

УДК 541.64:547.313

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ПОЛИВИНИЛ-*n*-АЗИДОБЕНЗОАТА В ПРИСУТСТВИИ  
СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ**

***A. Г. Филимошкин, Р. Н. Неведомская, И. П. Жеребцов,  
Р. М. Лившиц***

Для сополимеров поливинил-*n*-азидобензоата показано, что при фотолизе азидогрупп в присутствии соединений с поляризованными двойными связями имеет место стабилизация нитренов за счет присоединения к двойной связи с образованием азиридиновых циклов. Наряду с основной реакцией 1,1-циклонастроения протекает и ряд побочных. Показано, что направление реакций определяется исходным мольным соотношением двойных связей и азидогрупп и составом сополимера.

Развитие радиоэлектроники и полупроводниковой техники привело к резкому возрастанию интереса к светочувствительным полимерам (СЧП), в результате фотохимических превращений которых получают фоторезисты. Образование последних основано на изменении растворимости СЧП при облучении, достигающееся двумя процессами: а) за счет сшивания макромолекул; б) путем полимераналогичных превращений в их цепях при взаимодействии продуктов фотолиза светочувствительных групп с присущими в пленке низкомолекулярными нечувствительными к свету соединениями.

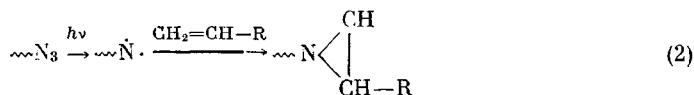
При использовании процесса а) могут быть получены только негативные изображения, а процесс б) в принципе позволяет в зависимости от выбора растворителя получать как негатив, так и позитив.

Одними из широко используемых СЧП являются высокомолекулярные соединения, содержащие азидогруппы, в частности поливинил-*n*-азидобензоат (ПВАБ). При фотолизе ПВАБ образуются нерастворимые продукты за счет сшивания вследствие рекомбинации нитренов, являющихся продуктами фотолиза азидогрупп [1]



Таким образом, на основе СЧП с боковыми азидогруппами получают негативные фоторезисты.

При введении в пленку таких полимеров акцепторов нитренов, в частности соединений с ненасыщенными связями, можно ожидать подавления реакции (1) и протекания полимераналогичных превращений с образованием полимеров с азиридиновыми циклами по схеме



При различной растворимости исходного и полученного полимеров возникает возможность получать на основе СЧП с азидогруппами как негативные, так и позитивные фоторезисты. Кроме того, реакция (2) при удач-

ном выборе ненасыщенного соединения может быть использована для модификации полимеров с целью придания им ряда ценных свойств.

Ниже приведены результаты, полученные при изучении фотохимических превращений ПВАБ в присутствии соединений, содержащих двойные связи.

В качестве объектов исследования использовали сополимеры винилацетата и ВАБ с различным содержанием винилазидобензоатных звеньев. Исходные ПВАБ получали путем этерификации поливинилового спирта хлорангидридом *n*-азидобензойной кислоты и уксусным ангидридом [2] (табл. 1).

В качестве исходных соединений, содержащих двойные связи, были выбраны соединения с различной полярностью двойной связи: акрилат 9-( $\beta$ -окси) этилкарбазола (АЭК) и малеиновый ангидрид (МА).

Таблица 1

Характеристика исходных полимеров

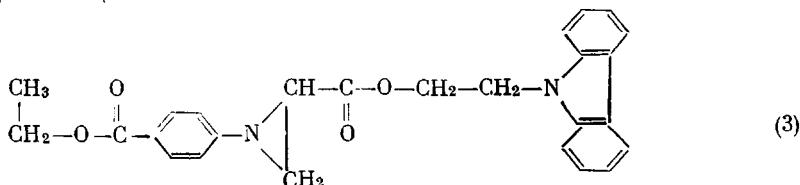
Сополимер ПВАБ *	Азот, вес. %	$\lambda_{\text{макс}}^{**}$ , нм	[ $\eta$ ], д.л./г ***
ПВАБ-92	20,30	274	0,88
ПВАБ-42	13,60	274	0,71
ПВАБ-15	7,18	290	0,66

\* Цифра после сокращенного названия сополимера соответствует мольному проценту винилазидобензоатных звеньев, определенному по электронным спектрам. \*\* Поглощение пленки, нанесенной на кварцевое стекло. \*\*\* В растворе хлороформа при 25°.

