

УДК 541.64:547(1'128+39)

## ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ (МЕТ)АКРИЛАТОАЛКИЛДИСИЛОКСАНОВ

© 1998 г. В. В. Киреев\*, В. М. Копылов\*\*, Б. М. Прудков\*, Д. А. Александров\*

\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125190 Москва, Миусская пл., 9

\*\*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений”

111123 Москва, Шоссе Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 29.10.97 г.

Принята в печать 13.11.97 г.

Радикальная полимеризация (мет)акрилатоксиалкилпентаметилдисилоксанов общей формулы  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})\text{COO}(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ,  $x = 1$  или  $3$ ) в массе и в концентрированных растворах протекает без гель-эффекта и приводит к образованию полимеров с молекулярной массой до  $1 \times 10^6$ . По реакционной способности (мет)акрилатоксиалкилпентаметилдисилоксаны лишь незначительно уступают стиролу и ММА и при сополимеризации с ними образуют статистические сополимеры с  $M = (1-2) \times 10^5$ . Показана возможность удлинения дисилоксановых боковых цепей сополимеров каталитической перегруппировкой с октаметилциклотрасилоксаном.

Акриловые производные силоксанов представляют все возрастающий интерес в связи с их способностью к термической и фотополимеризации, возможностью сополимеризации с широким кругом органических ненасыщенных мономеров, а также с перспективами получения на их основе полимерных материалов с ценным комплексом свойств [1]. В частности, кремнийорганические соединения с (мет)акриловыми группами используют в качестве компонентов фоторезистов для фотолитографии, термически и фотоотверждаемых kleев, модификаторов композиционных полимерных материалов, высокоэффективных покрытий для металлов, дерева и бетона [2].

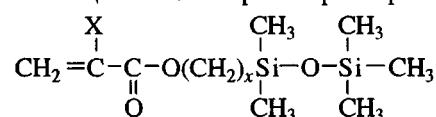
Цель настоящей работы – исследование некоторых закономерностей полимеризации и сопо-

лимеризации ряда (мет)акрилатоксиалкилдисилоксанов и определение возможности использования образующихся полимерных продуктов в фотолитографии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные (мет)акрилатоксиалкилдисилоксаны синтезировали перегруппировкой соответствующих бис-акрилоксиалкилтетраметилдисилоксанов с гексаметилдисилоксаном при  $20^\circ\text{C}$  в присутствии сульфированного стирол-дивинилбензольного сополимера (катионит КУ-23) до образования равновесной смеси (~8 ч); процесс контролировали методом ГЖХ. Целевые мономеры выделяли разгонкой под вакуумом; их некоторые характеристики

**Таблица 1.** Некоторые характеристики (мет)акрилатдисилоксанов формулы



Мономер	X	x	$d_{20}^4$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	$T_{\text{кип.}}$ , °С/Па	Si, % (найдено/вычислено)
1	H	1	0.9163	1.4189	63/400	24.00/24.17
2	CH <sub>3</sub>	1	0.9096	1.4217	61/270	22.80/22.71
3	H	3	0.9063	1.4269	86–88/400	21.50/21.57
4	CH <sub>3</sub>	3	0.9058	1.4285	77–78/400	20.50/20.46

представлены в табл. 1. Строение мономеров подтверждено ИК- и ПМР-спектрами.

Полимеризацию (мет)акрилоксиалкилпентаметилдисилоксанов (табл. 1, мономеры 1–4) или их сополимеризацию с виниловыми мономерами осуществляли в массе или в растворителях под действием перекиси бензоила или ДАК. Мономеры перед полимеризацией освобождали от следов кислорода трехкратным перемораживанием в вакууме. Образовавшиеся полимеры выделяли осаждением их растворов в толуоле (бензоле) в метанол и сушили в вакууме.

ГЖХ проводили на хроматографе "Цвет-560М", температура колонки 160°C, детектора 190°C и испарителя 300°C; подвижная фаза "Silasorb", газ-носитель гелий.

