

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## *Краткие сообщения*

*Том (Б) XX*

*1978*

*№ 8*

### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.64.535

#### **СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ И СОПРЯЖЕННЫМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ ГРУППАМИ**

*Бирюкова Т. Г., Воскобойник Г. А., Молодняков С. П.,  
Соболева Э. Б., Федоров Ю. И.*

В предыдущем сообщении [1] нами приведены методики синтеза светочувствительных мономеров: винилоксиэтилциннамата (ВЭЦ) и винилоксиэтилстирилакрилата (ВЭСА), условия проведения их полимеризации, а также данные по идентификации мономеров и полимеров с помощью методов элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В предлагаемой работе авторами синтезированы следующие светочувствительные мономеры: винилоксиэтил-*F*-циннамат (*n*-F-ВЭЦ), винилоксиэтил-Cl-циннамат (*n*-Cl-ВЭЦ), винилоксиэтил-Br-циннамат (*n*-Br-ВЭЦ), винилоксиэтил-метоксициннамат (*n*-OCH<sub>3</sub>-ВЭЦ), винилоксиэтил-квасцоват (ВЭК) и винилоксиэтилсorbitат (ВЭС). Все перечисленные мономеры и их полимеры идентифицированы; данные приведены в табл. 1.

**Характеристики синтезированных мономеров**

Таблица 1

Мономер	Формула	Т. кип. фракции, °С/гор	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	Hal	C	H	Hal
ВЭЦ	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	145–170°/1	71,6	6,5	—	71,55	6,42	—
<i>n</i> -F-ВЭЦ	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> F	150–170°/5	66,25	5,54	7,8	66,1	5,51	8,05
<i>n</i> -Cl-ВЭЦ	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> Cl	100–120°/10	61,90	5,20	14,0	61,78	5,14	14,05
<i>n</i> -Br-ВЭЦ	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> Br	100–110°/5	52,6	4,5	26,5	52,52	4,37	26,93
<i>n</i> -OCH <sub>3</sub> -ВЭЦ	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	110–120°/10	67,8	6,4	—	67,74	6,45	—
ВЭК	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	100–110°/15	61,5	7,8	—	61,53	7,69	—
ВЭС	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	105–115°/5	66,1	7,8	—	65,93	7,69	—
ВЭСА	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	180–185°/1	73,85	6,64	—	73,77	6,55	—

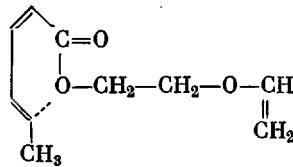
При рассмотрении ИК-спектров синтезированных соединений получена следующая дополнительная информация.

ВЭК и ВЭС имеют характерное поглощение с максимумами ~825, 1005 и 970 см<sup>-1</sup>, причем два первых относятся к виниловым двойным связям, а последний – к транс-этиленовым двойным связям. При полимеризации максимумы поглощения при 825 и 1005 см<sup>-1</sup> исчезают, а при 970 см<sup>-1</sup> – остается.

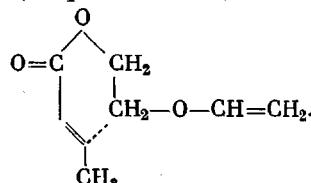
Спектры производных ВЭЦ имеют пики поглощения при 760 (C–Cl в *n*-Cl-ВЭЦ), 1277 (C–F в *n*-F-ВЭЦ) и при 650 и 525 см<sup>-1</sup> (C–Br в *n*-Br-ВЭЦ). Фрагменту Ar–O–AlK в *n*-OCH<sub>3</sub>-ВЭЦ соответствуют полосы поглощения при 1256 (асимметричные колебания) и 1040 см<sup>-1</sup> (симметричные колебания).

ВЭС и поли-ВЭС склонны к образованию кумариновых структур, поглощающих при 1745 см<sup>-1</sup>, кроме того, для них характерно поглощение при ~1670 см<sup>-1</sup>, отвечающее колебанию C=C-связи в алифатических

сложных эфирах



В случае ВЭК и поли-ВЭК имеет место поглощение при  $1720 \text{ см}^{-1}$ . Оно соответствует, видимо, образованию цикла несколько иного строения:



Поглощение связи  $\text{C}=\text{C}$  (аналогичное ВЭС) в алифатических эфирах наблюдается при  $\sim 1675 \text{ см}^{-1}$ . После полимеризации в ИК-спектрах поли-ВЭС и поли-ВЭК резко падает интенсивность поглощения, соответствующая виниловым группам с максимумами при  $1645$  и  $1630 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

В процессе фотовоздействия на перечисленные выше мономеры и их полимеры образуются циклические структуры, аналогичные рассмотренным нами ранее [1].

