

25° в течение 12 ч с последующим подъемом температуры до 120° и перемешивании при этой температуре в течение 5 ч.

Строение полученных ПФХ было подтверждено данными элементного и ИК-спектрального анализа. В частности, в ИК-спектрах полимеров отсутствуют максимумы поглощения в области 1680 и 3200–3400 см⁻¹, характерные для валентных колебаний групп > C=O и NH₂, соответственно [9].

Некоторые характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 2.

Использование соединения IX в качестве мономера приводит к заметному повышению температуры стеклования ПФХ (25–35°) даже по сравнению с полимерами, синтезированными на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,4-диаминофенил)этилена, а также к заметному увеличению их термостойкости (табл. 2) [5]. В то же время синтезированные на основе соединения IX ПФХ растворимы в хлороформе и *m*-крезоле, т. е. не уступают по растворимости ранее синтезированным ПФХ [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Фидлер С.Х. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 57.
2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Фидлер С. Х., Какауридзе Р. Г., Зиновьев С. Н., Маргалиадзе Ю. Н. // Сообщ. АН ГССР. 1986. Т. 124. № 2. С. 325.
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Маргалиадзе Ю. Н., Какауридзе Р. Г., Тугуши Д. С., Казакова Г. В., Махарашили Н. З. // Тр. Х Междунар. микросимпоз. по поликонденсации. Солнечный Берег (НРБ), 1986. С. 123.
4. Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалиадзе Ю. Н., Махарашили Н. З. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 188.
5. Коршак В. В., Русанов А. Л., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Вахтангишвили Л. В., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Бычко К. А., Казанцева В. В., Фидлер С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 80.
6. Кузьмина Н. А., Русанов А. Л., Вахтангишвили Л. В., Фидлер С. Х., Чуковская Е. Ц. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 6. С. 1443.
7. Пат. 3 935 239 США. 1976.
8. Пат. 2 858 303 США. 1958.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
10. Кронгауз Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
11. Chukovskaya E. C., Freidlina R. Kh., Kuz'mina N. A. // Synthesis. 1983. № 10. P. 773.
12. Fleck E. // J. Organ. Chem. 1947. V. 12. № 5. P. 708.
13. Ковредов А. Й., Шаумянбекова Ж. С., Казанцев А. В., Захаркин Л. И. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 7. С. 1564.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
08.12.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. Т. М. Раджабов, Ю. Д. Шибанов

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА

Изучено изменение модуля упругости при сдвиге G' и динамической вязкости η' полидиэтилсилооксана при переходе изотропная фаза – мезофаза в зависимости от частоты периодического воздействия и температуры. При высоких частотах ($\sim 1 \text{ с}^{-1}$) на зависимостях G'' и η' от температуры обнаружен минимум, что связывают с наличием промежуточного состояния ЖК-типа (возможно, флюктуационного). Обсуждается вопрос об ответственности межмолекулярных сил притяжения и внутрицепочных сил стерического отталкивания в возникновении указанного состояния и мезоморфной структуры полидиэтилсилооксана.

Полидиэтилсилооксан (ПДЭС) относится к классу полимеров, у которых традиционные мезогенные группы отсутствуют как в основной, так и в боковых цепях, но которые в определенном температурном интервале

образуют мезофазы с двумерным позиционным порядком в плоскости, перпендикулярной осям цепей [1, 2]. Эта мезофаза была названа «вязко-кристаллической» фазой [3, 4], однако ее вязкоупругие свойства остаются неизученными. Тем не менее вязкоупругие свойства наряду с микроструктурой являются определяющими при классификации мезофаз низкомолекулярных ЖК-веществ и должны учитываться при классификации мезофаз ЖК-полимеров.

Одним из наиболее важных вопросов в понимании природы мезофазы ПДЭС является вопрос о том, какие межмолекулярные силы ответственны за ее образование: стерического отталкивания или анизотропного притяжения. Исследование вязкоупругих свойств позволяет подойти к пониманию этого вопроса. С этой целью в настоящей работе изучали низкочастотные сдвиговые вязкоупругие свойства ПДЭС при переходе из мезофазы в изотропную фазу.

