

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Л. А. Лейтес, Высокомолек. соед., А13, 1517, 1971.
2. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А14, 894, 1972.
3. Л. Г. Комарова, Диссертация, 1970.

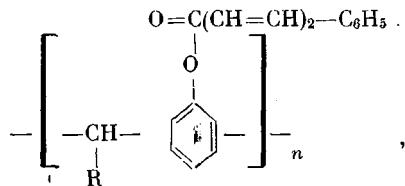
УДК 541.64:547.39

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ СТИРОЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Г. А. Воскобойник, Ю. И. Федоров, Г. М. Чернова,
Т. Г. Бирюкова, Э. Б. Соболева, А. В. Рябов*

В настоящее время интенсивно ведутся работы по синтезу и применению полимерных светочувствительных негативных соединений, обладающих высоким разрешением (до 1000 линий/мм) для воспроизведения травленых конфигураций в микроэлектронике, оптике, точном машиностроении и т. д. [1, 2].

Ниже приведены результаты исследования продуктов конденсации фенола и α -нафтоля с альдегидами от C_4 до C_{10} , этифицированных хлорангидридом стиролакриловой кислоты



где R — H, алкил, арил; $n = 4 - 6$.

Необходимость синтеза широкого ряда соединений связана с изменением их свойств в зависимости от основы олигомера, а именно, растворимости в органических растворителях, термоустойчивости, пленкообразования, адгезии к подложкам и т. п.

Синтез проводили в несколько стадий. Поликонденсацию фенолов с альдегидами осуществляли в кислой среде, а α -нафтола — в щелочной [3].

Стиролакриловую кислоту синтезировали из малоновой кислоты и коричного альдегида в среде сухого пиридинина [4]. Дважды перекристаллизованная из метанола стиролакриловая кислота имела т. пл. 164°. Действием на кислоту хлористого тионила получали хлорангидрид стиролакриловой кислоты с т. пл. 47° (перекристаллизация из петролейного эфира) [5].

Этерификацию продуктов конденсации полученным хлорангидридом проводили в среде пиридинина при 60° в течение 4 час. с момента добавления хлорангидрида [6].

О степени этерификации судили по изменению содержания гидроксильных групп в этерифицированных продуктах по сравнению с исходными. Количество гидроксильных групп определяли методом Верлея [3].

Экспериментальные данные соответствуют 70—100% этерификации исследуемых соединений. Полученные результаты находятся в соответствии с ИК-спектрами, по которым судили о наличии OH-групп в диапазоне 3500—3300 cm^{-1} .

Молекулярные веса анализируемых олигомеров находятся в пределах 1000—1500.

Идентификацию синтезированных эфиров стиролакриловой кислоты и продуктов конденсации и качественные изменения, происходящие с ними в процессе фотолитического воздействия, оценивали методами ИК- и УФ-спектроскопии.

В процессе фотопреакций происходит уменьшение интенсивности полос поглощения при 1620 , 1590 , 1317 и 1000 cm^{-1} , соответствующих двойным связям $\text{C}=\text{C}$ в олигомерах [7].

Максимум поглощения, характеризующий валентные колебания карбонильной группы в сложноэфирных фрагментах при 1715 cm^{-1} , смещается в сторону коротких длин волн до 1728 cm^{-1} с уменьшением его интенсивности (рис. 1).

Уменьшение интенсивности полос поглощения, характеризующих связи $\text{C}=\text{C}$, и смещение максимума поглощения, характеризующего

