

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОРАСПАДА ПОЛИЭТОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Киселев М.Б.<sup>1</sup>, Смирнова Н.Н.<sup>1</sup>, Джонс М.М.<sup>1</sup>, Булгакова С.А.<sup>1</sup>, Киселева Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, e-mail: capmaxnn@gmail.com

Методом термогравиметрии изучен термораспад полиэтоксипметакрилата и полиметилметакрилата как образца сравнения. Оба образца получены свободнорадикальной полимеризацией до высокой конверсии в присутствии динитрила азо-изомасляной кислоты. Методами Фридмана и OFW по полученным данным рассчитаны энергии активации процессов термораспада полиэтоксипметакрилата и полиметилметакрилата в зависимости от степени распада полимера. Энергия активации термораспада полиметилметакрилата изменяется от степени распада. Для полиэтоксипметакрилата, деполимеризующегося как и полиметилметакрилат, в пределах погрешности измерения выделить отдельные стадии термораспада не удалось, энергия активации его термораспада в 1,5-2,5 раза ниже энергии активации термораспада полиметилметакрилата при тех же степенях распада.

Ключевые слова: термораспад, полиэтоксипметакрилат, полиметилметакрилат, метод Фридмана, метод Osawa-Flynn-Wall.

## STUDY OF POLY-ETHOXYETHYL METHACRYLATE THERMAL DECOMPOSITION

Kiselev M.B.<sup>1</sup>, Smirnova N.N.<sup>1</sup>, Dzhons M.M.<sup>1</sup>, Bulgakova S.A.<sup>1</sup>, Kiseleva E.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research institute of chemistry Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, e-mail: capmaxnn@gmail.com

Thermal decomposition of poly-ethoxyethyl methacrylate and poly-methyl methacrylate studied by the method of thermogravimetry. Both samples were obtained free radical polymerization to high conversion in the presence of azo dinitrile isobutyric acid. Thermal activation energy calculated by Friedman and OFW methods depends on the degree of decomposition of poly-methyl methacrylate and poly-ethoxyethyl methacrylate. The activation energy of the thermal decomposition of poly-methyl methacrylate changes on the degree of decomposition. For poly-ethoxyethyl methacrylate, depolymerized as poly-methyl methacrylate, within the measurement error to separate the individual stage thermal failed, the activation energy of its thermal decomposition in 1.5-2.5 times lower activation energy of the thermal decomposition of poly-methyl methacrylate at the same rate of decay.

Keywords: Thermal decomposition, poly-ethoxyethyl methacrylate, poly-methyl methacrylate, Friedman method, Osawa-Flynn-Wall method.

### ВВЕДЕНИЕ

Функциональные полимеры, имеющие гидролитически и термически лабильные группы, находят широкое применение в микроэлектронике в качестве фоторезистов для создания интегральных микросхем. Принцип формирования изображений в таких химически усиленных фоторезистах основан на кислотном гидролизе лабильных групп полимера, в результате которого возрастает его полярность в облученной области и растворимость в водно-щелочном проявителе [4]. Представляется, что изучение энергии активации термораспада таких полимеров может помочь в проектировании структуры химически усиленных фоторезистов. В связи с этим в данной работе был изучен термораспад полиэтоксипметакрилата (ПЭЭМА), как одного из компонентов фоторезиста с химическим усилением [2; 5; 9], и проведена оценка энергии активации его термораспада в сопоставлении с хорошо изученным полимером – полиметилметакрилатом (ПММА).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПММА и ПЭЭМА для исследований получали радикальной полимеризацией в растворе ТГФ при 70°C в присутствии динитрил азо-изомасляной кислоты в концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л до предельной конверсии (95-98%). Полимеры очищали трехкратным переосаждением из ацетона в гексан и сушили в вакууме до постоянной массы.