Исследовали неориентированный ПДЭС с $M_w = 3,5 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n = 1,78$. Исследование сдвиговых вязкоупругих свойств проводили в режиме вынужденных синусоидальных крутильных колебаний на приборе ПИРСП-3 с рабочим узлом конус — плоскость [5]. Диаметр рабочей поверхности 20 мм, угол раскрытия конуса 2° . Средняя толщина образца 175 мкм. Измерения вязкоупругих характеристик проводили в области линейной вязкоупругости с амплитудой колебаний $8,75 \cdot 10^{-4}$ рад. Частотный диапазон составлял $0,01 - 15,8 \text{ c}^{-1}$. Точность регулировки температуры составляла 1° .

Ранее на этом же образце рефрактометрическим методом были определены характерные температуры переходов ПДЭС выше температуры плавления кристаллической фазы ($3,0^\circ$), значения которых составляли $T_2 = 36,3^\circ$, $T_3 = 43,6^\circ$ и $T_5 = 48,6^\circ$ [6]. В температурном диапазоне от температуры плавления кристаллической фазы до температуры T_2 существует α_m -фаза (или мезофаза), которая плавится между T_2 и T_3 . Состояние между T_3 и T_5 обозначено как x -состояние, поскольку оно совершенно не исследовано. Выше T_5 находится изотропная фаза. Поведение вязкоупругих функций в различных температурных диапазонах различно, поэтому рассмотрим их по отдельности.

Частотные зависимости модуля сдвига G' при всех температурах являются возрастающими функциями частоты (рис. 1). В изотропной фазе при высоких частотах наблюдается выход на плато высокоэластичности, и поведение модуля сдвига характерно для обычных гибкоцепных полимеров в расплаве, в которых вязкоупругость обусловлена цепным строением молекул и зацеплениями между ними.

При переходе из изотропной фазы в x -состояние никаких аномалий в поведении модуля сдвига не наблюдается (рис. 2). Переход в α_m -фазу сопровождается сильными изменениями как формы частотных зависимостей модуля (рис. 1), так и его температурной зависимости (рис. 2). В этой фазе принцип температурно-частотной суперпозиции с очевидностью не выполняется. При уменьшении температуры показатель n в соотношении $G' \sim \omega^n$, определяемый в низкочастотном пределе, уменьшается, стремясь к нулю, так что при низких температурах модуль очень слабо зависит от частоты. Выход на плато высокоэластичности регистрируется до температуры $\sim T_2$, ниже которой в исследованном диапазоне частот он не достигается.

Скачок модуля на его температурной зависимости (рис. 2) при переходе в α_m -фазу возрастает при уменьшении частоты (на частоте 1 c^{-1} в ~ 10 раз). Это свидетельствует о том, что упорядочение в мезодоменах происходит вследствие действия сил межмолекулярного притяжения, приводящих к частичному вымораживанию трансляционных степеней свободы (по данным рентгенографии, в плоскости, перпендикулярной осям цепей [1, 2]). На «полимерном языке» это означает, что мезодомены играют роль физических спивок, усиливающих образец.

