набором стирогелевых колонок при 30° с использованием ТГФ в качестве элюента.

Средний состав сополимеров определяли методом ЯМР¹³C [14, 15]. Спектры ЯМР¹³C регистрировали на спектрометре WP-80 фирмы «Bruker» с рабочей частотой на ядрах ¹³C 20, 115 МГц в импульсном режиме с последующим фурье-преобразованием при шумовой развязке от ядер ¹H и температуре в датчике 38°. Стабилизацию проводили на ядрах дейтерия дейтеропиридина. Измерения хим. сдвигов выполняли по сигналу диоксана в качестве внешнего стандарта (δ =67,4 м.д.). Хим. сдвиги ядер углерода указаны относительно тетраметилсиликата в миллионных долях (шкала δ). Для записи спектров ЯМР¹³C готовили 10%-ные растворы сополимеров в смеси пиридина с дейтериопиридином (1:1 по объему).

ИК-спектры сополимеров регистрировали на спектрофотометре «Perkin – Elmer-580» в интервалах волновых чисел 900–2000 cm^{-1} . Использовали образцы в виде пленок толщиной 1–1,5 мкм, отлитых на кремниевые пластинки из растворов в этилцеллозолацетате.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в ацетате при 30° в капиллярном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем.

Выбор растворителя для исследования внутримолекулярной циклизации сополимера MMA – МАК был ограничен требованием его химической инертности к ангидридным группам и необходимостью сохранения гомогенности реакционной среды на всех стадиях процесса. Кроме того, искомый растворитель должен быть в достаточной степени высококипя-

щим. Эти обстоятельства существенно ограничивают выбор растворителя для проведения изучаемой модификации. Заметим, что авторы ряда работ [16–18] доказывали линейность полученных ими полиангиридов тем, что указанные полимеры почти полностью растворялись в таких растворителях, как ДМФА, DMAA и ДМСО. Однако мы в предварительных опытах установили, что ни один из перечисленных растворителей не может считаться инертным к ангидридным группам рассматриваемого типа. На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования ангидридных групп в сополимере MMA – MAK – МАА при их взаимодействии с ДМФА, в котором скорость разложения этих групп среди перечисленных выше растворителей максимальна. Распад ангидридных групп в ДМФА идет с довольно высокой скоростью, так что при 80° указанные группы полностью исчезают уже через 8–9 ч. Таким образом, растворимость ангидризованных сополимеров MMA – MAK в ДМФА не может служить надежным критерием наличия в этих макромолекулах только внутримолекулярных циклов.

В настоящей работе в качестве растворителя был выбран сульфолан, который, как было показано ранее [19], оказался инертным к ангидридным группам в сополимерах стирола с малеиновым ангидридом. Кроме того, в патентной литературе имеются рекомендации по использованию этого растворителя при дегидратации малеиновой кислоты [20]. Следует, однако, заметить, что термическая циклизация сополимера MMA – MAK в среде сульфолана даже при 180° практически не наблюдается, хотя термолиз пленки указанного полимера при той же температуре, по данным хромато-масс-спектрометрии, сопровождается весьма заметным выделением метанола и воды.

Для выведения из сферы реакции низкомолекулярных продуктов мы использовали в качестве химического агента циклизации уксусный ангидрид, который был ранее рекомендован для ангидризации в растворе полиметакриловой кислоты [21]. Специальные опыты по определению влияния содержания уксусного ангидрида на степень циклизации сополимера MMA – MAK показали необходимость довольно значительного его избытка, чтобы скорость модификации была заметной. Дальнейшие опыты по ангидризации сополимера MMA – MAK проводили в смеси сульфолана с уксусным ангидридом, взятых в соотношении 3 : 1 по объему.