АЭК, полученный этерификацией 9-( $\beta$ -окси) этилкарбазола акриловой кислотой [3], после трехкратной перекристаллизации из метанола имел т. пл. 78–79°; N, %: найдено – 5,33; вычислено – 5,28. МА очищали возгонкой, т. пл. 53°.

Выбор указанных соединений обусловлен тем, что они не претерпевают изменений при облучении монохроматическим светом с  $\lambda=254$  нм, нелетучи, имеют общий растворитель и дают с ПВАБ различного состава прозрачные пленки. Кроме этого, АЭК имеет ряд характерных полос поглощения в ИК-спектрах, по которым удобно следить за конверсией.

Для изучения механизма реакции синтезировали модельное соединение, содержащее азидиновый цикл



Его синтез осуществляли через стадию получения  $\Delta^2$ -1,2,3-триазолина с последующим термолизом.

$\Delta^2$ -триазолиновое производное получали по методике [4]. АЭК растворяли в *n*-азидоэтилбензоате и оставляли при 20° на 5 суток. Затем полученный продукт многократно промывали эфиром. Полученный таким образом  $\Delta^2$ -1,2,3-триазолин – белое вещество с т. пл. 116–117° (разл.).

Термолиз промежуточного триазолина проводили в растворе (смесь CHCl<sub>3</sub>: толуол = 1:1) при 85° в течение 7 час. [5]. Полученный светло-коричневый продукт перекристаллизовывали из метанола, т. пл. 120–122°. ИК-спектр, приведенный на рис. 1, в, подтверждает структуру этого соединения.

*n*-Азидоэтилбензоат (АЭБ) был получен по следующей методике: 1 моль хлорангидрида *n*-азидобензойной кислоты смешивали с 1 молем абсолютного этилового спирта, охлаждали до 0° и при перемешивании приливали по каплям смесь 0,5 моля абсолютного этанола и 1 моля пиридина и оставляли на 0,5 часа, после чего быстро отфильтровывали, а фильтрат упаривали под вакуумом. Полученную маслянистую жидкость перекристаллизовывали из спирта. Светло-желтые иглы АЭБ имели т. пл. 17,5°,  $d^{22}$  1,1800 г/см<sup>3</sup>;  $n^{23}$  1,5592;  $\lambda_{\text{макс}}=274$  нм,  $\epsilon_{\text{макс}}=1,90 \cdot 10^4$  л/моль·см (в CHCl<sub>3</sub>). ИК-спектр жидкой пленки идентичен ИК-спектру пленки ПВАБ-92.

Кинетику фотохимических превращений исследовали при облучении образцов коротковолновым УФ-светом с  $\lambda=254$  нм на ртутной лампе низкого давления

БУВ-30П на расстоянии 20 см. Так как азиды не поглощают в области с  $\lambda > 300$  нм, фильтр для длинноволнового УФ-света, составляющий 10–15% полного излучения, не применяли. Интенсивность света на образцах, определяемая по ферриоксалатному ацинометру, составляла  $10^{-8}$  эйнштейн/ $\text{см}^2\cdot\text{сек}$ . Измерения проводили по 15–20%-ной конверсии.

Образцы готовили в виде пленок на подложках из NaCl, а пленки наносили в центрифуге из 2–4%-ных растворов в циклогексаноне. Контроль за толщиной пленок вели по оптической плотности, а облучение пленок проводили непосредственно в кюветах от спектрофотометра. О скорости разложения азидогрупп и раскрытия двойных связей судили по изменению соответствующих полос поглощения на ИК-спектрах. Для снятия спектров использовали ИКС-22. Предварительно было показано, что ИК-спектр нанесенной в стандартных условиях пленки поливинилацетата, содержащей АЭК (или МА), при облучении в условиях опыта не изменялся.