ГПХ-анализ выполняли на приборе "Waters" с колонкой "Ultrastyragel" с размером пор  $10^3$ ,  $10^4$  и  $10^5$  Å, элюент ТГФ, детекторы УФ ( $\lambda = 262$  нм) и рефрактометрический.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на приборе "Bruker WP-200 SY" в растворе в  $\text{CCl}_4$  или дейтерохлороформе. ИК-спектры снимали на приборе "Specord IR-75" для образцов, помещенных между пластинами КВг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Гомополимеризация

При осуществлении этого процесса в массе в случае всех четырех мономеров образующиеся при конверсии 60–70% полимеры представляют собой прозрачные, мягкие гелеподобные массы, растворимые лишь при нагревании. Поэтому кинетические исследования гомополимеризации соединений 1–4 (табл. 1) проводили в среде бензола или толуола. Как следует из рис. 1, наиболее активным при гомополимеризации в растворе является акрилоксиметилпентаметилдисилоксан (соединение 1), при этом порядок реакции по инициаторам (ПБ, ДАК) во всех случаях был близок к 0.5. В то же время порядок по мономерам был близок к единице (1.05–1.10) лишь при их концентрации в растворителе ниже 30%. При более высокой концентрации мономеров порядок реакции по ним колебался в пределах 1.3–1.5. Общая энергия активации процесса находится в пределах 90–100 кДж/моль, что близко к соответствующим значениям для полимеризации алкилакрилатов с различной длиной алкильного радикала.

Значения отношения  $k_p/k_o^{0.5}$  для полимеризации метакрилоксиметилпентаметилдисилоксана (соединение 2) в массе вычислены по величине скорости полимеризации и составляют 0.258 (60°C) и 0.343 л $^{0.5}$ /(моль л) $^{0.5}$  (70°C). Близкие значения это-

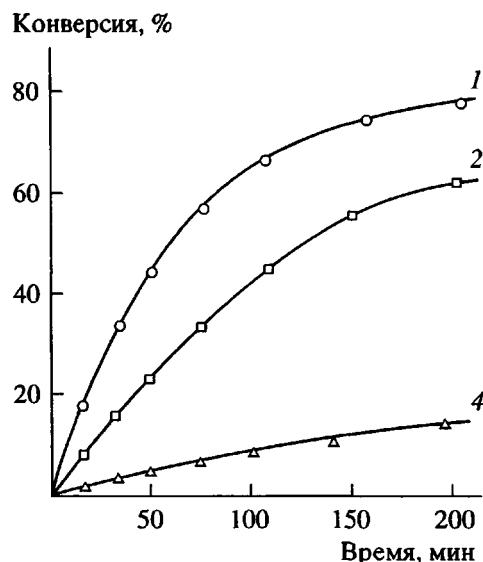


Рис. 1. Полимеризация (мет)акрилоксиалкилпентаметилдисилоксанов в 50%-ном растворе в толуоле при 60°C. [ДАК] = 0.005 моль/л. Номера кривых соответствуют номерам мономеров в табл. 1.

### Выход полимера, %

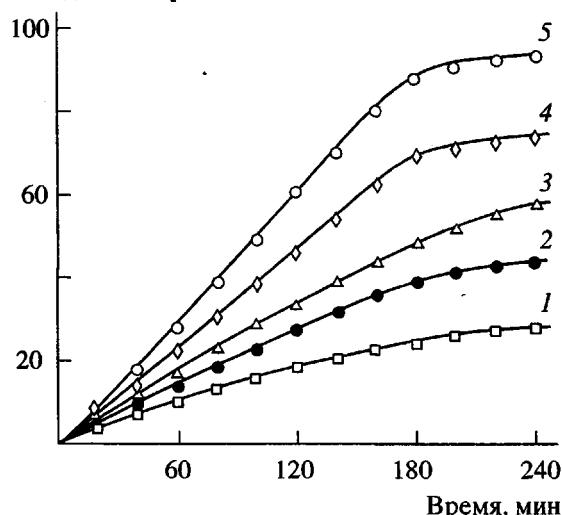


Рис. 2. Полимеризация метакрилоксиметилпентаметилдисилоксана в бензоле при 60°C. [ДАК] = 0.003 моль/л. Концентрация мономера 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 90 (5) и 100 мас. % (5).