На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления ангидридных групп в сополимере MMA – MAK в интервале температур 160 – 185° . Кривые имеют типичный для внутримолекулярной циклизации характер с выходом на насыщение величины степени ангидризации. Согласно приближенному расчету, основанному на допущении, что в рассматриваемой системе циклизация осуществляется только при конденсации соседних карбоксильных и сложноэфирных групп с отщеплением метанола, это «запределивание» реакции соответствует степени ангидризации 17–20%. Дальнейшее увеличение температуры приводит к интенсивному выпадению из раствора спиртого полимера вследствие образования межмолекулярных ангидридных групп. Реакционная система снова становится гомогенной при добавлении морфолина, который, как известно, количественно взаимодействует с ангидридными группами [12]. Таким образом, 185 – 190° – верхняя температурная граница, выше которой невозможно в рассматриваемой системе осуществить внутримолекулярную циклизацию сополимера MMA – MAK без параллельного образования спиртого полимера.

Интересно отметить, что в нашем случае только при $\sim 150^\circ$ можно наблюдать сколь-нибудь заметную циклизацию указанного сополимера, в то время как авторы работы [21] считают, что уже при 80° под действием уксусного ангидрида происходит полная ангидризация полиметакриловой кислоты в среде ДМСО. Можно предположить, что в выбранных нами условиях ангидризация сополимера MMA – MAK действительно протекает практически полностью за счет конденсации соседних карбоксильных и сложноэфирных групп.

Наблюдаемое в настоящей работе «самоингибирование» при внутримолекулярной ангидридизации сополимера MMA — MAK обусловлено, очевидно, рядом факторов, причем в первую очередь, на наш взгляд, следует назвать конфигурационный эффект, который проявляется в зависимости реакционной способности цеппрореагировавшего звена от того, в центре какой из триад трех возможных типов (изо-, гетеро- или синдио-) находится это звено [22, 23]. Во внутримолекулярных реакциях между двумя соседними функциональными группами, приводящих к образованию циклов, изотактический полимер обычно более реакционноспособен. Так, циклодегидратация изотактической полиметакриловой кислоты протекает значительно интенсивнее ангидридизации соответствующего синдиотактического полимера [24]. Далее гидролиз ПММА в смеси серной кислоты с уксусной протекает таким образом, что сложноэфирные группы в изотактических триадах оказываются в 43 раза более реакционноспособными по сравнению с теми же группами в синдиотактическом полимере [25].

Необходимо также отметить, что кислотный гидролиз ПММА, а именно в подобных условиях был получен нами сополимер MMA — MAK, использованный в настоящей работе, практически не изменяет микротактичность исходного полимера [25].

Конфигурационный эффект при реакции внутримолекулярной ангидридизации сополимера MMA — MAK может быть установлен при сравнении спектров ЯМР ^{13}C исходного сополимера и продукта его частичной циклизации. На рис. 3 представлена наиболее информативная в спектрах указанных сополимеров область резонансного поглощения карбонильных атомов углерода. Тонкая структура, наблюдаемая в спектрах, обусловлена как стереоизомерией, так и характером распределения звеньев MMA и MAK по цепи [14, 15]. При предположении, что пик каждой индивидуальной триады имеет лоренцеву форму линии, на ЭВМ проводили моделирование экспериментальных спектров в области поглощения угле-

Таблица 1

Характеристики сополимеров

Сополимер	Состав сополимера, мол. %			$[\eta]$ (ацетон, 30°), дЛ/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	Степень тактичности, %		
	MMA	МАК	МАА			I	H	S
ПММА	100	—	—	0,14	3,9	4,2	37,3	58,5
MMA — MAK	71	29	—	0,16	4,0	4	35	61
MMA — MAK — МАА	76	12	12	0,16	4,0	—	—	—

Таблица 2

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров MMA — MAK и MMA — MAK — МАА в области резонансного поглощения карбонильных углеродов сложноэфирных и карбоксильных групп

