

研究简报

聚(环己烯-砜)的合成研究*

高志民 冯树京 戴光松
刘鲁生 杨永源 冯新德**

(中国科学院感光化学研究所)

关于烯烃与 SO_2 交替共聚合, 在三十年代 Marvel^[1] 和 Staudinger^[2] 等已开始研究, 最近又有这方面的总述性文章^[3]报道。

关于环己烯与 SO_2 交替共聚合, Marvel^[1] 等先以 H_2O_2 为引发剂进行本体聚合, 以后^[4,5], 又在体系中引入一定量的乙醇, 在 $25-30^\circ\text{C}$ 温度下反应 24 小时经乙醚沉淀得到收率为 95% 的共聚物。产物可溶于氯仿、苯、甲苯等溶剂中, 分解温度约 200°C 。

最近 Lenz^[6] 等用叔丁基过氧化氢 (TBH) 为引发剂, 以二氯甲烷为溶剂, 进行了环己烯与二氧化硫的交替共聚合。所得的产物带褐色。Lenz 等认为这是由于 TBH 和二氧化硫的副反应^[7]所致, 如下式:



由于生成的 H_2SO_4 可以作为催化剂, 因而导致环己烯形成褐色低聚物。

在我们的工作中, 也用 TBH 为引发剂, 引发环己烯与 SO_2 进行本体聚合, 但同时加入少量的甲醇, 发现不仅可以得到色泽洁白的共聚物而且产物的分子量既高、分子量分布又窄, 很适宜于作为电子束抗蚀剂应用^[8]。关于引入少量甲醇问题, 虽然 Mazzolini^[9] 曾用 CHP 与 SO_2 为氧化还原体系进行氯乙烯低温本体聚合时指出, 加入少量的甲醇钠可以提高反应速度, 并可避免上述副反应以及和 SO_2 发生共聚合。但是关于烯烃- SO_2 共聚物的分子量分布迄今未见报道。

实 验 部 分

1. 聚(环己烯-砜)的合成

聚合反应是在一个特制的玻璃反应管中进行的。在反应管中依次加入环己烯(3ml)、叔丁基过氧化氢(0.18ml)、甲醇(0.3ml)或者水(0.1ml)、液体二氧化硫(3ml)等。(环己烯: SO_2 = 1:2 克分子比)。待料加完后, 将反应管放入预先调好温度装有乙醇和干冰的保温瓶中, 并开始计算反应时间。反应结束后, 将反应产物溶于氯仿中, 加入等体积甲醇有白色高聚物析出。将高聚物滤出, 放在 60°C 真空烘箱中干燥 16 小时。

2. 纯化方法

* 1980 年 10 月 16 日收到。

** 北京大学化学系。

将产物重新溶于氯仿中(浓度大约在 2%), 然后滴加甲醇, 直到出现混浊, 静置 2 小时后, 将清液与高聚物分开, 再用甲醇将高聚物洗两次, 最后放入真空烘箱中, 60℃ 干燥 16 小时。

3. GPC 测试

用国产的 SN-01A 型凝胶渗透色谱仪进行分子量和分子量分布测试。以四氢呋喃作淋洗剂, 试样浓度为 1% 四氢呋喃溶液, 注入量为 0.2ml, 流速约 1ml/分。工作温度为室温。标准样品为单分散的聚苯乙烯。

结 果 与 讨 论

1. 叔丁基过氧化氢 (TBH)-SO₂ 引发体系

用 TBH-SO₂ 引发体系(简称引发体系 I) 和 TBH-SO₂-CH₃OH 引发体系(简称引发

表 1 两种引发体系出现的现象

	引发体系 I	引发体系 II
反应速度	快 (1—2 小时)	慢 (8 小时以上)
试验再现性	不易重复	容易重复
产物外观	咖啡色	白色
分子量 ($\bar{M}_w$)	1—3×10 ⁵	1—2×10 ⁴
分子量分布	很 宽	很 窄