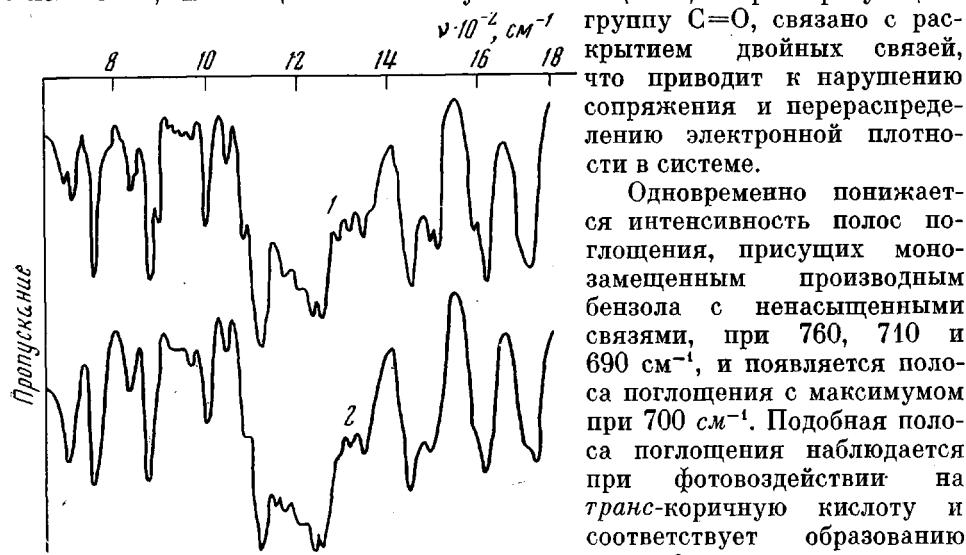


Рис. 1. ИК-спектры эфира стиролакриловой кислоты и продукта конденсации фенола с пароформальдегидом до (1) и после облучения (2)

интенсивность полосы поглощения при 700 cm^{-1} растет с облучением значительно быстрее, чем у эфиров, содержащих одну двойную связь.

Исходя из изложенного выше, можно полагать, что одной из возможных реакций «спшивания» микроцепей эфиров стиролакриловой кислоты

Термомеханические характеристики некоторых линнамолицированных продуктов конденсации (А) и эфиров стиролакриловой кислоты и продуктов конденсации (Б)

Этерифицированный продукт конденсации	$T_c, ^\circ\text{C}$		$T_t, ^\circ\text{C}$	
	А	Б	А	Б
Фенола с формальдегидом	47	46	*	83
Фенола с бензальдегидом	30	43	56	74
Фенола с коричным альдегидом	39	33	70	64
Фенола с параформальдегидом	36	48	—	—
α -Нафтола с формальдегидом	43	71	94	145
α -Нафтола с бензальдегидом	68	79	113	129
α -Нафтола с коричным альдегидом	74	95	117	*
α -Нафтола с параформальдегидом	50	83	93	156

* Разлагается.

и продуктов конденсации является образование межмолекулярных циклических структур.

Кроме этого, возможно образование межмолекулярных пространственных структур, аналогично наблюдаемым в поливинилциннамате, для

которого квантовый выход реакции исчезновения двойных связей был значительно больше единицы [9].

Наличие функциональных групп в эфирах стиролакриловой кислоты подтверждают УФ-спектры, на которых наблюдается смещение основных пиков поглощения в видимую область по сравнению с циннамоильными эфирами тех же продуктов конденсации, что связано с увеличением сопряжения в системе.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4А в диапазоне длин волн 210–400 нм (толщина кюветы 0,061 мм; концентрация растворов в диоксане от $\sim 3,1 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

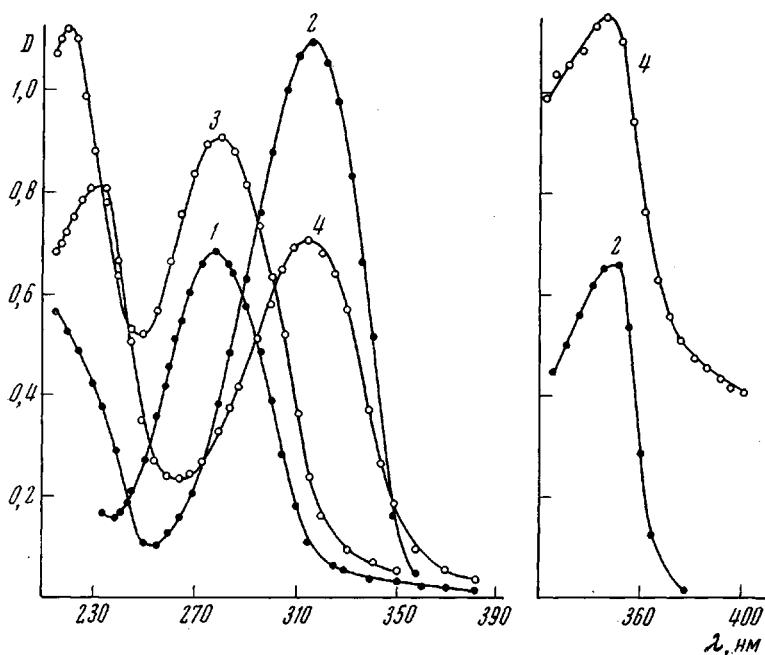


Рис. 2. УФ-спектры продуктов конденсации фенола (1, 2) и α -нафто-ла (3, 4) с формальдегидом, этерифицированные хлорангидридами: коричной (1, 3) и стиролакриловой кислот (2, 4)

