

УДК 541.64:536.7:532.73

СОВМЕСТИМОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФОНОВ С КРЕЗОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ В РАСТВОРЕ И В БЛОКЕ

© 1994 г. Л. С. Крохина, С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, И. В. Полежаева,
С. В. Будрис, В. П. Зубов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 16.09.93 г.

Исследована совместимость поли- α -олефисульфонов, отличающихся длиной боковых заместителей, с крезолформальдегидными смолами в растворе и в блоке (пленках). В ряду полисульфонов с увеличением длины боковой цепочки ослабляется межмолекулярное взаимодействие вследствие уменьшения вклада в общую энергию когезии групп SO₂. Эти группы ответственны также за образование водородной связи при контакте полисульфона со смолой. Из исследованных пар полимеров совместимыми в растворе и в пленках были только композиции полиметилпентенсульфона с крезолформальдегидной смолой при смешении их в малополярных растворителях. Круг растворителей, способствующих совместимости, зависит также от структуры смолы. Уменьшение ММ полиметилпентенсульфона приводит к увеличению совместимости в растворе, но не устраивает полностью фазовое расслоение.

Практика применения полимерных материалов зачастую диктует необходимость использования композиций, состоящих из нескольких полимеров. В этом случае возникает проблема их совместимости (взаимной растворимости), которая определяет гомогенность полученного материала. Совместимые смеси обладают характерными признаками однофазных систем, однако в действительности в подавляющем большинстве полимеры взаимно нерастворимы [1, 2] и при смешении образуют гетерогенные смеси. Случай совместимости чрезвычайно редки.

Современные теории смесей полимеров [1, 3] предсказывают возможность их ограниченного или полного растворения при определенных условиях. Из практики известен ряд факторов, способствующих взаимной растворимости полимеров. Так, повышению совместимости благоприятствует наличие в макромолекулах специфических групп [4], по которым происходит взаимодействие с образованием сильных связей (водородных, комплексов и пр.). Совместимости может содействовать изменение температурных условий [5, 7] или проведение смешения их через раствор [8 - 10].

С целью накопления экспериментальных данных для построения теории совместимости и решения практических задач постоянно ведутся поиски таких полимеров или условий их перера-

ботки, при которых совместимость имеет место. В этом плане существенный теоретический и практический интерес представляют смеси алифатических полисульфонов с новолачными смолами, которые рассматриваются [11] как перспективный материал для микролитографии, причем одним из основных требований, предъявляемых к композициям, предназначенным для производства полимерных резистов, является совместимость полимеров.

Сведения о взаимной растворимости поли- α -олефисульфонов с новолачными смолами ограничены [12]. Известно лишь, что с крезолформальдегидными смолами (КФС) совместим полиметилпентенсульфон (ПМПС) при смешении их в бутилацетате и несовместим полибутенсульфон. Причины наблюдаемого явления не ясны. В связи с этим возникла необходимость проведения систематического исследования влияния структуры смешируемых полимеров, их ММ и типа применяемого растворителя на совместимость алифатических полисульфонов с КФС в растворе и в блоке (пленках), анализе полученных результатов с позиции межмолекулярного взаимодействия компонентов с целью выявления закономерностей, позволяющих направленно регулировать растворимость этих полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи в качестве объектов исследования были выбраны полисульфоны и КФС с различным межмолекулярным взаимодействием, обусловленным расположением и размером боковых заместителей. Исследованы полисульфоны трех видов с одинаковой основной цепью и различными боковыми заместителями (табл. 1): полибутенсульфон (ПБС), ПМПС и полисульфон с боковой цепочкой из 10 - 12 атомов углерода (ПСФ-12). В ряду ПБС-ПМПС-ПСФ-12 с ростом длины боковой цепочки следует ожидать ослабления межмолекулярного взаимодействия, на что указывает уменьшение параметра растворимости $\delta_{\text{ш}}$ полимеров с 23.2 до 18.8 ($\text{kДж}/\text{м}^3)^{0.5}$ (табл. 1). Расчет проводили по методу [13], учитывавшему изменение

нение ван-дер-ваальсовых объемов атомов под влиянием соседних связей.

Полисульфоны заданных структур синтезировали методом радикальной сополимеризации α -олефина с SO_2 в присутствии гидроперекиси *трет*-бутила при $-80 \dots -70^\circ\text{C}$ [14]. Полученные сополимеры имели чередующееся строение, идентифицированное методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Ослабление межмолекулярного взаимодействия в вышеуказанном ряду полисульфонов подтверждено уменьшением их температур стеклования, найденных методом термомеханического анализа на установке УИП-70 (табл. 1).