体系 II) 分别对环己烯-SO₂ 二元组份共聚合进行引发时, 我们发现两种反应的现象和聚合的最终产物都有明显的差异, 从表 1 中可以看出, 如果用 TBH-SO₂ 作引发剂, 在低温下 (-10℃) 环己烯-SO₂ 共聚合反应进行很快, 1—2 小时后, 反应就停止了, 试验结果不易重复, 反应产物有很深的颜色, 分子量只能达到几十万, 而且分子量分布很宽(见图 1 的曲线)。经过纯化以

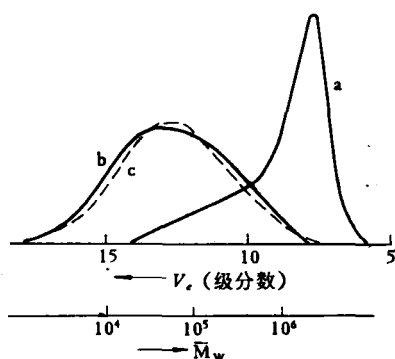


图 1 引发体系对 GPC 谱图的影响

a. TBH-SO₂-CH₃OH; b. TBH-SO₂-H₂O₂;
c. TBH-SO₂ (-10℃, 8 小时)

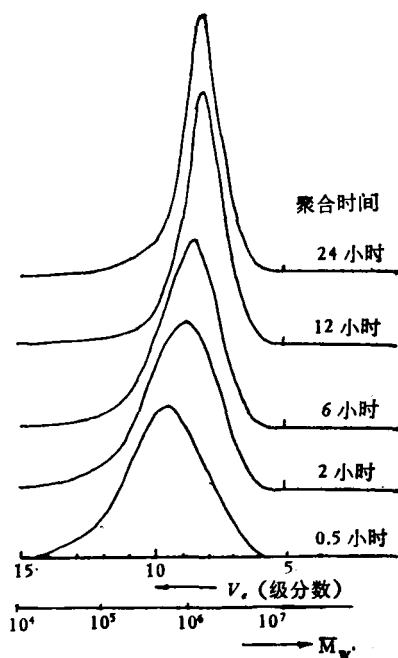


图 2 聚合时间对 GPC 谱图的影响
(聚合温度 -10℃, 产物经一次纯化)

后,仍然得不到很窄的分子量分布,而且产物带淡黄色。

引发体系 I 所产生的现象与 Lenz^[6] 等人所报道的结果相同。

2. TBH-SO₂-CH₃OH 引发体系

表 1 中还可看到,用 TBH-SO₂-CH₃OH 引发体系(即引发体系 II)引发环己烯-SO₂ 二元共聚合反应时,出现的现象与引发体系 I 相反。反应平稳,分子量和收率都随反应时间的延长而逐步增加(见图 2 和图 3)。反应产物为白色。从图 1 中可以看到,用引发体系 II 所得聚合物的 GPC 谱图(图 1a)比引发体系 I(图 1c)向高分子量区域移了一个数量级而且分布窄。经过一次纯化后就可以得到分子量分布很窄、分子量很高的产物。(见图 4b)

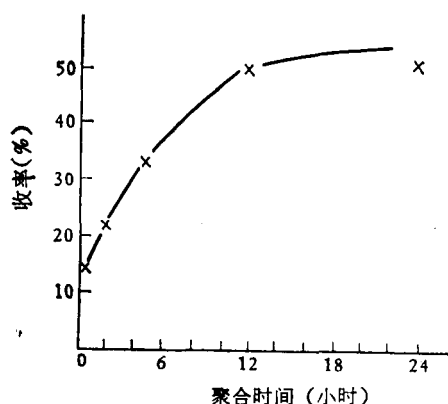


图3 聚合时间对收率的影响
(反应温度 -10°C , 产物经一次纯化)

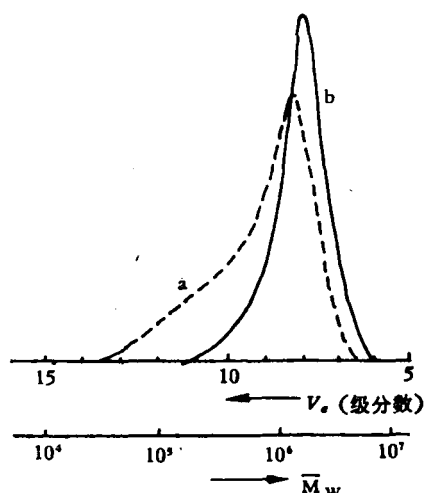


图4 经一次纯化对 GPC 谱图的影响
a.未纯化; b.经一次纯化 (-10°C , 8 小时)