Триада *	Тактичность	Пик, № (рис. 3, а)	Хим. сдвиг, м. д.	Вероятность присоединения	Пик, № (рис. 3, б)	Хим. сдвиг, м. д.	
						сополимер MMA — MAK	
A _r A _m A	H	I	177,1	0,09	I	177,1	
A _r A _r B	H	II	177,3	0,08	II	177,3	
B _r A _m B	H	III	177,4	0,01	III	177,5	
A _r A _r A	S	IV	177,9	0,23	IV	177,9	
A _r A _r B	S	V	178,2	0,22	V	178,3	
B _r A _r B	S	VI	178,4	0,05	VI	178,6	
A _m B _m A	I	VII	178,8	0,04	—	—	
A _r B _m A	H	VII	179,4	0,10	VII	179,4	
B _r B _m A	H	IX	179,7	0,08	—	—	
A _r B _r A	S	X	180,6	0,06	VIII	180,5	
B _r B _r A	S	XI	181,0	0,04	IX	180,7	

* А — звено MMA, В — звено MAK.

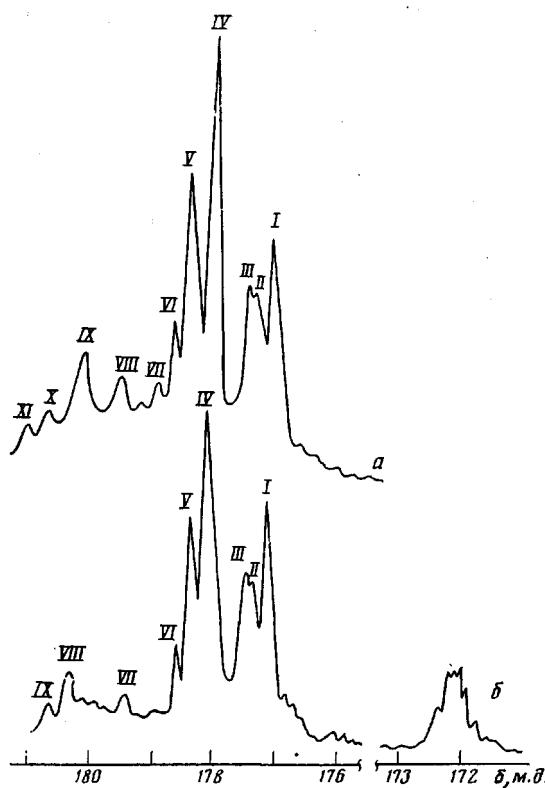


Рис. 3. Спектры ЯМР¹³ С сополимера MMA — MAK (a) и сополимера MMA — MAK — МАА (б)

родных атомов карбонилов в сложноэфирных группах, варьируя параметры пиков (положение, интенсивность и ширина линии на полувысоте) до достижения наибольшего сходства экспериментального и рассчитанного спектров.

Полученные данные представлены в табл. 2, где также содержатся сведения о вероятностях присоединения конфигурационно-композиционных триад, рассчитанных по стандартным уравнениям [26, 27]. Из табл. 2 видно, что в исходном сополимере MMA — MAK сложноэфирные и карбоксильные группы входят в состав изо-, синдио- и гетеротактических триад, причем при ангидридизации этого сополимера полностью исчезают только изотактическая триада при 178,8 м.д. и гетеротактическая триада при 179,7 м.д. В обеих триадах звено MAK находится в мезоположении относительно звена MMA.

В спектре ЯМР¹³С тройного сополимера MMA — MAK — МАА наблюдаются сигналы резонансного поглощения карбонильных углеродов шестичленных циклических ангидридов, лежащие в области более сильных полей по сравнению с сигналами атомов углерода в карбонилах сложноэфирных и карбоксильных групп [28]. Меньшее расщепление этих сигналов по сравнению с сигналами карбонильных углеродов в спектре сополимера MMA — MAK (рис. 3) можно, по-видимому, связать с высказанным предположением, что изучаемая внутримолекулярная циклизация осуществляется прежде всего за счет конденсации наиболее реакционноспособных сложноэфирных и карбоксильных групп и их исчерпание прекращает дальнейшую ангидридизацию.