При облучении ПВАБ наблюдается закономерное уменьшение интенсивности полосы поглощения при  $2120 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu N_3$ ) и появление новых полос, характерных для азосвязей ( $1660, 910 \text{ см}^{-1}$ ) или N–H (3400,  $1540 \text{ см}^{-1}$ ) [1]. В присутствии АЭК также имеет место уменьшение интенсивности полосы  $2120 \text{ см}^{-1}$ , сопровождающееся уменьшением поглощения при  $805 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1), характерной для бенз-и у двойной связи АЭК. На правильность отнесения этой полосы указывает ее исчезновение при радикальной полимеризации АЭК [3]. Интенсивность полосы  $805 \text{ см}^{-1}$  пропорциональна содержанию АЭК в пленке, что позволяет судить по ней о количестве двойных связей.

В принятых условиях опыта уменьшение числа двойных связей при облучении связано с присутствием в пленке азидогрупп, генерирующих нитрены (см. реакцию (2)), так как спектр АЭК в пленке из поливинилацетата при облучении светом с  $\lambda = 254 \text{ нм}$  не изменяется.

Кроме того, в ИК-спектре облученного ПВАБ-92 с АЭК наблюдается появление полосы  $1150 \text{ см}^{-1}$  и увеличение поглощения при  $1220$  и  $1360 \text{ см}^{-1}$

(рис. 1). Эти изменения в спектре согласно [6] можно отнести к  $\nu \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{—N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$  и Ph–N в азиридиновых циклах. Для подтверждения образования в процессе облучения ПВАБ в присутствии АЭК азиридиновых циклов синтезировали модельное соединение (3), ИК-спектр которого (рис. 1, в) близок спектру рис. 1, б. Эти данные позволяют принять, что при облучении ПВАБ-92 в присутствии АЭК имеет место гибель нитренов за счет присоединения к двойной связи низкомолекулярного соединения с образованием азиридинов. Характерно, что в ИК-спектрах облученного в присутствии АЭК ПВАБ-92 не наблюдаются полосы, относящиеся к азосвязям, которые типичны для продуктов фотохимических превращений ПВАБ в отсутствие низкомолекулярных соединений. Отсутствие межмакромолекулярных связей подтверждается также тем, что пленка сохраняет растворимость.

Сравнение спектров облученных сополимеров ПВАБ без и с МА позволяет сделать вывод об отсутствии полос, характерных для азиридиновых циклов. Кроме того, пленка облученного ПВАБ как в присутствии, так и без МА теряет растворимость. Определение содержания карбоксильных групп в продукте фотoreакции после экстракции МА указывает на отсутствие последнего в макромолекулярных цепях. Эти данные позволяют сделать вывод, что реакция нитренов с двойной связью МА не имеет места.

Доля нитренов, реагирующих с двойной связью АЭК, при прочих равных условиях должна зависеть от содержания  $N_3$ -групп в ПВАБ и мольного соотношения  $N_3$ :АЭК в пленке. Для выяснения этого вопроса и изыскания оптимальных условий проведения реакции параллельно исследовали кинетику фотолиза азидогрупп по полосе  $2120 \text{ см}^{-1}$  и расход двойных связей по полосе  $805 \text{ см}^{-1}$ . При этом отношение числа молей прореагировавшего АЭК  $a$  к числу молей разложившихся азидогрупп  $b$  ( $q = a/b$ ) количественно характеризует долю реакции 1,1-циклогипросоединения АЭК, а если принять, что квантовый выход при фотолизе  $N_3$ -групп близок к единице, как было показано ранее [1], то  $q$  численно равно квантовому выходу по двойным связям.