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии при 40°C на жидкостном хроматографе Prominence LC-20VP «Shimadzu» с набором колонок, наполненных полистирол-дивинилбензолными стандартами с размером пор  $1 \cdot 10^6$  и  $1 \cdot 10^5$  Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

Молекулярно-массовые характеристики ПММА и ПЭЭМА приведены в таблице 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПММА и ПЭЭМА

полимер	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
ПММА	48800	94000	1.92
ПЭЭМА	185000	383000	2.07

Термогравиметрические (ТГА) исследования проводили на приборе TG209F1 Netzsch Geratebau (Германия) в среде аргона с точностью взвешивания  $\pm 0.1$  мкг. Нагревание образцов, помещенных в алюминиевые тигли, осуществляли со скоростью 2, 5, 10, 15, 20 К/мин. Результаты термогравиметрического анализа обрабатывали в программе Netzsch Proteus, версия 4.8.3. Расчет энергий активации методами Фридмана и Osawa-Flynn-Wall (OFW) проводили в программе Netzsch Thermokinetics3 по методикам, предложенным в работах [3; 8-9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известный метод расчета энергии активации химической реакции, основанный на логарифмировании уравнения Аррениуса, позволяет получать усредненную величину процесса. В то же время в начале 1960-х годов появились неизотермические методы расчета энергии активации, но их широкое применение стало возможным лишь в последние годы с совершенствованием измерительного оборудования и компьютерной техники [6-7]. В этом плане представляет интерес обзорная статья Салимгареевой и Колесова [1], а также работа Holland и Hay [3]. В [1] приведен обзор энергий активации термораспада ПММА, ставшего стандартом в исследовании полиметакрилатов, полученных в том числе неизотермическими методами, а также рассмотрены возможные стадии процесса. Именно с этим полимером в данной работе было проведено сравнение термораспада ПЭЭМА.

На рисунке 1 представлены ТГА-кривые ПММА и ПЭЭМА, полученные при одинаковой скорости нагревания (10 К/мин).

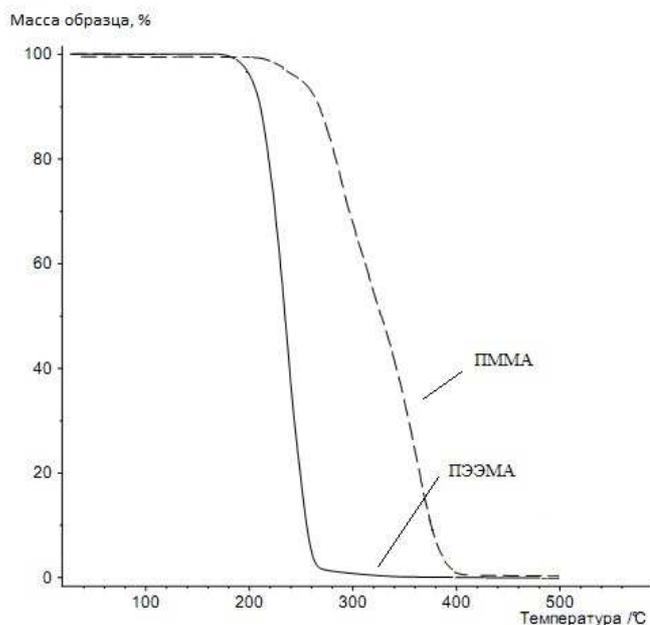


Рисунок 1. Кривые термораспада ПММА и ПЭЭМА при скорости нагревания 10 К/мин

По перегибу кривой термораспада видно, что температура начала распада ПЭЭМА на 100°C ниже, чем ПММА. Это дает основание ожидать меньшую величину энергии активации термораспада ПЭЭМА в сравнении с ПММА.

Для расчета энергии активации неизотермическими методами нужно осуществлять этот процесс с разными скоростями нагревания [3; 8-9]. На рисунке 2 представлены кривые термораспада ПММА, из которых видно, что деструкция ПММА протекает в несколько стадий (имеются выраженные перегибы кривой термораспада), что согласуется с данными, приведенными в [1].