从图 5 中看到,体系中甲醇的用量对产物的分子量分布有较大影响。当引发体系 II 中加 5% 甲醇时(按环己烯的体积百分比计算),所得产物的 GPC 谱图为对称形的单峰,曲线(图 5a)。就分子量而言比未加甲醇的体积提高了五倍。图 5b 为加入 10% 甲醇时所

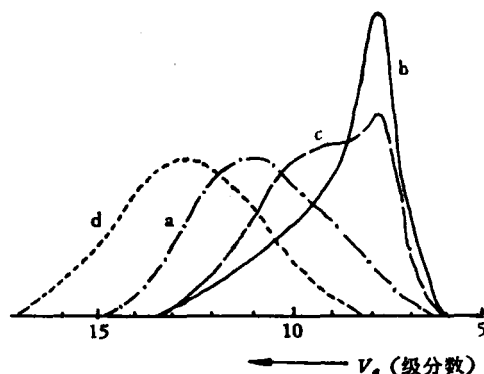


图5 甲醇量对 GPC 谱图的影响
a.加 5% 甲醇 b.加 10% 甲醇 c.加 100% 甲醇
d.未加甲醇 (-10°C , 8 小时)

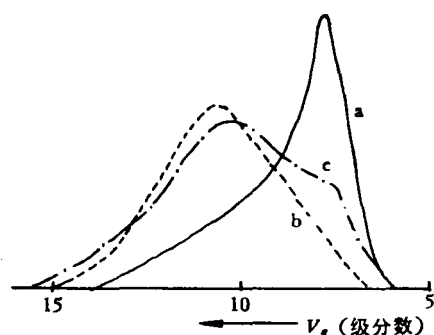


图6 聚合温度对 GPC 谱图的影响
a. -10°C b. 0°C c. -40°C
(加 10% 甲醇, 24 小时)

得 GPC 谱图,分子量比未加甲醇的提高了大约 10 倍。而当加入 100% 甲醇时(图 5c),其 GPC 谱图与 b 相比,高分子量峰减弱,而低分子量峰增强。

此外,聚合温度对聚合产物的 GPC 谱图也有影响。如图 6 所示,看来 -10°C 时的产物分子量既高而分子量分布又窄。

有关环己烯- SO_2 的引发机理和共聚合反应机理都在进一步研究中。

参 考 文 献

- [1] Frederick, D. S., Cogan, H. D. and Marvel, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1815(1934).
- [2] Staudinger, H. and Ritzenthaler, B., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **B68**, 455(1935).
- [3] Sandler, S. R. and Karo, W. *Polymer Synthesis Vol. 3* Chap. 1 Academic (1980).
- [4] Ryden, L. L. and Marvel, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1014(1937).
- [5] Marvel, C. S. and Frederick, D. S., *U. S. Pat.*, 2136389(1938).
- [6] Oster, B. and Lenz, R. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2479(1977).
- [7] Chien, J. C. W., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 1579(1972).
- [8] Lai, J. H. and Shepherd, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2367(1976).
- [9] Mazzolini, C. Patron, L. Moretti, A. and Campanelli, M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop* **9**, 504(1970).

STUDIES ON THE SYNTHESIS OF POLY (CYCLOHEXENE-SULFONE)

Gao Zhimin, Feng Shujing, Dai Guangsong, Liu Lusheng,
Yang Yongyuan, Feng Xinde*

(Institute of Photographic Chemistry Academia Sinica)

ABSTRACT

Alternating copolymer of cyclohexene and SO_2 in the form of white solid has been synthesized successfully by using TBH as initiator in the presence of small amount of CH_3OH and avoid the coloration of the product.

Besides, we have verified that the small addition of CH_3OH would also make the molecular weight of the polymer higher to one order of magnitude and its molecular weight distribution much narrower than that of the copolymer without adding CH_3OH .

This copolymer has been used as electronic-beam resist material successfully.

* Department of Chemistry, Beijing University.