го отношения получены и из зависимости обратной степени полимеризации от отношения  $w/[M]^2$ : 0.300–0.425.

Как и в случае высших алкилметакрилатов [3, 4], гель-эффект при полимеризации мономеров 1–4 отсутствует (рис. 2): в массе и в концентрированных растворах процесс идет с высокой скоростью

**Таблица 2.** Полимеризация метакрилоксиметилпентаметилдисилоксана (мономер 2) в бензole при 60°C ([ДАК] = 0.05 мас. %, 100 мин)

Концентрация мономера в бензole, %	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
90	40	510	1600	3.14
80	35	725	1570	2.17
70	31	710	1370	1.95
50	27	530	1020	1.94
40	24	530	1030	1.94
30	22	290	860	2.91
20	20	250	650	2.52

**Таблица 3.** Полимеризация мономера 2 в массе при 70°C в присутствии 0.05% ДАК

Время, мин	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
10	4	380	820	2.13
30	20	430	850	1.97
50	40	440	910	2.07
70	56	480	1090	2.26
90	80	320	930	2.94
110	90	340	960	2.82

**Таблица 4.** Константы сополимеризации мономеров 1 и 2 с MMA или стиролом (температура полимеризации 60°C, 0.1% ДАК от массы мономера)

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$
Мономер 1	MMA*	0.91	1.10
Мономер 2	MMA*	0.85	1.03
Мономер 1	Стирол**	0.52	0.80
Мономер 2	Стирол**	0.45	0.74

\* Полимеризация в массе.

\*\* Полимеризация в 60%-ном растворе в ТГФ.

до глубоких степеней превращения. В разбавленных растворах по достижении конверсии 20–30% скорость процесса замедляется, видимо, из-за низкой концентрации двойных связей в системе. Вероятной причиной отсутствия гель-эффекта может явиться то, что с самого начала процесса в системе мономер–макрорадикал уже существуют определенные ограничения в подвижности цепей с объемистыми дисилоксанными радикалами.

Поэтому скорость обрыва является низкой первоначально, и нарастание макровязкости с конверсией не может существенно сказаться на общей скорости полимеризации.

Даже при осуществлении полимеризации мономеров в концентрированных растворах ММ образующихся полимеров составляют  $(5\text{--}7) \times 10^5$  и заметно понижаются лишь при разбавлении реакционного раствора до 20–30% (табл. 2). При гомополимеризации в массе значения ММ и коэффициентов полидисперсности остаются практически постоянными до 90%-ной конверсии (табл. 3).

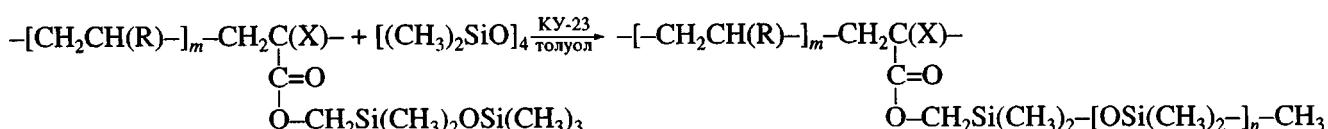
### Сополимеризация

Сополимеризацию мономеров 1–4 со стиролом, MMA или глицидилметакрилатом (ГМА) проводили в среде толуола или ТГФ. Константы сополимеризации рассчитывали нелинейным методом наименьших квадратов [5] по содержанию в сополимерах кремния или по спектрам ПМР. Как видно из табл. 4, силоксанодержащие (мет)акрилатдисилоксаны лишь незначительно отличаются по реакционной способности от использованных виниловых соединений. Это дает основание предполагать статистический характер распределения звеньев со-мономеров в цепях образующихся сополимеров.