В качестве второго полимера использовали промышленные образцы крезолформальдегидных смол *ортото*-, ди- и тризамещенных. Их ММ, определенные методом парофазной осмометрии, лежали в интервале 890 - 930.

Таблица 1. Расчетные величины вкладов фрагментов мономерного звена полисульфона в энергию когезии ΔE_i , объем ΔV_i и экспериментальные характеристики полисульфонов

Полимер	Вклад фрагментов звена				Параметр растворимости $\delta_{\text{ш}}$ ($\text{kДж}/\text{м}^3)^{0.5}$	$T_c, {}^\circ\text{C}$	[η], дл/г		$M_\eta \times 10^{-5}$	Угол смачивания водой
	$\frac{\Delta E_{\text{SO}_2}}{\Delta E_i}$	$\frac{\Delta E_{\text{CH}}}{\Delta E_i}$	$\frac{\Delta V_{\text{SO}_2}}{\Delta V_i}$	$\frac{\Delta V_{\text{CH}}}{\Delta V_i}$			метил-этилкетон	бутил-ацетат		
	расчетные значения						экспериментальные величины			
ПБС	0.64	0.36	0.18	0.82	23.2	93	0.41	-	6.2	64
ПМПС	0.54	0.46	0.12	0.88	21.0	88	0.90	1.10	1.1	68
ПСФ-12	0.35	0.65	0.06	0.94	18.8	47	-	1.14	-	91

Таблица 2. Влияние растворителей на совместимость в растворе поли- α -олефинсульфонов с крезолформальдегидными смолами (0.15 : 0.85)

Растворитель	$\delta, (\text{kДж}/\text{м}^3)^{0.5}$	Предельная концентрация $c_p, \text{г}/\text{дл}$				
		три-КФС			ди-КФС	<i>o</i> -КФС
		ПБС	ПСФ-12	ПМПС	ПМПС	ПМПС
Диглим	20.6	14.2	н. р	23.9	30.5	38.0
Метилцеллозольвацетат	19.6	21.0	н. р	32.5	33.0	43.0
Метоксипропанолацетат	19.4	н. р	н. р	39.5	45.0	совм
Метилэтилкетон	19.6	58.0	56.0	40.1	совм	совм
Этилацетат	18.0	н. р	47.0	совм	совм	совм
Бутилацетат	17.4	н. р	14.0	совм	совм	совм
Амилацетат	17.2	н. р	13.5	совм	совм	совм
Изоамилацетат	17.2	н. р	18.4	совм	совм	совм

Примечание. н. р – полисульфон не растворяется в растворителе; совм – полимеры совмещаются в растворителе и в пленке.

Для исследования совместимости полимеры смешивали при 20°C в общем растворителе, используя для этой цели ряд ацетатов и другие органические жидкости с параметром растворимости δ_p в диапазоне 17.2 - 21.6 ($\text{kДж}/\text{м}^3)^{0.5}$ (табл. 2). Отметим, что во всем наборе растворителей были растворимы КФС, ПМПС и ПСФ-12, но в полярных растворителях с $\delta_p \geq 19.4$ ПСФ-12 осаждался в присутствии КФС. Это объясняется хорошо известным фактом ухудшения качества растворителя при введении другого полимера [1]. ПБС растворялся в полярных растворителях с $\delta_p \geq 18.6$ (за исключением метоксипропанолацетата). Наблюдаемая растворимость полисульфонов в органических растворителях согласуется с оценкой их сродства в соответствии с теорией Гильдебранда: $\Delta\delta = \delta_n - \delta_p$.

О совместности полимеров в растворе судили по концентрации c_p , соответствующей началу расслоения раствора. В точке c_p происходил переход от однофазного к двухфазному состоянию, сопровождавшийся резким помутнением раствора (метод точки помутнения). Точку c_p регистрировали по изменению оптической плотности при концентрировании исходного 20%-ного раствора. Признаком совместимости полимеров в блоке была оптическая прозрачность пленок, полученных при испарении растворителя, полноту удаления которого контролировали. Отсутствие в прозрачных пленках второй фазы было подтверждено с помощью оптического микроскопа МБИ с фазово-контрастным устройством при $\times 125$ и выборочно на электронном микроскопе "Tesla".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в табл. 2 результаты исследования совместимости поли- α -олефинсульфонов с КФС показывают влияние структуры контактирующих полимеров на их взаимную растворимость и роль растворителя в этом процессе. Так, композиции КФС-ПБС и КФС-ПСФ-12 были несовместимы во всех исследованных случаях. Их растворы расслаивались при достижении концентрации c_p , а при испарении растворителя из них формировались двухфазные пленки.