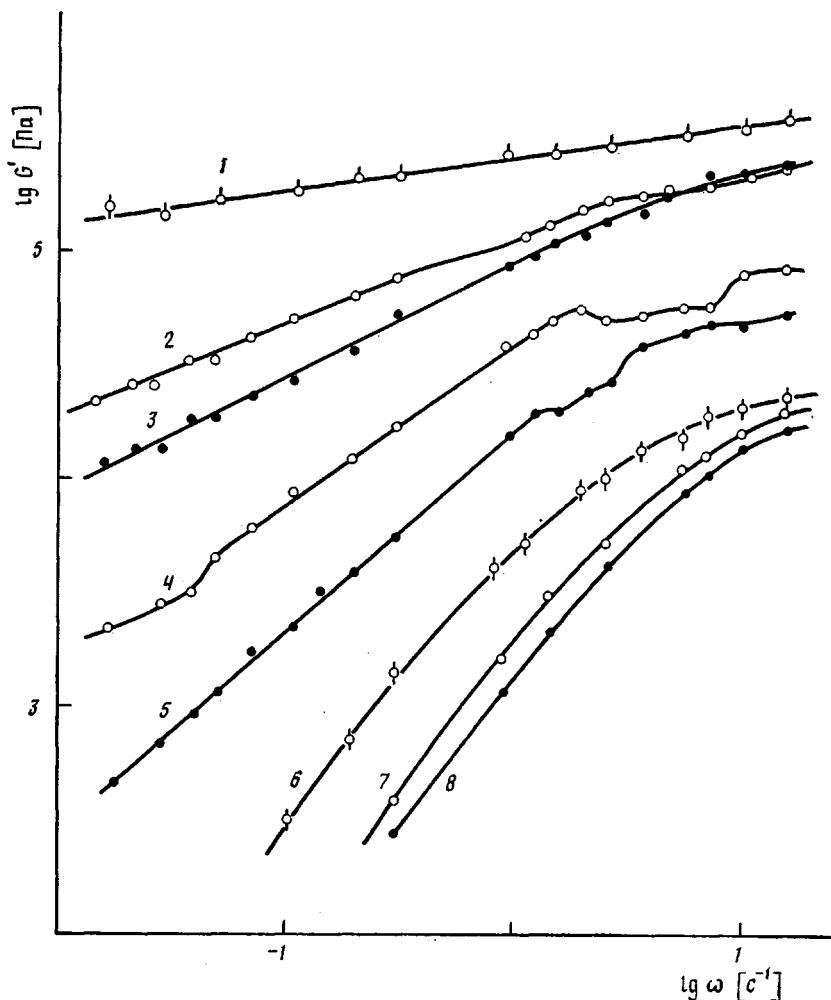


Рис. 1. Частотные зависимости модуля сдвига ПДЭС при 21 (1), 35 (2), 38 (3), 41 (4), 42 (5), 46 (6), 70 (7) и 100° (8)

Если температурные зависимости G' при разных частотах аналогичны и различаются лишь количественно, то поведение G'' и η' при разных частотах качественно отличается. Хотя в изотропном и x -состоянии сдвиговая вязкость обладает квазиньютоновской ветвью (рис. 3), и при низких частотах температурная зависимость G'' (и η') ведет себя регулярным образом (рис. 2), при высоких частотах происходит пересечение кривых η' , соответствующих разным температурам (рис. 3), так что на температурной зависимости наблюдается понижение G'' (и динамической вязкости) при понижении температуры уже в изотропной фазе до минимального значения в x -состоянии.

Насколько нам известно, минимума G'' (или η') в обычных кристаллизующихся полимерах, не образующих мезофазы, не наблюдали. В связи с этим полезно было бы сравнить вязкоупругое поведение ПДЭС с поведением термотропных ЖК-полимеров, а также низкомолекулярных ЖК-соединений и пластических кристаллов. Однако вязкоупругость ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи изучена крайне слабо [7–9]. В сополимерном ЖК-полимере обнаружена схожая с ПДЭС зависимость G'' от температуры, но в отличие от ПДЭС зависимость $G'(T)$ проходила через минимум [7]. Однако интерпретация этих данных, на