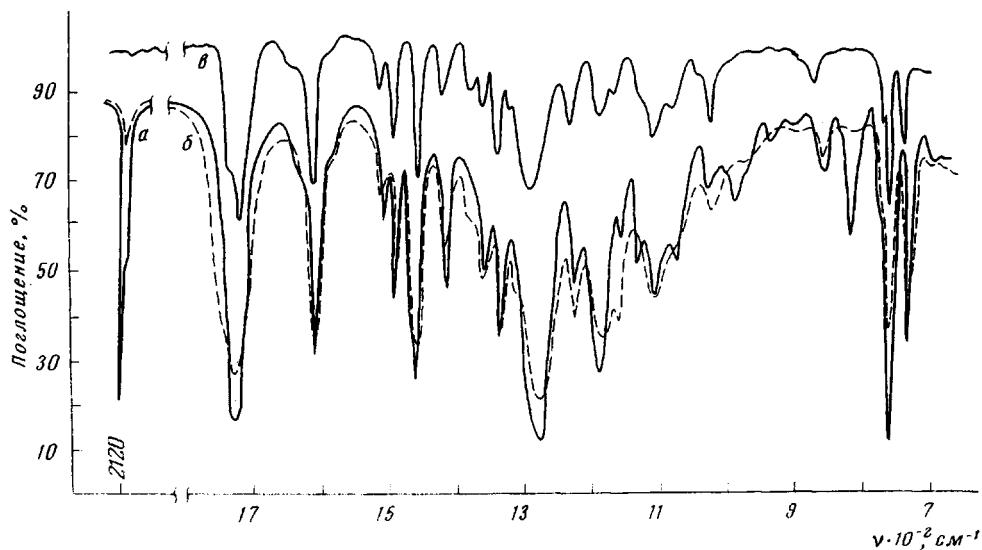


Рис. 1. ИК-спектр пленки ПВАБ-92 ( $N_3 : \text{АЭК} = 1,0 : 1,5$ ) до (а) и после облучения в течение 30 мин. под лампой ПРК-5 на расстоянии 20 см, непрореагировавший АЭК удален эфиром (б); ИК-спектр модельного соединения (формула (3)) (в)

Следует отметить, что скорость разложения азидогрупп при введении в пленку АЭК уменьшается (рис. 2), так как АЭК поглощает в области 254 нм (рис. 3), но сам в условиях эксперимента не полимеризуется.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что значения  $q$  в исследованных системах практически не зависят от конверсии, и что при применении в качестве исходного полимера ПВАБ с высоким содержанием  $N_3$ -групп (ПВАБ-92) наблюдается закономерное повышение среднего значения  $q$  ( $\bar{q}$ ) с возрастанием концентрации двойных связей в пленке, причем при соотношении  $N_3 : \text{АЭК} = 1,0 : 0,5$  и  $1,0 : 0,75$   $\bar{q} < 1$ , а при  $N_3 : \text{АЭК} \leq 1$   $\bar{q}$  близко к 1.

#### Таблица 2

Влияние содержания азидогрупп в ПВАБ и мольного соотношения азидогрупп и АЭК в пленке на значение  $q$

Время облучения, мин	Мольное отношение азидогрупп к количеству АЭК в пленке				
	1,0:0,5	1,0:0,75	1:1	1,0:1,5	1:2
ПВАБ-92					
0,16	0,64	0,84	1,00	1,02	1,37
0,50	0,62	0,87	0,92	1,14	1,32
1,00	0,61	0,84	0,98	1,00	1,20
1,67	0,61	0,85	0,91	1,08	1,28
2,67	0,65	0,87	0,99	1,12	1,27
4,67	0,58	0,83	0,93	0,97	1,34
9,67	— $q\ 0,62$	0,87 * — $q\ 0,62$	0,98 ** — $q\ 0,62$	1,04 ** — $q\ 0,62$	1,29 ** — $q\ 0,62$
		0,85	0,97	1,05	1,27
ПВАБ-42 *					
	— $q\ 1,3$	—	2,26	2,09	1,37
ПВАБ-15 *					
	— $q\ 1,6$	—	2,8	2,6	1,2

\* Пленка нерастворима. \*\* Пленка растворяется в циклогексаноне.

Облученные пленки при исходном соотношении  $N_3 : AЭК \leq 1$  растворимы, а при  $N_3 : AЭК > 1$  — нерастворимы. При использовании ПВАБ-42 и ПВАБ-15, когда образующиеся при фотолизе нитрены окружены ацетатными группами, имеет место экстремальная зависимость  $\bar{q}$  от концентрации

Рис. 2. Зависимость количества разложившихся азидогрупп от времени облучения в ПВАБ-92 (1); ПВАБ-92 : МА = 1 : 2 (1'); ПВАБ-92 : АЭК = 1,0 : 0,5 (2); 1 : 1 (3); 1,0 : 1,5 (4)

Рис. 3. УФ-спектры ПВАБ-92 (1) и АЭК (2) в  $CHCl_3$  ( $l=1$  см, концентрация винилазидобензоатных звеньев  $c \cdot 10^5 = 3,88$  (1) и АЭК — 4 моль/л (2))