Взаимная растворимость ПМПС с КФС определялась применяемым растворителем (рис. 1). В сильнополярных растворителях с высоким δ_p эти полимеры также несовместимы, но величина c_p , характеризующая их растворимость в растворе, увеличивалась с уменьшением δ_p применяемого растворителя и, начиная с определенного уровня δ_p , полимеры взаимно растворялись. На рисунке совместимость полимеров условно обозначена величиной $c_p = 100$ г/дл. Граница δ_p , при которой возникала совместимость этой пары полимеров, зависела от структуры КФС. Совмещение ПМПС

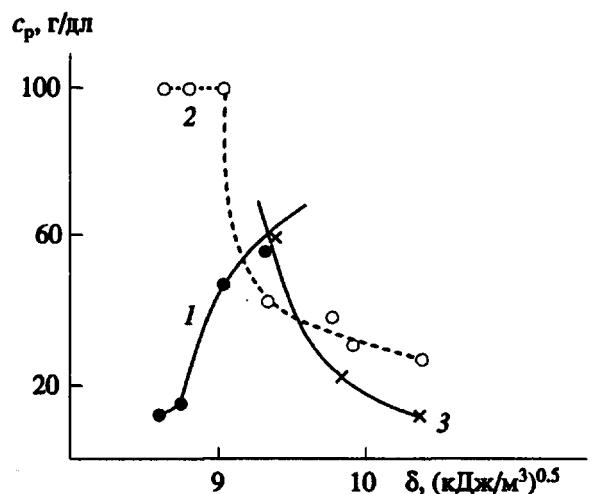


Рис. 1. Влияние δ_p применяемого растворителя на совместимость в растворе композиций поли- α -олефинсульфона с три-КФС: 1 - ПСФ-12, 2 - ПМПС, 3 - ПБС.

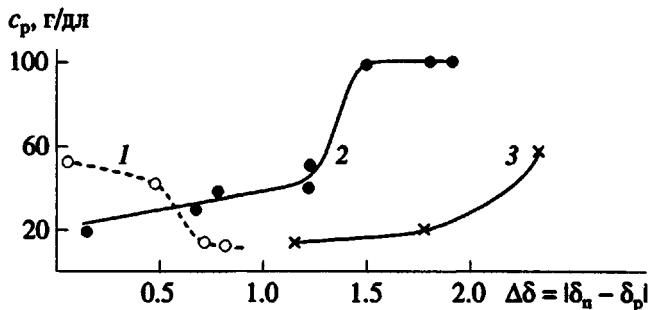


Рис. 2. Влияние сродства применяемого растворителя $\Delta\delta = |\delta_n - \delta_p|$ на совместимость поли- β -олефинсульфонов с КФС.

с три-КФС происходило в растворителях с $\delta_p \leq 18.0$, тогда как для смесей с о-КФС круг растворителей расширялся до $\delta_p \leq 19.4$ (табл. 2).

Растворитель оказывал влияние также на совместимость в растворе композиций КФС, содержащих ПБС и ПСФ-12, при этом была отмечена специфическая особенность зависимости $c_p - \delta_p$ (рис. 1). Совместимость в растворе смесей, содержащих ПБС, как и смесей с ПМПС, увеличивалась с уменьшением δ_p , а смесей с ПСФ-12 уменьшалась. В предположении, что наблюдаемый различный характер зависимостей связан с изменением качества растворителей по отношению к изучаемым полисульфонам, различающимся δ_n , проведена оценка сродства их по параметру $\Delta\delta = \delta_n - \delta_p$ (рис. 2).

Влияние качества растворителя на совместимость полимеров в растворе - хорошо известный факт [15], и в общие представления вписывается зависимость, полученная для смесей с ПСФ-12.