Принципиально может существовать еще одна причина, вызывающая запределивание при циклизации сополимера MMA — MAK. Речь идет о возможности одновременного протекания обратной реакции — раскрытии ангидридных групп отщепляемым при конденсации карбоксильных и сложноэфирных групп метанолом, если используемый в настоящей работе избыток уксусного ангидрида недостаточен для полного выведения

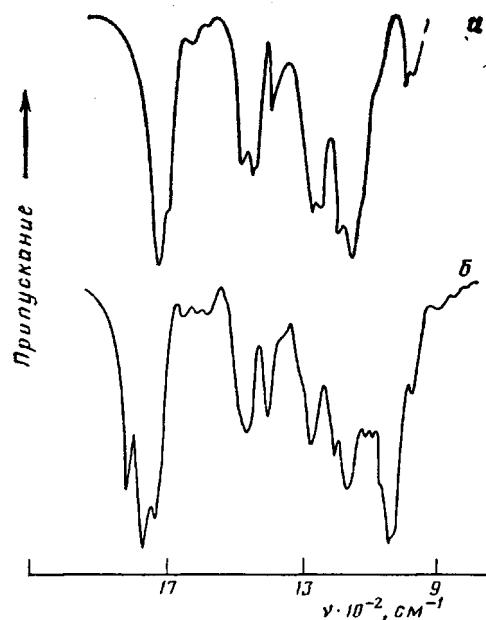


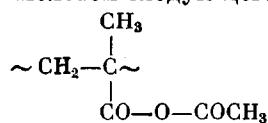
Рис. 4. ИК-спектры сополимера MMA - MAK (а)
и сополимера MMA - MAK - МАА (б)

спирта из сферы реакции. В таком случае в реакционной системе устанавливается равновесие, причем среди низкомолекулярных продуктов реакции должен быть метанол. Однако из летучих продуктов изучаемого процесса мы обнаружили только образующиеся при взаимодействии метанола и уксусного ангидрида метилацетат и уксусную кислоту, которые присутствовали в практически эквивалентных количествах, что подтверждает наше предположение относительно внутримолекулярной ангидридизации сополимера MMA - MAK посредством преимущественной конденсации соседних по цепи карбоксильных и сложноэфирных групп. Отсутствие метанола среди реакционных продуктов делает маловероятной возможность существования равновесия при циклизации сополимера MMA - MAK в описанных условиях.

Меньшее расщепление наблюдаемого (рис. 3) сигнала ангидридных групп по сравнению с сигналом сложноэфирных групп можно, по-видимому, связать с высказанным предположением о том, что внутримолекулярная циклизация сополимера MMA - MAK осуществляется прежде всего за счет конденсации наиболее реакционноспособных сложноэфирных и карбоксильных групп и их исчерпание прекращает дальнейшую ангидридизацию.

В ИК-спектре сополимера MMA - MAK - МАА (рис. 4) появляется новое поглощение при 1760 и 1800 см^{-1} , причем полоса с более высокой частотой менее интенсивна, чем полоса с меньшей частотой. Такое поглощение характерно для валентных колебаний карбонильной группы шестичленных циклов типа глутарового ангидрида [29]. Кроме того, новая полоса при 1020 см^{-1} (валентные колебания группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) также относится к шестичленным ангидридным циклам.

Наряду с внутримолекулярной ангидридизацией в выбранных условиях модификации сополимеров MMA - MAK можно было ожидать также образование смешанных ангидридов между карбоксильными группами сополимера и уксусной кислотой следующего типа:



Такие структуры характеризуются тем, что их карбонильное поглощение имеет большую интенсивность на высокой частоте, чем на низкой [29]. Для решения вопроса о возможности образования смешанных ан-