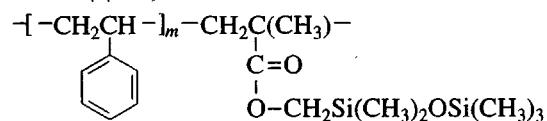
ММ сополимеров мало зависят от соотношения исходных сомономеров (табл. 5), но они существенно ниже, чем у гомополимеров (мет)акрилатдисилоксанов (табл. 2 и 3). Причина этого факта может заключаться в отмеченной выше более низкой скорости реакции обрыва цепи в гомополимеризации.

В случае MMA при всех соотношениях исходных мономеров сополимеры сохраняют прозрачность, при этом с повышением доли силоксанового компонента происходит понижение температуры стеклования (рис. 3). Для сополимеров мономера 2 со стиролом наблюдается лишь незначительное повышение  $T_c$  (от 50 до 70°C – табл. 5) при более чем 50-кратном увеличении содержания звеньев стирола. Возможно, в этом случае проявляется роль силоксановых фрагментов как структурных пластификаторов.

С целью удлинения боковых силоксановых радикалов и повышения содержания кремния в сополимерах (мет)акрилатдисилоксанов нами была осуществлена их модификация каталитической перегруппировкой с октаметилциклотрасилоксаном ( $D_4$ ):



**Таблица 5.** Выход, ММ и значения температур стеклования сополимеров на основе мономера 2 и стирола (сополимеризация при 60°C в 60%-ном растворе в ТГФ с 0.1% ДАК)



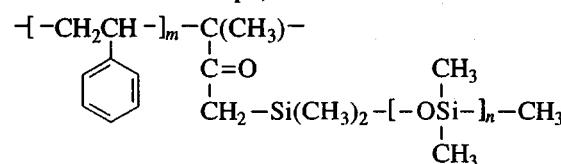
<i>m</i>	Выход сополимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$T_c^{\circ}, \text{C}$	
					ДСМ	ТМА
3	51	75	130	1.72	50	55
5	49	88	173	1.96	55	60
7	50	60	135	2.24	—	—
9	49	68	154	2.27	65	70
16	57	88	177	2.01	—	—
30	67	80	162	2.02	65	70
170	67	76	142	1.85	65	70

Примечание. ДСМ – дифференциальная сканирующая микрокалориметрия; скорость нагревания 16 град/мин; ТМА – термомеханический анализ при постоянной приложенной нагрузке 0.2 МПа, скорость нагревания 5 град/мин.

После удаления непрореагировавшего  $D_4$  и образовавшегося полидиметилсилоксана двукратным высаждением сополимеров из раствора в толуоле в метанол модифицированные продукты анализировали методом ПМР, фиксируя по нему увеличение доли силоксановой части и рассчитывая среднее значение степени полимеризации силоксановых боковых цепей *n*. Из представленных в табл. 6 данных прослеживается вполне очевидная закономерность исследуемого процесса: с уменьшением в исходном сополимере доли силоксанодержащих звеньев увеличивается средняя длина боковых силоксановых цепей. Также очевидно и то, что невысокие средние значения *n* для сополимеров с высоким содержанием дисилоксановых звеньев отражают тот факт, что не все они участвуют в процессе перегруппировки, а в продуктах модификации следует ожидать более высокой полидисперсности привитых силоксановых цепей.

Приведенные в табл. 6 значения *n* согласуются с соответствующим повышением в результате перегруппировки ММ сополимеров, а сохранение ими полной растворимости свидетельствует о незначительной доле межмолекулярных реакций,

**Таблица 6.** Молекулярно-массовые характеристики сополимеров метакрилосиметилпентаметилдисилоксана со стиролом после их модификации катализитической перегруппировкой с  $D_4$  в 20%-ном растворе в толуоле (5% КУ-23 от массы реагентов, 20°C, 8 ч, 50%  $D_4$  от массы сополимера)