Образование пространственно-сплитых нециклических структур в процессе облучения полимеров не противоречат данным по увеличению интенсивности  $\nu_{\text{CH}}$  и  $\delta_{\text{CH}}$  групп  $-\text{C}-\text{H}$  при  $2890$  и  $1340 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность

поглощения сложноэфирной группировки падает со смещением максимума, особенно резко у поли-ВЭК и поли-ВЭС (до  $1750 \text{ см}^{-1}$ ). При облучении значительно снижается интенсивность максимумов, ответственных за колебания групп  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , с частичным смещением их в сторону низких частот. Это наиболее заметно в случае поли-ВЭС и поли-ВЭК ( $1660 \text{ см}^{-1}$ ).

Квантовые выходы фотохимических реакций, происходящих во вновь синтезированных полимерах, определяли [1] по изменению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах, ответственных за функциональные группы полимеров, в частности связей  $\text{C}=\text{C}$ . Значения квантовых выходов производных поли-ВЭЦ оказались ниже, чем у самого поли-ВЭЦ, особенно для поли-(*n*- $\text{OCN}_3$ -ВЭЦ), значение которого равно  $0,1$ . У поли-ВЭС и поли-ВЭК квантовые выходы  $\approx 0,2$ .

В табл. 2 приведены длинноволновые максимумы поглощения и испускания исследуемых мономеров, соответствующие  $\pi-\pi^*$ -переходам, которые сохраняются и в полимерных соединениях, а также значения возбужденных синглетных и триплетных состояний.

Таблица 2

**Длинноволновые максимумы поглощения и испускания и значения энергий возбужденных синглетных и триплетных состояний**

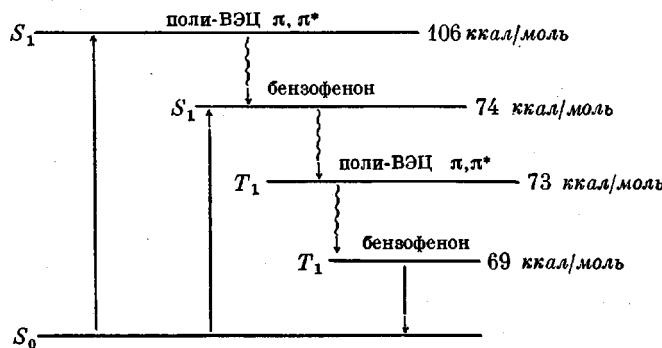
Название	Макс. поглощение $\lambda_1, \text{ нм}$	$S_1, \text{ ккал/моль}$	Макс. испускание $\lambda_1, \text{ нм}$	$T_1, \text{ ккал/моль}$
ВЭЦ	270	106	385–390	73,5
<i>n</i> -F-ВЭЦ	275	104	400–405	71
<i>n</i> -Cl-ВЭЦ	285	100	400–420	69
<i>n</i> -Br-ВЭЦ	287	99	375–380	76
<i>n</i> - $\text{OCN}_3$ -ВЭЦ	300–310	93	375	76
ВЭК	283–310	92	405	70,5
ВЭС	256	111	400	71
ВЭСА	310	92	410	69

Из приведенных данных следует, что в *n*-замещенных ВЭЦ наблюдается смещение максимумов поглощения в длинноволновую область. Отклонения в результатах происходят в случае ВЭК и ВЭС. Это связано с образованием циклических структур неароматического характера.

Энергии возбужденных  $S_1$  и  $T_1$  состояний исследуемых соединений значительно отличаются друг от друга. Исходя из системы трех уровней, легко можно представить энергетические диаграммы состояний исследуемых молекул.

Так как все фотохимические реакции проходят через электронновозбужденные состояния, то для возбуждения указанных светочувствительных полимеров в  $S_1$  состояние (табл. 2) требуется очень жесткое (коротковолновое) облучение. Переход  $S_0-T_1$  запрещен, поэтому фотохимическая реакция для несенсибилизированных соединений протекает с малой эффективностью. Для увеличения скорости протекания фотохимических реакций к указанным полимерам необходимо добавлять эффективные сенсибилизаторы. В литературе имеются сведения [2] относительно триплетного уровня сенсибилизированного поливинилциннамата, который лежит в области 500 нм и соответствует 56–57 ккал/моль.

Нами установлено, что энергия триплетного уровня для исследуемых полимеров составляет 76–69 ккал/моль. На примере сенсибилизированного бензофеноном или кетоном Михлера (с известными  $S_1$  и  $T_1$ ) поли-ВЭЦ можно представить следующую схему фотохимического процесса, протекающего в выбранной системе:



В предлагаемом примере триплет поли-ВЭЦ лежит выше триплета сенсибилизатора (энергия  $T_1$  кетона Михлера равна 61 ккал/моль), и для осуществления процесса можно использовать УФ-лучи с длиной волны до 390 нм, поглащаемые бензофеноном.