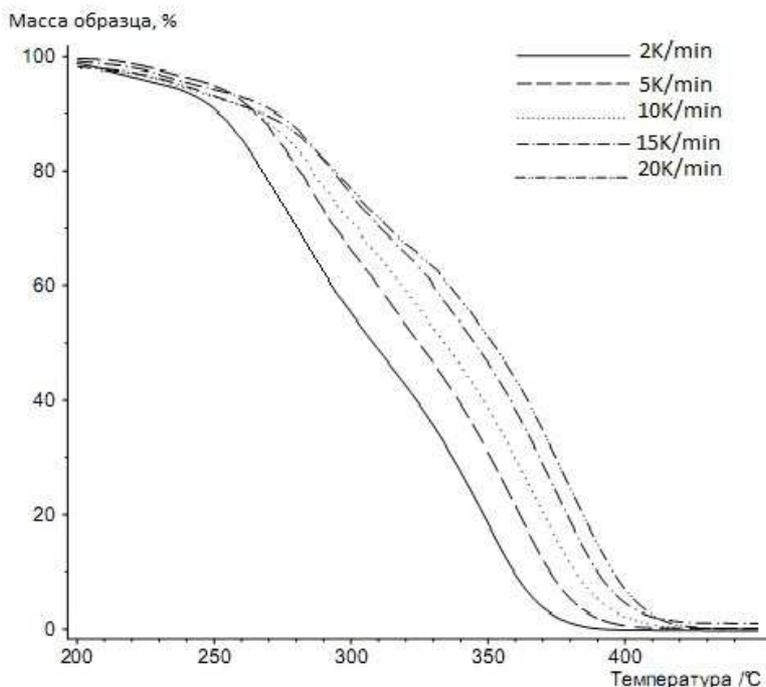


Рисунок 2. Кривые термораспада ПММА при разных скоростях нагревания

Так, авторы обзора [1] выделяют 3 стадии термораспада ПММА: первая обусловлена наличием аномальных последовательностей мономерных звеньев «голова к голове», вторая — присутствием кратных связей на конце макромолекулы полимера и, наконец, третья вызвана разрывом цепей по закону случая. Для расчета энергии активации были использованы два метода: Фридмана и OFW.

В методе равных степеней превращения Фридмана для расчета энергий активации используется следующее преобразование уравнения Аррениуса:

$$\ln \beta \cdot \frac{dx}{dT} = \ln[A \cdot f(x)] - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

где  $\frac{dx}{dT}$  — скорость распада,  $\beta$  — скорость нагревания,  $E_a$  — энергия активации,  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $x$  — степень распада. Поэтому при одной и той же степени распада зависимость  $\ln \beta \cdot \frac{dx}{dT}$  от  $1/T$  будет линейной, а тангенс угла наклона будет равен  $-\frac{E_a}{R}$ .

В методе равных степеней превращения OFW используется иное преобразование уравнения Аррениуса:

$$\ln \beta = \ln \frac{A \cdot E_a}{R \cdot f(x)} - 5.331 - 1.052 \cdot \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Член  $\ln \frac{A \cdot E_a}{R \cdot f(x)}$  не изменяется от скорости нагревания, поэтому энергия активации

определяется по тангенсу угла наклона линейной зависимости  $\ln \beta$  от  $1/T$ . При этом энергию активации первой стадии, выделяемой в [1], рассчитать затруднительно из-за малого (1-2%) содержания таких энергетически невыгодных последовательностей звеньев. Графики зависимости энергии активации термораспада полимера, рассчитанные обоими методами, приведены на рисунке 3.