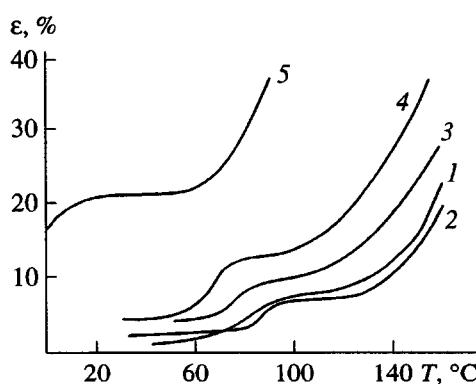
<i>m</i>	<i>n</i> *	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$T_c, ^{\circ}\text{C}$ (ДСМ)
3	6	93	2.41	2.59	50
5	6	99	252	2.54	55
7	5	80	149	1.85	—
9	9	92	159	1.73	65
16	7	100	237	2.37	—
30	20	90	163	1.81	70(–115)**
170	20	92	162	1.75	75(–120)**

\* Найдено из спектров ПМР.

\*\* В скобках указана температура стеклования силоксановой фазы.

которые могли бы привести к разветвлению или сшиванию цепей.

Продукты модификации с относительными короткими силоксановыми боковыми цепями (*n* ≤ 15), как и исходные для их синтеза сополимеры, характеризуются одной температурой стеклования



**Рис. 3.** Термомеханические кривые сополимеров MMA с мономером 2. Количество мономера 2 в исходной смеси 0 (1), 25 (2), 40 (3), 60 (4) и 80 мас. % (5). Постоянно приложенная нагрузка 0.2 МПа, скорость нагревания 5 град/мин.

(табл. 6). Однако в случае  $n > 20$  на кривых ДСМ проявляется переход в области  $-115 \dots -120^\circ\text{C}$ , отвечающий стеклованию силоксановой фазы.

Предварительные испытания некоторых из синтезированных сополимеров в микролитографии показали, что их можно использовать в составе композиции в качестве чувствительного слоя в двухслойном фоторезисторе [6]: значительное содержание в них кремния обеспечивает высокую плазмостойкость. Тройные сополимеры метакрилоксиметилпентаметилдисилоксан–ММА–ГМА, нанесенные на кремниевую подложку методом Ленгмюра–Блодже, обладают высокой чувствительностью к электронному лучу ( $1.5 \text{ мкКл}/\text{см}^2$ ).

Авторы выражают благодарность В.С. Папкову и И.И. Дубовик за проведение ДСМ и ТМА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексперов Д.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997.
2. Объедкова Н.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997.
3. Платэ Н.А., Пономаренко А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2635.
4. Scott G.E. // J. Macromol. Sci. A. 1970. V. 4. № 5. P. 1105.
5. Коротков А.К., Киреев В.В., Чернышев А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 35. № 7. С. 1191.
6. Alekperov D.A., Kireev V.V., Matveyeva N.K., Deniskin V.V., Prudskov B.M. // Abstrs of Polymer Materials for Microlithography "Electrical and Related Properties of Organic Solids". Polanica Zdroj, Poland, 1996. P. 65.

## Polymers and Copolymers of (Meth)acryloylalkylsiloxanes

V. V. Kireev\*, V. M. Kopylov\*\*, B. M. Prudskov\*, and D. A. Alekperov\*

\* Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

\*\* State Research Center of the Russian Federation,  
Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

**Abstract**—Radical polymerization of (meth)acryloyloxyalkylpentamethylsiloxanes of general formula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})\text{COO}(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{H}$  or  $\text{CH}_3$ ,  $x = 1$  or  $3$ ) in bulk or in concentrated solutions proceeds without the gel effect and yields polymers having molecular masses up to  $1 \times 10^6$ . (Meth)acryloyloxyalkylpentamethylsiloxanes rank only slightly below styrene and MMA in reactivity, and, enter into copolymerization with these comonomers to produce random copolymers having  $M = (1-2) \times 10^5$ . Disiloxane side chains of the copolymers can be lengthened by catalytic rearrangement with octamethylcyclotetrasiloxane.