Квантовая эффективность сенсибилизатора будет тем выше, чем ближе находятся уровни  $S_1$  сенсибилизатора (донора) и  $T_1$  светочувствительного полимера (акцептора). Механизм приведенной сенсибилизации поли-ВЭЦ, видимо, соответствует гипотезе, предложенной Шенком [3].

Для проверки практического применения были приготовлены растворы синтезированных полимеров в толуоле с добавлением сенсибилизаторов (кетона Михлера и бензофенона) в количестве 10 вес. % (к сухому полимеру). Время экспонирования составляло 30–120 сек. в зависимости от заместителя. В качестве проявителя использовали трихлорэтилен, время проявления не превышало 15 сек. Толщина проявленных слоев ~0,25–0,3 мкм. Сушку слоев фотрезиста проводили при 120° в течение 30 мин., задубливание — при 140–150° в течение 20 мин.

При использовании указанных полимерных фотрезистов в качестве масок при травлении  $\text{SiO}_2$  и различных металлов получены хорошие результаты по кислото- и щелочестойкости. Боковое подтравливание не превышало толщины слоя защитного материала.

Фоторезистами на основе синтезированных полимеров легко разрешаются линии шириной 1 мкм.

Мономеры синтезированы этерификацией винил- $\beta$ -хлорэтилового эфира производными коричной, а также кротоновой и сорбиновой кислот. Условия проведения реакции аналогичны [1].

Полимеризацию проводили в сухом толуоле (концентрация мономера 10 вес. %), используя в качестве инициатора трифтторбористый эфират (2 вес. % к мономеру), в отсутствие влаги. Перед введением инициатора раствор мономера в ампуле пропускали аргоном.

Полимеризацию вели при  $T = -78^\circ$  в течение 3–4 час. После полимеризации содержимое ампулы выливали при сильном перемешивании в избыток метанола с небольшим количеством аммиака. Высаженный полимер отделяли, промывали метанолом и сушили в вакууме. Выход 90–95 %. Для спектроскопических исследований полимеры очищали переосаждением.

Внутреннюю вязкость полученных полимеров определяли в интервале 0,6–0,8 (вязкость измеряли при  $30^\circ$  в тетрагидрофуране; концентрация 0,5 г/100 мл).

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20, нанося пленки соединений на пластинки из КВг. Электронные спектры снимали на спектрофотометре (модель 402) в кюветах ( $d=1$  см).

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

Поступила в редакцию  
21 III 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Воскобойник, Ю. И. Федоров, Т. Г. Бирюкова, М. В. Бузуев, Э. Б. Соболева, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., **B17**, 195, 1975.
2. K. Nakatira, S. Kikuchi, Bull. Chem. Soc., Japan, **41**, 1977, 1968.
3. H. Turro, Молекулярная фотохимия, «Мир», 1967.

УДК 541.64:543.422.23

## О ПРИРОДЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНЕ

Альтшулер С. А., Тарасов Б. Г., Крюковских М. Г.

При исследовании электронной спин-решеточной релаксации (CPP) в ациклическом полифенилацетилене (ПФА) в области температур от  $-196^\circ$  до комнатной экспериментально найдено, что скорость CPP  $\tau_1^{-1} \sim T^2$  [1]. Тот же результат получен и при исследовании молекулярных комплексов некоторых полимеров [2]. Измерения, проведенные на широлизованных при различных температурах образцах ПФА, показали, что при достаточно низких температурах зависимость скорости CPP от температуры линейна, а выше некоторой температуры перехода становится квадратичной [3]. В этих и других известных нам работах наблюдаемая экспериментально квадратичная зависимость скорости CPP от температуры связывается с наличием комбинационных процессов рассеяния фононов в полимерах. Однако это предположение о природе квадратичной зависимости  $\tau_1^{-1} = f(T)$  не единственно возможное.

Наблюдаемая в полимерах в широком интервале температур линейная зависимость скорости CPP от температуры свидетельствует о том, что в релаксации основную роль играют однофононные процессы. Преобладающую роль однофононных процессов в столь широком диапазоне температур над процессами комбинационного рассеяния фононов, в отличие от релаксации в ионных кристаллах, можно понять, если учесть, что у полимеров мала температура Дебая и слабы спин-фононные взаимодействия. Такого рода линейная зависимость от температуры будет иметь место, если с температурой не будет меняться сам фононный спектр. С повышением температуры в полимере происходит «растормаживание» различных видов молекулярного движения. Это влияние изменения фононного спект-