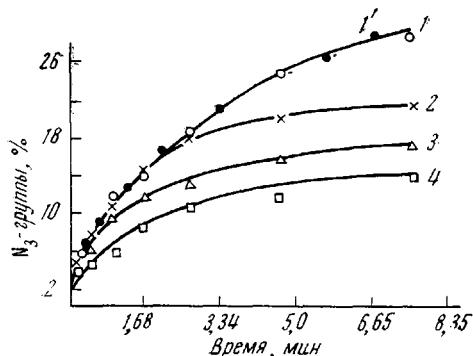


Рис. 2

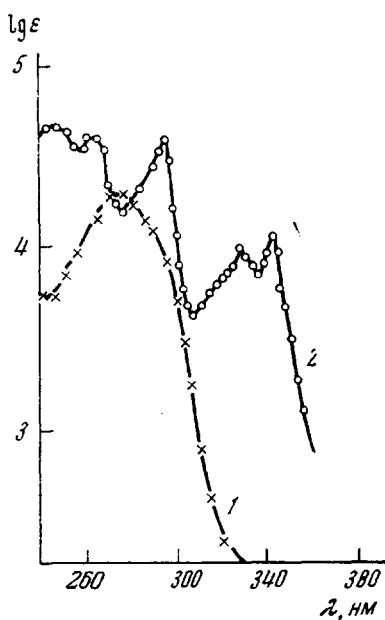


Рис. 3

двойных связей в пленке. Полученные данные становятся понятными, если учесть, что наряду с основной реакцией 1,1-цикlopрисоединения АЭК к нитренам протекают и побочные процессы при облучении ПВАБ в присутствии АЭК, которые могут быть описаны следующей схемой:



Как показано в [1], гибель нитренов в ПВАБ-92 протекает в основном по реакции Б, схема (4), хотя и имеет место реакция В. При облучении ПВАБ-92 в присутствии АЭК при сравнительно небольших концентрациях последнего часть нитренов реагирует по реакции Б. При повышении концентрации двойных связей доля реакции А возрастает. При исходном соотношении  $N_3 : AЭК = 1,0 - 1,5$  протекает практически только реакция А, т. е. имеет место полимераналогичное превращение азидогрупп в азиридиновые циклы.

При применении в качестве исходных продуктов ПВАБ-42 и ПВАБ-15 окружение из ацетатных групп должно привести к резкому возрастанию вероятности образования монорадикалов по реакции В, появление которых в системе при гибели нитренов показано прямым методом [7]. Наличие монорадикалов в системе может вызвать полимеризацию АЭК, что и определяет большее число прореагировавших двойных связей по сравнению с количеством образовавшихся нитренов, которые не вызывают полимеризацию.

Рост концентрации АЭК в пленке увеличивает как вероятность полимеризации (реакция Г), так и 1,1-цикlopрисоединения (реакция А), причем полимеризация должна увеличивать  $\bar{q}$ . Уменьшение же  $\bar{q}$  в случае большого количества АЭК в пленках ПВАБ-42 и ПВАБ-15 свидетельствует о том, что реакция А превалирует, а реакция Г подавляется, так как резко замедляется реакция образования монорадикалов (инициаторов полимеризации), имеющая большие энергии активации [8]. Следовательно, вероятность протекания полимераналогичного фотохимического превращения азидогрупп в азиридиновые циклы определяется концентрацией двойных связей, которая в то же время зависит от окружения.

Институт химии нефти СО АН СССР  
Томский государственный университет

Поступила в редакцию  
2 IX 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Г. Филимошкин, Ю. А. Ершов, Р. М. Лившиц, Высокомолек. соед., A16, 1078, 1974.
2. S. H. Merril, C. C. Unruh, J. Appl. Polymer Sci., 7, 273, 1963.
3. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Изв. Томск. политехн. ин-та, 175, 10, 1971.
4. R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, Chem. Ber., 99, 491, 1966.
5. G. Szeimies, R. Huisgen, Chem. Ber., 99, 475, 1966.
6. Y. Gilliams, G. Smets, Makromolek. Chem., 117, 1, 1968.
7. Ю. А. Ершов, В. Е. Серохвостова, В. Б. Миллер, А. Г. Филимошкин, Р. М. Лившиц, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1974, 105.
8. A. Reiser, F. Willets, G. Terry, V. Williams, R. Marley, Trans. Faraday Soc., 64, 3265, 1968.