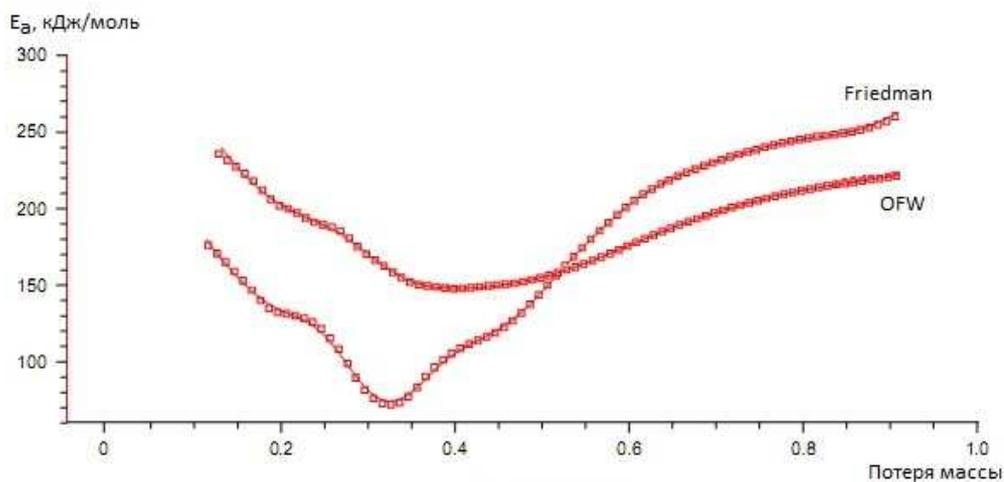


Рисунок 3. Зависимость энергии активации термораспада ПММА от степени распада, рассчитанная по методам Фридмана и OFW

Как и ожидалось из вида кривой потери массы от температуры, кривая зависимости энергии активации термораспада ПММА от степени распада имеет нелинейный характер.

Полученные обоими методами значения энергии активации хорошо коррелируют как между собой (таблицы 2, 3), так и с данными, приведенными в [1].

Оба метода были использованы и для расчета энергии активации термораспада ПЭЭМА, который, как и ПММА, деполимеризуется. Кривые его термораспада при разных скоростях нагревания приведены на рисунке 4.

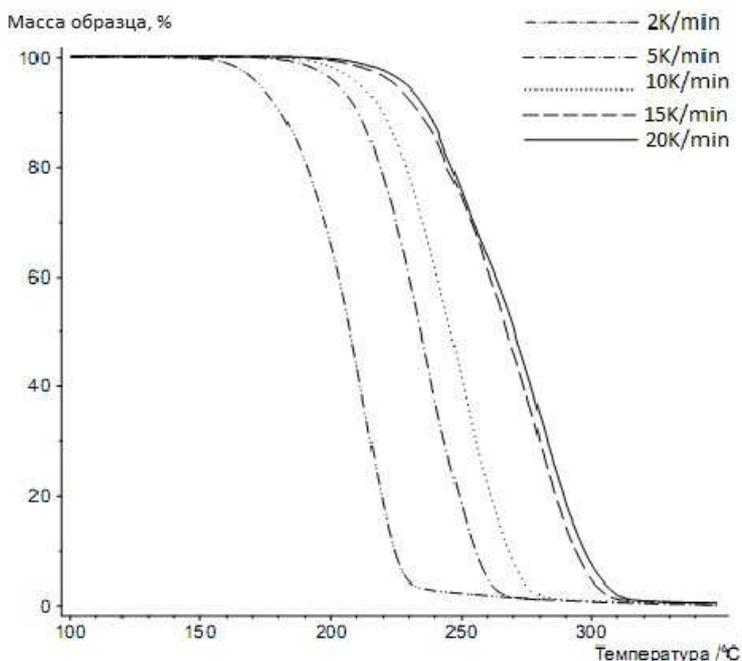


Рисунок 4. Кривые термораспада ПЭЭМА при разных скоростях нагревания

Кривые термораспада ПЭЭМА уже не имеют настолько выраженных перегибов, как у ПММА. Графики зависимости энергии активации, рассчитанной по методам Фридмана и OFW, от степени распада для ПЭЭМА, приведены на рисунке 5, значения - в таблицах 2 и 3.