тидридов в выбранных в настоящей работе условиях модификации сополимеров MMA — МАК проводили пиролиз ангидризированного полимера при 250° с последующим анализом летучих продуктов с помощью хромато-масс-спектрометрии. В полученной хроматограмме не наблюдается пика, отвечающего уксусной кислоте, что подтверждает отсутствие в модифицированном сополимере смешанных ангидридных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grant D. H., Grassie N. Polymer, 1960, v. 1, № 4, p. 445.
2. Рябов А. В., Калинушкин Б. М. В кн.: Тр. по химии и хим. технологии, Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1968, вып. 2, с. 205.
3. Hatzakis M. Pat. 4087569 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1978, v. 89, № 16, 138402b.
4. Kitakohji T., Yoneda Y., Kitamura K., Okuyama H., Murakawa K. J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, № 11, p. 1881.
5. Moreau W., Merritt D., Moyer W., Hatzakis M., Johnson D., Pederson L. J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1989.
6. Pederson L. A. J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, № 1, p. 205.
7. Johnson D. E., Pederson L. A. Pat. 4074031 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1978, v. 88, № 22, 161484z.
8. Roberts E. D. Polymer Engng Sci., 1983, v. 23, № 17, p. 968.
9. Калинушкин Б. М., Рябов А. В. В кн.: Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1968, вып. 1, с. 38.
10. Вайнер А. Я., Лиманова В. Ф., Дюмаев К. М., Быстрова Н. М., Эрлих Р. Д. А. с. 721794 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1980, № 10, с. 182.
11. Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1966.
12. Вайнер А. Я., Досовицкая И. Е., Дюмаев К. М., Сбитнева Н. Д. Завод. лаб., 1980, т. 46, № 9, с. 801.
13. Колегов В. И., Погапов В. Н., Ступень Л. В., Самарин А. Ф., Камышенкова Л. И., Семчиков Ю. Д. Пласт. массы, 1984, № 1, с. 29.
14. Johnson D. E., Lyerla J. R., Horikawa F. F., Pederson L. A. Anal. Chem., 1977, v. 49, № 1, p. 77.
15. Lyerla J. R. IBM. J. Res. and Developm., 1977, v. 21, № 2, p. 411.
16. Eisenberg A., Yokoyama T., Sambalido E. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 7, p. 1717.
17. Greenberg A. R., Kamel I. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 9, p. 2137.
18. Miura A., Hideyama S., Higashikawa I. Заявка 2946205 (ФРГ).— Printed in Chem. Abstrs, 1980, v. 93, № 26, 248264y.
19. Вайнер А. Я., Досовицкая И. Е., Дюмаев К. М. А. с. 952860 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1982, № 31, с. 128.
20. Lietard J. M., Matthijs G. Заявка 2530895 (ФРГ).— Printed in Chem. Abstrs, 1976, v. 84, № 20, 136268k.
21. Smets G., Hous P., Deval N. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 11, p. 4825.
22. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 35.
23. Платэ Н. А., Ноа О. В., Строганов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2243.
24. Matsuzaki K., Okamoto F., Ishida A., Sobue H. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 3, p. 1105.
25. Robertson A. B., Harwood H. J. Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 1, p. 620.
26. Есси Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 164.
27. Строганов Л. Б. В кн.: Новое в методах исследования полимеров. М.: Мир, 1968, с. 286.
28. Butler G. B., Matsumoto A. Polymer Letters, 1981, v. 19, № 4, p. 167.
29. Grant D. H., Grassie N. Polymer, 1960, v. 1, № 2, p. 125.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей

Поступила в редакцию
8.V.1985

ON INTRAMOLECULAR ANHYDRIDIZATION OF COPOLYMERS OF METHYL METHACRYLATE WITH METHACRYLIC ACID IN SULFOLANE MEDIUM

Vainer A. Ya., Dosovitskaya I. Ye., Dyumaev K. M., Limanova V. F.

Summary

The regularities of intramolecular anhydridization of copolymers of MMA with methacrylic acid under the action of acetic anhydride in sulfolane medium have been studied in the 160–185° temperature range. The composition and structure of the anhydridized copolymer were studied by IR-spectroscopy and ¹³C NMR methods. Cyclization of initial copolymer was shown to result in formation of six-member cycles of glutaric anhydride type in macromolecules.