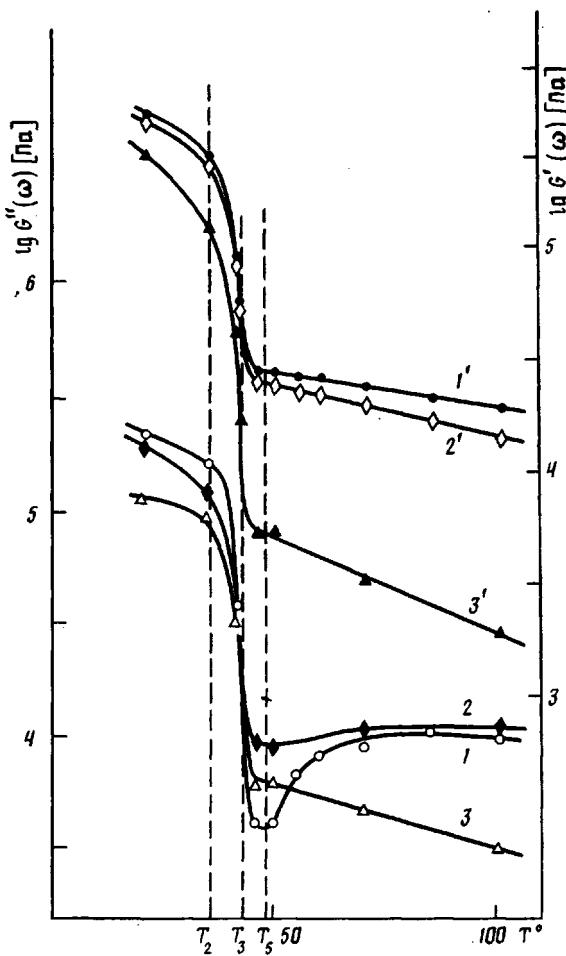


Рис. 2. Температурные зависимости модуля потерь G'' (1–3) и модуля сдвига G' (1'–3') ПДЭС при частотах $15,8$ ($1, 1'$); 1 ($2, 2'$) и $0,1$ с^{-1} ($3, 3'$)

наш взгляд, неоднозначна из-за макроскопической двухфазности сополимера и неопределенности идентификации фазовых состояний. В распластах термотропных гидроксипропил- и этилцеллюлозы вязкость мезофазы при увеличении температуры сначала уменьшалась, а затем в области перехода в изотропное состояние проходила через максимум, а модуль сдвига в этой области уменьшался [8]. Резкого минимума, аналогичного наблюдаемому в ПДЭС, по-видимому, не наблюдали. Его не наблюдали также в обычных и пластических (ротационных) кристаллах [10, 11].

Минимум, аналогичный наблюдаемому в ПДЭС, наблюдали только в некоторых низкомолекулярных ЖК-соединениях при переходе изотропный расплав – холестерическая фаза, причем η_0 резко возрастила [12]. Однако при этом переходе G' обычно проходит через максимум. Независимо от последнего замечания можно утверждать, что наличие минимума G'' (или η') нельзя объяснить межмолекулярными силами анизотропного притяжения, вызывающими кристаллизацию и повышение вязкости, а можно связать только с силами стерического отталкивания, вызывающими ориентационное упорядочение. Таким образом, представленные вязкоупругие данные свидетельствуют в пользу того, что переходу в α_m -фазу предшествует состояние ЖК-типа (возможно, что это флуктуационное