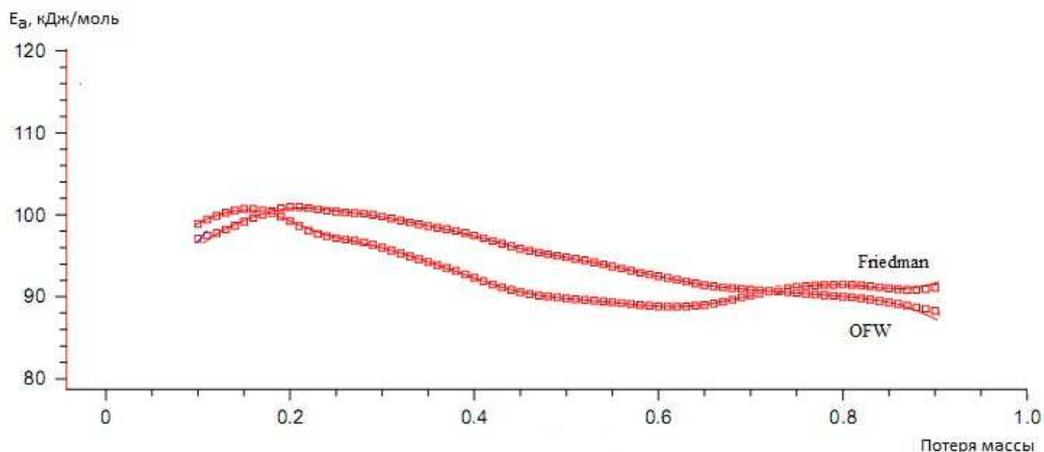


Рисунок 5. Зависимость энергии активации термораспада ПЭЭМА от степени распада, рассчитанная по методам Фридмана и OFW

Таблица 2. Значения энергии активации термораспада ПЭЭМА и ПММА в зависимости от степени распада, полученные методом Фридмана

Полимер	$E_a$ , для степени распада, кДж/моль							
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ПЭЭМА	99±11	93±14	86±15	82±13	80±14	82±12	85±8	84±8
ПММА	163±5	131±6	146±9	170±7	205±8	224±9	233±10	240±8

Таблица 3. Значения энергии активации термораспада ПЭЭМА и ПММА в зависимости от степени распада, полученные методом OFW

Полимер	E <sub>a</sub> , для степени распада, кДж/моль							
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ПЭЭМА	97±6	96±8	93±9	91±9	88±10	87±10	86±9	84±9
ПММА	202±13	170±4	148±6	155±7	176±8	197±9	212±10	221±10

Установлено, что энергия активации термораспада ПЭЭМА существенно ниже, чем ПММА при тех же степенях распада. При этом зависимость энергии активации термораспада ПММА от степени распада нелинейна, для ПЭЭМА в пределах погрешности измерения выделить отдельные стадии не удалось. Такое отличие энергий активации термораспада можно объяснить влиянием спиртового остатка сложноэфирной группы мономерного звена.

#### ВЫВОДЫ

Рассчитана энергия активации термораспада ПЭЭМА методами Фридмана и OFW. Показано, в случае ПЭЭМА она в 1,5–2,5 раза ниже, чем у ПММА.

#### Список литературы

1. Салимгареева В.Н., Колесов С.В. // Известия высших учебных заведений. – 2007. – Т. 50 (7). – С. 3-11.
2. Bulgakova S., Johns M., Kiseleva E. // Macromol. Symp. – 2010. – V. 296. – P. 127-132.
3. Holland B.J., Hay J.N. // Thermochimica Acta. – 2002. – V. 388. – P. 253-273.
4. Ito H. // Adv. Polym. Sci. – 2005. – V. 172. – P. 37-245.
5. Johnson D., Egbe M., Chen C., Lin L., Liao Y., Bukasa N., Suzuki Y. // Proc. Of SPIE. – 1997. – V. 3049. – P. 997-1009.
6. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1965. – V. 38. – P. 1881-1886.
7. Ozawa T., Kanazashi M., Sakamoto R. // Thermochim. Acta. – 1986. – V. 109. – N 1. – P. 285-286.
8. Tita B., Fulias A., Bandur G., Rusu G., Tita D. // Rev. Roum. Chim. – 2010. – V. 55 (9). – P. 553-558.
9. Yasuhiro M., Mariko I., Atsushi S. // Journal of Photopolymer Science and Technology. – 2001. – V. 14 (3). – P. 463-467.

#### Рецензенты:

Зайцев Сергей Дмитриевич, д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород.

Смирнова Лариса Александровна, д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород.