

УДК 541.64:547.39

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИБЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТОВ

© 1995 г. А. Ю. Билибин, В. В. Заболотный, В. Э. Кукконен, А. Ф. Шелих

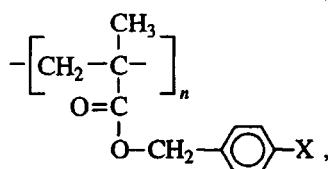
Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 2

Поступила в редакцию 15.02.94 г.

Радикальной полимеризацией замещенных бензиловых эфиров метакриловой кислоты получена серия полибензилметакрилатов. Полимеры рентгеноаморфны, имеют M_n в пределах $(4.7 - 6.2) \times 10^3$, что соответствует степени полимеризации 23 - 30. Приведены УФ-, ИК-, ПМР-спектральные характеристики полибензилметакрилатов. Оценено влияние заместителей на возможность кислотно-катализируемого превращения полибензилметакрилатов в полиметакриловую кислоту.

Модификация полимеров с целью изменения их полярности, а следовательно, растворимости, привлекает широкое внимание специалистов, работающих в различных областях техники [1 - 3]. Эта проблема особенно актуальна в микроэлектронной технике при создании высокочувствительных резистных композиций с высокой разрешающей способностью [2]. Поэтому разработка синтеза новых полимеров, способных к резкому изменению полярности (растворимости), в плане использования их как резистов, представляет несомненный интерес.

Цель настоящей работы – получение ряда арилзамещенных полибензилметакрилатов формулы



где X = H(I), Cl(II) и OCH₃(III). Можно ожидать,

что такие полимеры под действием протонов будут превращаться в полиметакриловую кислоту, существенно отличающуюся по полярности, а следовательно, и растворимости от исходных полибензилметакрилатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первый этап работы состоял в синтезе исходных мономеров для получения соединений I - III. Вначале были получены спирты (кроме бензилового) восстановлением соответствующих альдегидов боргидридом натрия [4]. Далее проведена этерификация спиртов хлорангидридом метакриловой кислоты [5, 6]. Характеристики полученных соединений представлены в табл. 1.

Полимеризацию бензилметакрилатов осуществляли в ампулах, в растворе в хлороформе при 343 К. В качестве инициатора использовали пероксид бензоила. Концентрация мономеров 50%, пероксида бензоила 0.5%.

Характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2. Для подтверждения структуры

Таблица 1. Характеристики бензиловых эфиров метакриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-n-\text{X}$

X	Выход, %	$T_{\text{кип}}$, °C	R_f^*	n_D^{20}	Хим. сдвиги сигналов протонов δ (м. д.) для групп			
					$\text{CH}_3-\text{C}=$	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$
H	80	120 - 121/266 Па 119 - 121/266 Па [7]	0.80	1.5142	1.90 (с., 3H)	5.10 (с., 2H)	5.58; 6.12 (2с., 2H)	7.20 (с., 5H)
Cl	78	135 - 137/133 Па	0.70	1.5263	1.98 (с., 3H)	5.18 (с., 2H)	5.62; 6.20 (2с., 2H)	7.38 (с., 4H)
OCH ₃	83	130 - 132/530 - 660 Па 122/400 Па [8]	0.50	1.5220	1.86 (с., 3H)**	5.05 (с., 2H)	5.50; 6.00 (2с., 2H)	6.76; 6.90; 7.36; 7.40 (2д., 4H)

* ТСХ на пластинах "Silufol UV-254", элюент диэтиловый эфир : гексан = 1 : 1.

** Сигналы групп $\text{CH}_3-\text{O}-$ при 3.73 м. д. (с., 3H).

полибензилметакрилатов в табл. 2 представлены параметры их ПМР-спектров. Сравнивая ПМР-спектры мономеров (табл. 1) и соответствующих полимеров, можно отметить исчезновение сигналов протонов у атомов при двойной углерод-углеродной связи в случае ПМР-спектров полимеров. При этом сигналы протонов метильных групп главной цепи по отношению к сигналам групп CH_3 в мономерах вследствие исчезновения связи $\text{C}=\text{C}$ сдвигаются в область сильного поля и уширяются. В спектрах полимеров появляются сигналы протонов метиленовых групп главной цепи в области 1.69 - 2.08 м. д.

Полученные полимеры растворимы в ароматических углеводородах, хлороформе, хлорбензоле. При нанесении растворов полимеров на подложки (стекло, металлы, кремний) после испарения растворителя образуются пленки, обладающие хорошей адгезией к поверхностям.

Полимеры прозрачны в видимой области спектра. Поглощение в ближней УФ-области (рис. 1) обусловлено $\Pi-\Pi^*$ -переходами в ароматических кольцах бензильного фрагмента цепи. Введение ауксохромов ($\text{Cl}-$, CH_3-O -групп) вызывает батохромный сдвиг полосы бензольного поглощения соединений II и III по сравнению с соединением I при увеличении молярного коэффициента extinctionции.

Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об аморфности полимеров I - III, на что указывает отсутствие резких рефлексов в области углов отражения 0.05 - 0.40 рад. На кривой ДСК полимера I при 333 К наблюдается небольшое отклонение от базовой линии в сторону эндо-термического процесса, что может быть связано с расстекловыванием образца. Это предположение подтверждается данными, полученными из термомеханической кривой полимера I (рис. 2), из которой видно, что при 333 К начинается деформация, вызванная сегментальной подвижностью полимера, за которой при 368 К следует переход в вязкотекучее состояние [9]. Аналогичные переходы имеют место для полимеров II и III (рис. 2).

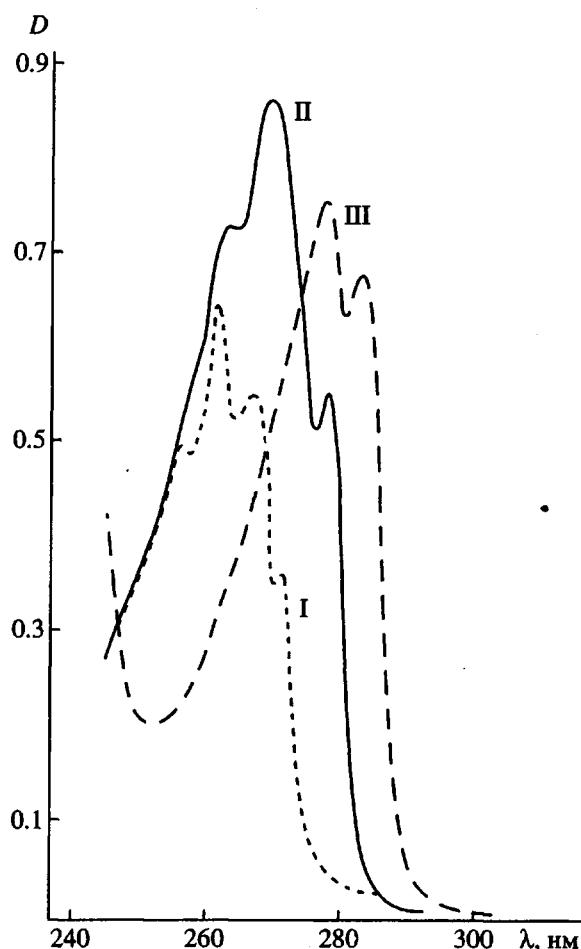


Рис. 1. УФ-спектры полибензилметакрилатов I - III. Концентрация полимеров в хлороформе $c \times 10^3$ осново-моль/л: 2.93 (I), 3.46 (II) и 0.49 осново-моль/л (III). Кювета 1 см.

Нагревание соединений I - III до 623 К сопровождается эндотермическими эффектами на кривых ДСК в области 453 - 531, 503 - 593 и 478 - 573 К соответственно, что может быть связано с их деполимеризацией. После нагревания образцов до

Таблица 2. Характеристики полибензилметакрилатов I - III

Полимер	Выход, %	$M_n \times 10^{-2}$	T_c , K	Хим. сдвиги сигналов протонов для групп δ (м. д.)*			
				$-\text{C}-\text{CH}_3$	$-\text{C}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-n-\text{X}$
I	86	53	333	0.65 - 0.90 (м., 3H)	1.69 - 1.90 (м., 2H)	4.83 (с., 2H)	7.26 (с., 5H)
II	76	62	353	0.65 - 0.90 (м., 3H)	1.72 - 2.08 (м., 2H)	4.85 (с., 2H)	7.38 (с., 4H)
III**	83	47	338	0.66 - 0.86 (м., 3H)	1.72 - 1.92 (м., 2H)	4.81 (с., 2H)	6.80; 6.92; 7.19; 7.30 (2д., 4H)

* Растворитель дейтерохлороформ, стандарт внутренний.

** Протоны *n*-метоксигрупп дают сигнал при 3.72 м. д. (с., 3H).

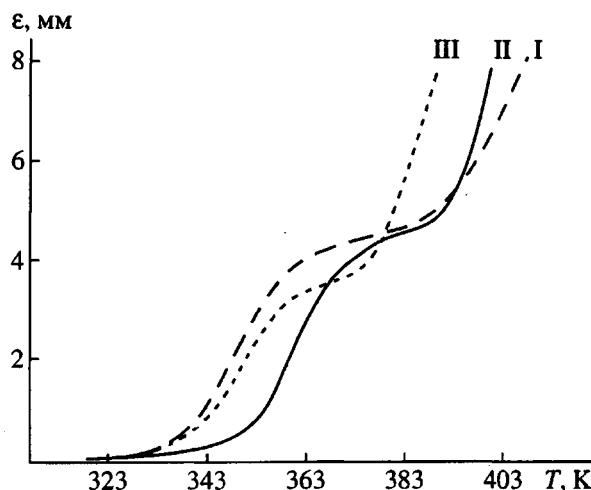


Рис. 2. Термомеханические кривые полибензилметакрилатов I - III.

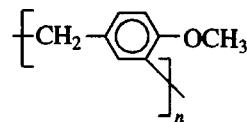
623 К потери массы составляют 57, 37 и 26% для полимеров I, II и III соответственно.

При действии трифторуксусной кислоты (ТФУК) на раствор соединения III в хлороформе при 293 К выделены два продукта: один из них – не растворимый в хлороформе (П-1), другой – растворимый (П-2). Продукт П-1 представляет собой белый порошок, растворимый в этаноле; при нагревании в капилляре до 523 К П-1 желтеет, не переходя в расплав. На основании ИК-спектров, снятых в таблетках с КВг и ПМР-спектров, снятых в растворе в дейтерированном метаноле, продукт идентифицирован нами как полиметакриловая кислота (ПМАК). В ИК-спектре этого продукта по сравнению с ИК-спектром полимера III появляется широкая полоса поглощения в области 3200 - 3600 cm^{-1} , соответствующая по форме и положению валентным колебаниям связанных гидроксильных групп [10]. Происходит сдвиг полосы валентных колебаний карбонильной группы сложного эфира с 1726 cm^{-1} (в ИК-спектре полимера III) до 1703 cm^{-1} (в ИК-спектре ПМАК), которая соответствует валентным колебаниям карбонила в связанных димерных карбоксильных группах, а также исчезают полосы при 1614 и 1578 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям бензольных колец.

В ПМР-спектре П-1 имеются два сигнала с $\delta = 1.90$ и 1.12 м. д., соответствующие протонам метиленовой и метильной групп ПМАК, а также сигналы остаточных протонов растворителя (дейтерометанол), имеющие хим. сдвиги $\delta = 3.33$ м. д. (метильная группа) и $\delta = 5.01$ м. д. (протон гидроксила). В спектре отсутствуют сигналы протонов ароматических колец. Отсутствие сигнала “кислотного” протона связано, по-видимому, с действием обменом между протоном ПМАК и CD_3OD вследствие высокой концентрации последнего.

В ПМР-спектре продукта П-2, снятого в растворе в CDCl_3 , присутствуют две группы сигналов: мультиплет с $\delta = 3.26 - 3.86$ м. д. (протоны метоксигруппы, протоны метиленовой группы, находящейся между двумя ароматическими кольцами) и мультиплет с $\delta = 6.46 - 7.26$ м. д. (протоны ароматического кольца). Соотношение количеств протонов между этими мультиплетами равно 5 : 3 соответственно, что свидетельствует о присутствии в структуре продукта П-2 тризамещенных бензольных колец. Среднечисленная молекулярная масса П-2 составляет 1920; это позволяет сделать заключение о его полимерном характере.

Таким образом, полученные результаты доказывают, что ацидолиз полимера III под действием ТФУК протекает с образованием ПМАК и вторичного олигомерного продукта. Последний, как показано в работе [2], может образовываться в результате полимеризации возникающего при ацидолизе бензильного кationa и иметь следующую структуру:



Аналогичные испытания соединений I и II показали, что ацидолиз полимера I происходит значительно труднее (увеличение времени реакции, нагревание), а полимер II и в этих условиях сохраняет стабильность под действием ТФУК.

Обобщая результаты проведенных исследований, можно утверждать, что характер заместителей в ароматических кольцах полибензилметакрилатов оказывает влияние на способность сложноэфирной связи к кислотному расщеплению: электронодонорные заместители облегчают процесс расщепления, а электроноакцепторные – стабилизируют сложноэфирную группу к действию кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров

n-Метокси- и *n*-хлорбензиловые спирты получали по методике [7]. Синтез бензил-, *n*-метоксибензил- и *n*-хлорбензилметакрилатов осуществляли по методике [6].