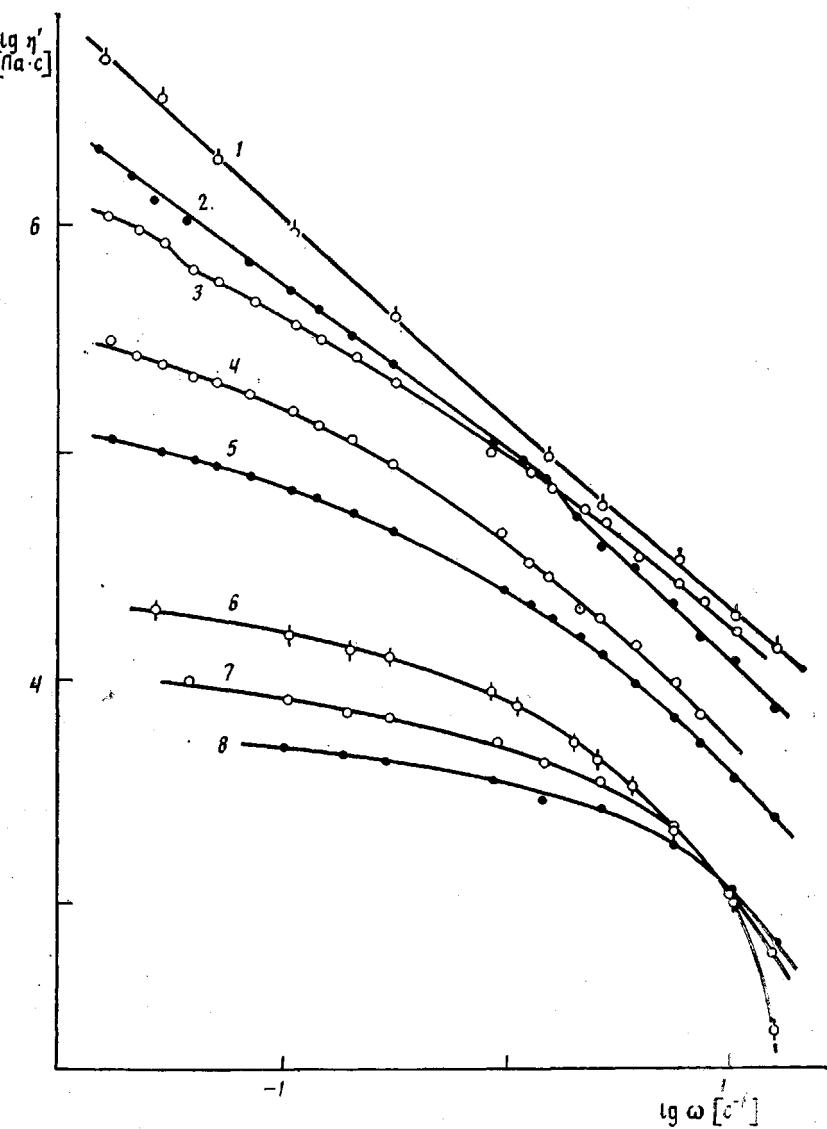


Рис. 3. Частотные зависимости динамической вязкости η' ПДЭС при различных температурах. Обозначения те же, что на рис. 1

составление). За возникновение этого состояния может быть ответственным предполагаемый конформационный переход клубок — спираль, приводящий к образованию стержнеобразных участков в цепях макромолекул [6, 13, 14].

Сама же α_m -фаза по вязкоупругому поведению аналогична как ротационным кристаллам, так и смектическим ЖК-фазам, обладающим некоторым трансляционным порядком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю. К., Папков В. С. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Плате Н. А. М., 1988. С. 124.
- Godovsky Yu. K., Papkov V. S. // Advances Polymer Sci. 1989. V. 88. P. 129.
- Beatty C. Z., Pochan J. M., Froix M. F., Hinman D. D. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 4. P. 547.
- Шнейдер Н. С., Деспер С. Р., Бирс Д. Д. // Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. С. 314.

5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1977.
6. Шибанов Ю. Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2418.
7. Sun T., Lin Y. G., Winter H. H., Porter R. S. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1257.
8. Suto S., White J. J., Fellers J. F. // Rheol. Acta. 1982. V. 21. № 1. P. 62.
9. Кулличихин В. Г. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 331.
10. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969.
11. Smith G. W. // Advances in Liquid Crystals. V. 1. N. Y., 1975. P. 199.
12. Капустин А. П., Капустина О. А. Акустика жидкких кристаллов. М., 1986.
13. Раджабов Т. М., Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1667.
14. Shibanov Yu. D., Radjabov T. M., Godovsky Yu. K. // 32 Microsymp. on Macromolecules. Prague, 1989. P. 88.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11.12.89

УДК 541(64+14):547.553

© 1990 г. А. Ю. Крюков, В. А. Ткачев, А. В. Ванников,
Н. Н. Маркевич, И. Клее, Х.-Х. Херхольд

ФОТО-, ЭЛЕКТРОНО- И РЕНТГЕНОРЕЗИСТЫ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИАДДУКТОВ ДИАМИНОВ С ДИЭПОКСИДАМИ

Изучен процесс получения рельефных изображений в пленках на основе линейных полиаддуктов диаминов с диэпоксидами с помощью света и ионизирующего излучения. Процесс отличается высокой чувствительностью (10^4 см²/Дж для света, 10^3 см²/Дж для рентгеновского излучения и 10^{-7} Кл/см² для электронов), высокой разрешающей способностью и возможностью получения негативного и позитивного изображения.

Линейные полиаддукты диаминов с диэпоксидами [1–3] привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования в электрофотографии [4–6]. В работах [7, 8] показано, что в сочетании с галогенсодержащими акцепторами такие системы могут быть использованы для фотографической регистрации видимого, УФ- и ионизирующего излучения. Настоящая работа посвящена получению рельефных изображений в пленках линейных полиаддуктов диаминов с диэпоксидами, которые могут быть использованы в качестве фото-, электроно- и рентгено-резистов в микроэлектронике [9].

Полиаддукты получали из расплава при длительном нагревании эквимолярных количеств компонентов по реакции