Таблица 3. Влияние молекулярной массы ПМПС на совместимость с три-КФС в растворе

Фракция ПМПС	$[\eta]$, дл/г	$M \times 10^{-4}$	Концентрация c_p , г/дл	
			диглиг	метилцел-лозольвацетат
1	1.55	24.00	18.3	27.6
2	0.53	4.96	24.0	34.6
3	0.25	1.60	32.5	40.0
4	0.05	0.14	39.0	45.0

Так, в плохих растворителях усиливаются контакты макромолекул и более интенсивно протекают процессы структурирования, чем в хороших растворителях, что приводит к появлению фазового разделения при более низких концентрациях. Зависимости $c_p - \Delta\delta$ для ПБС и ПМПС противоречат принятым взглядам [15].

Исходя из представлений о роли межмолекулярных взаимодействий, конкурирующих в смесях, можно объяснить полученные результаты. В свете современных представлений [3] для реализации совместимости полимеров 1 и 2 требуется выполнение соотношения $E_{11} < E_{12} \geq E_{22}$, где E_{11} , E_{22} , E_{12} – энергии парных контактов. Взаимодействие полисульфонов (1) с КФС (2) сопровождается образованием водородной связи между группой SO_2 полисульфона и гидроксильной группой фенильного кольца смолы [12], что должно обеспечивать высокие значения E_{12} и благоприятствовать совместимости полимеров. Но реально совместимость имеет место лишь для ПМПС при определенных условиях его смешения со смолой. В связи с этим для оценки конкурирующих взаимодействий в полисульфонах был проведен расчет энергии когезии, вносимой группой SO_2 (ΔE_{SO_2}) и неполярной углеводородной частью (ΔE_{CH}), и определен их вклад в общую энергию когезии ΔE полисульфонов (табл. 1). Расчеты показали, что при одной и той же основной цепи полисульфона для ПБС характерна преобладающая роль группы SO_2 в ΔE . Эти группы взаимодействуют друг с другом по диполь-дипольному механизму, создавая прочные внутримолекулярные связи, которые не разрушаются большинством применяемых растворителей (табл. 2). Растворение ПБС в растворителях с высоким δ_p происходит за счет взаимодействия по полярным группам, при этом на поверхности макромолекул ПБС выходят группы SO_2 , которые определяют значительную полярность поверхности пленок ПБС, полученных из растворов.

На это указывает малый угол смачивания пленок водой (табл. 1).

В присутствии КФС усиливается ассоциация макромолекул ПБС. Фазовое разделение КФС и ПБС объясняется превалирующим взаимодействием между макромолекулами полисульфона (E_{11}) над взаимодействием этого полимера с КФС (E_{12}).

В энергии когезии ПСФ-12 преобладает роль углеводородной части, которая к тому же занимает 96% от общего объема молекулы (табл. 1). Взаимодействие между макромолекулами ПСФ-12, осуществляющееся по углеводородной части по дисперсионному типу, значительно слабее, чем в ПБС. Поверхность полученных из ПСФ-12 пленок практически неполярна (табл. 2). Ослабление E_{11} должно благоприятствовать совместимости, но в этом случае из-за стерических препятствий, создаваемых боковыми заместителями, затруднено взаимодействие между группой SO_2 полисульфона и КФС. Величина E_{12} столь мала, что не способна преодолеть внутримолекулярное взаимодействие E_{11} .

Особое место среди полисульфонов занимает ПМПС, для которого характерна сбалансированность между полярной и неполярной частями макромолекулы $\Delta E_{\text{SO}_2}/\Delta E = 0.54$, что обеспечивает ему растворимость во всем наборе растворителей и обуславливает совместимость с КФС. Важную роль в этом процессе играет растворитель, который может влиять на конформацию цепей ПМПС в растворе. Сольватация полярным растворителем выводит на поверхность макромолекул ПМПС группы SO_2 , усиливая тем самым взаимодействие E_{11} . При этом реализуется ситуация, аналогичная случаю с ПБС. В менее полярных растворителях сольватаются и развертываются боковые цепи, на что указывает увеличение характеристической вязкости $[\eta]$ раствора ПМПС в бутилацетате по сравнению с $[\eta]$, измеренной в МЭК (табл. 2). Ослабленное межмолекулярное взаимодействие E_{11} преодолевается достаточноенным взаимодействием полисульфона с КФС. Таким образом, полученные результаты показывают, что совместимость ПМПС и КФС может быть достигнута выбором оптимального растворителя из довольно широкого числа органических жидкостей в противоположность установленным ранее результатам, согласно которым совместимость ПМПС с КФС возможна только в бутилацетате [12].