Полимеризация бензилметакрилатов

Полимеризацию бензилметакрилатов проводили в ампулах. В ампулы загружали рассчитанные количества мономеров, сухого хлороформа и пероксида бензоила (табл. 2). После замораживания растворов в ампулах жидким азотом включали вакуум (10 Па) и вакуумировали ампулы в течение 15 мин. Затем вакуумную систему

перекрывали и вакуумированные ампулы осторожно размораживали для удаления из реакционного раствора воздуха. Последовательные операции замораживания и размораживания проводили такое количество раз, пока при очередном размораживании вакуумированной ампулы из реакционной смеси не выделялись пузырьки газа. После этого ампулы замораживали, запаивали и помещали в термостат. Выдерживали 20 ч при 343 К. Охлажденные ампулы вскрывали, добавляли равное по объему реакционной смеси количество хлороформа. Полимеры выделяли из раствора осаждением в тройное (по объему) количество этанола. Очистку полимеров проводили переосаждением. Очищенные полимеры высушивали до постоянной массы в вакууме при 323 - 333 К.

Кислотное расщепление полибензилметакрилатов

К 20%-ным растворам полимеров в хлороформе добавляли равные по объему количества ТФУК и выдерживали 20 ч при 293 К. Растворы, содержащие соединения I и II, в течение этого времени оставались без видимого изменения. В растворе, содержащем полимер III, образовывался гелеобразный продукт, который отфильтровывали, промывали хлороформом и сушили в вакууме при 293 К до постоянной массы (обозначен в тексте П-1). Из фильтрата после отделения П-1 при разрежении отгоняли растворитель, сухой остаток растворяли в хлороформе и высаживали этанолом. Выпавший продукт отфильтровывали, сушили под вакуумом (293 К) до постоянной массы (обозначен в тексте П-2).

Термомеханические кривые снимали на консистометре Хеплера КО-2 при нагрузке 20 Н и скорости нагревания 4 град/мин [9].

УФ-спектры записывали на спектрометре "Specord M-40", растворитель хлороформ, кюветы 1 см.

ПМР-спектры регистрировали на приборе "Tesla BS-567 A".

Среднечисленную молекулярную массу определяли методом ИТЭК на приборе "Perkin-Elmer" (модель M-402) фирмы "Hitachi" [11].

Дифрактограммы полимеров снимали на приборе ДРФ-2.0, используя катодное излучение меди, выделенное никелевым фильтром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моро У. // Микролитография. М.: Мир, 1990. С. 47.
2. Uede M., Ito H. // Юки госей кагану кетайси. 1991. V. 45. P. 437.
3. Коршак В.В., Штильман М.И. // Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М.: Наука, 1986.
4. Хайош А. // Комплексные гидриды в органической химии. Л., 1971. С. 294.
5. Rehab A., Akelah A., Issa R., Solaro R., Chiellini E. // Control. Release. 1991. V. 17. P. 113.
6. Evans S.B., Mulvaney J.E., Hall H.K. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1990. V. 28. P. 1073.
7. Мономеры. / Под ред. Коршака В.В. М., 1953. Вып. 2.
8. Encyclopedia of Chemical Technology. New York; London; Sydney, 1967. V. 13. P. 331.
9. Тейтельбаум Б.Я. // Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
10. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. С. 267.
11. Руководство к практическим работам по химии полимеров / Под ред. Иванова В.С. Л.: ЛГУ, 1982. С. 128.

Synthesis and Chemical Transformations of Aryl-Substituted Poly(benzylmethacrylates)

A. Yu. Bilbin, V. V. Zabolotnyi, V. E. Kukkonen, and A. F. Shelikh

Chemistry Research Institute, St. Petersburg University, Universitetskii pr. 2, Petrodvorets, 198904 Russia

Abstract – A series of poly(benzyl methacrylates) was prepared by radical polymerization of substituted benzyl esters of methacrylic acid. The polymers are X-ray amorphous, their M_n are within the $(4.7 - 6.2) \cdot 10^3$ range, thus corresponding to the degree of polymerization of 23 - 30. Poly(benzyl methacrylates) were characterized using UV, IR, and NMR spectroscopy. The effect of substituents on the possibility of acid-catalyzed transformation of poly(benzyl methacrylates) into poly(methacrylic acid) is estimated.