Длинноволновый максимум поглощения был снят с кюветой толщиной 300 мм, концентрация растворов от $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 2).

В процессе облучения исследуемых растворов актиничными лучами интенсивность максимумов поглощения значительно падает, что вызвано уменьшением количества связей C=C в системе по сравнению с исходной.

В прикладном отношении важно знать некоторые термомеханические характеристики резистов, чтобы выбрать оптимальные режимы хранения, сушки, проявления, экспонирования и задубливания их пленок.

В таблице приведены термомеханические данные для некоторых синтезированных соединений.

Характеристики сняты на приборе [11] при скорости подъема температуры 1 град/мин.

Интересно отметить, что после фотолитического воздействия на пленки резистов уменьшается угол наклона термомеханической кривой в области температуры стеклования, что подтверждает ранее высказанные предположения о протекании процессов межмолекулярной спивки цепей полимерных резистов.

Выводы

1. Синтезированы этерифицированные продукты конденсации фенола и α -нафтола с некоторыми альдегидами, содержащие группы $-(CH=CH)_2-$.

2. Проведена идентификация полученных соединений методами ИК- и УФ-спектроскопии, оценены их термомеханические свойства.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
13 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Miyanchi, K. Tanaka, I. S. Russ, Solid State Technology, **12**, 43, 1969.
2. Burret Brouda, J. Electrochem. Soc., **116**, 1241, 1969.
3. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959.
4. Пат. США 3257664, 1966.
5. H. Staudinger, H. Schneider, Berg., **56**, 706, 1923.
6. Пат. США 2725372, 1955.
7. К. Никаниси, ИК-спектры и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1965.
8. Н. Й. Bernstein, W. C. Quimby, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1815, 1943.
9. Ю. И. Федоров, Г. А. Воскобойник, А. В. Рябов, В. П. Лебедев, Высокомолек. соед., **B10**, 611, 1968.
10. Н. И. Ку, L. C. Scalà, J. Electrochem. Soc., **116**, 980, 1969.
11. Л. П. Крапивина, С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, Высокомолек. соед., **8**, 815, 1966.

УДК 541.(64+25)

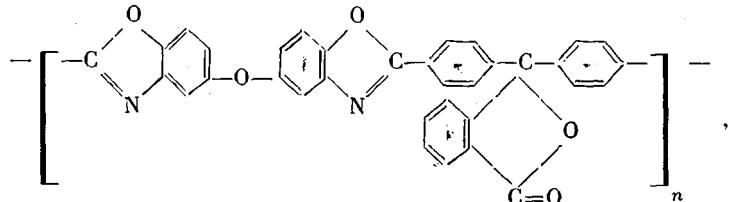
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИ-[2,2'-(4',4"-ДИФЕНИЛЕНФТАЛИД)-5,5'- ДИБЕНЗОКСАЗОЛОКСИДА]

*Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. А. Павлова,
Г. М. Цейтлин, Н. С. Забельников, К. А. Криштул*

Исследование свойств растворов полибензоксазолов, обладающих высокой термостойкостью и хорошими механическими свойствами, до настоящего времени было затруднено вследствие их нерастворимости в обычных органических растворителях. В литературе имеется лишь одна работа по изучению свойств растворов полибензоксазолов [1].

Вместе с тем, полученные нами полибензоксазолы, обладая хорошей растворимостью в ряде органических растворителей, представляли собой интересный объект для исследования гидродинамических свойств и полидисперсности полимеров этого типа.

Для работы был использован поли-[2,2'-(4',4"-дифениленфталид)-5,5'-дибензоксазолоксид] (ПБО)



синтезированный методом одностадийной полициклизации в полифосфорной кислоте (ПФК).