Структура КФС оказывает влияние на их совместимость с ПМПС. Исследованные смолы близки по ММ, но различаются расположением заместителей. В ряду ди-, три-, орто-замещенных смол T_c равны 109, 73 и 94°C соответственно. Установить определенную зависимость между межмолекулярным взаимодействием E_{22} в смолах

и их совместимостью с ПМПС не удалось. Можно лишь констатировать, что расположение заместителей в фенильном кольце КФС меняет условия взаимодействия OH-группы кольца с полисульфоном, что проявляется в изменении круга растворителей, наводящих совместимость. Из изученных смол *o*-КФС совместима с ПМПС в наиболее широком наборе растворителей (табл. 2).

На совместимость полимеров в растворе влияет и размер смешиваемых макромолекул [1]. Характерные для исследованных композиций высокие значения c_p , несомненно обусловлены не только образованием сильной связи E_{12} , но и низкой молекулярной массой КФС. Представлялось целесообразным проверить влияние молекулярной массы ПМПС на совместимость с КФС. Для исследования применяли фракции ПМПС с ММ, различающейся на 2 порядка (табл. 3). При этом фазовое разделение в обоих растворителях (диглиме и метилцеллозольвацетате) изменяется несущественно и описывается соотношением $c_p = fM^{-b}$, где для диглима $b = 0.24$ и для метилцеллозольвацетата $b = 0.15$. Известно [1], что в смесях неполярных полимеров, где имеет место чисто дисперсионное взаимодействие, b достигает 0.67. В исследованной нами композиции влияние ММ перекрывалось сильным межмолекулярным взаимодействием типа 1-1 и 1-2. Практическая задача получения совместной композиции за счет уменьшения длины макромолекулы ПМПС этим путем не решается.

Таким образом, проведенное исследование показало, что для достижения совместимости поли- α -олефинсульфонов с КФС необходима в полисульфоне сбалансированность в энергии когезии вкладов от SO₂-группы и неполярной части молекулы. В этом случае возможно целенаправленно регулировать соотношение парных контактов применяемым растворителем. Это

открывает возможность повышения качества изделий при сохранении технологии их производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 303.
2. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
3. Несторов А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворения смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1989. С. 298.
4. Coleman M., Serman C., Bhagwagar D., Painter P.C. // Polymer. 1990. V. 31. № 7. P. 118.
5. Lendry Ch., Teegerden D. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 15. P. 4310.
6. Kim J., Barlow J., Paul D. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1989. V. 27. № 12. P. 2211.
7. Kyu T., Saldanha J. // Polymer. 1988. V. 26. № 1. P. 33.
8. Bank M. // Rev. Makromol. Chem. 1980. V. 18. № 1. P. 109.
9. Patterson D. // Polym. Eng. Sci. 1982. V. 20. № 1. P. 61.
10. Yamanaka K., Inoue T. // Polymer. 1989. V. 30. № 4. P. 662.
11. Моро У. Микролитография. М.: Мир, 1990. Т. 1. С. 185.
12. Fahzenholtz S.R., Kwei T.K. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 14. P. 107.
13. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1988. С. 234.
14. Bowder M.J. // Polym. Eng. Sci. 1974. V. 14. № 7. P. 525.
15. Крохина Л.С., Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1981.

Compatibility of Aliphatic Polysulfones with Cresol-Formaldehyde Resins in Solution and in Block

L. S. Krokhina, S. D. Stavrova, I. P. Chikhacheva, I. V. Polezhaeva,
S. V. Budris, and V. P. Zubov

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

Abstract – The compatibility of poly(α -olefinsulfones), having different lengths of side substituents, with cresol-formaldehyde resins in solutions and blocks (films) was studied. As the length of the side chain increases in the series of polysulfones, the intermolecular interaction decreases due to a lower contribution of the cohesive energy of SO_2 groups to the total energy. These groups are also responsible for the formation of hydrogen bonds in polysulfone contacting with the resin. Of all the studied pairs of polymers, the compatibility in solutions and films was observed only for the compositions of poly(methyl pentenesulfone) with cresol-formaldehyde resins, mixed in low-polar solvents. The group of solvents favoring the susceptibility also depends on the resin structure. A decrease in the molecular mass of poly(methyl pentenesulfone) leads to increasing compatibility in solutions, although the phase separation is not completely eliminated.