

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1980

УДК 541(64+14):547.58

**О ВОЗМОЖНОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СПИВАНИЯ  
ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ ДИАЗИДАМИ**

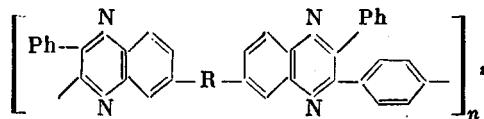
*Треушиников В. М., Фролова Н. В., Карякин Н. В.,  
Олейник А. В.*

Кинетическими методами анализа фотохимических реакций и методом ЭПР показано, что спивание полифенилхиноксалинов диазидами возможно только по нерадикальному механизму через образование динитреновых мостиков. Эта реакция в матрицах полифенилхиноксалинов возможна только в отсутствие кислорода. В присутствии кислорода нитрены, образующиеся при фотолизе диазидов, реагируют с ним, образуя перекисные радикалы типа  $RNHOO'$  и макрорадикалы полифенилхиноксалинов. Спивания полимеров в результате рекомбинации макрорадикалов не происходит.

В последние годы достигнуты значительные успехи в области синтеза таких полимеров, которые по своим свойствам способны заменить традиционные материалы в микроэлектронике. Мы имеем в виду прежде всего синтез термостойких полимеров с низкой диэлектрической проницаемостью, полимеров с сопряженными связями, обладающих полупроводниковыми свойствами, и, наконец, электропроводящих полимеров. Однако применение их в микроэлектронике затруднено из-за отсутствия приемлемых способов получения рельефных рисунков из таких материалов. В этом плане перспективно создание светочувствительных композиций на основе указанных полимеров, способных при облучении превращаться в трехмерную молекулярную сетку, т. е. композиций, подобных таким современным негативным фоторезистам, как KTFR, KMER, ФН-11.

Известно, что роль спивающих агентов для полимеров могут играть ароматические диазиды. Согласно работе [1], образование молекулярной сетки в системах полимер — диазид при облучении происходит, если выполнены следующие два условия: 1) молекулы диазида в слое полимера избирательно растворены в граничных областях смежных макромолекул; 2) при разложении диазида в полимерном слое образуются спивки между элементарными звеньями макромолекул. В настоящей работе изучали возможность образования спивок при фоторазложении диазидов в слоях полифенилхиноксалинов (ПФХ). Возможности создания условий для избирательного растворения молекул диазида в граничных областях смежных макромолекул рассмотрены в специальной работе и здесь не обсуждаются.

В качестве объектов исследования были взяты ПФХ со структурной формулой



где R=—; —O—; —SO<sub>2</sub>—. Молекулярная масса ПФХ 250 000–300 000. Другие характеристики полимеров приведены в работе [2]. В качестве диазида брали 2,6-ди-(4'-азидобензаль)циклогексанон (ДЦГ). Слои системы ПФХ–ДЦГ получали следующим

образом: 1,2 г ПФХ растворяли в 20 мл хлороформа и добавляли 0,045 г ДЦГ. Полученный раствор наносили на стеклянные подложки или лавсановые пленки и сушили при 50° в течение 20 мин. Толщины сформированных слоев находились в пределах 0,8–1,2 мкм. Облучение слоев проводили ртутно-кварцевой лампой СВД-120А. УФ-спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-16, спектры ЭПР – на спектрометре ЭПА-2М. Для снятия ЭПР-спектров лавсановую пленку с нанесенным слоем помещали в резонатор спектрометра. Облучение слоев ПФХ без ДЦГ не приводило к появлению сигнала ЭПР. Полученные результаты идентичны для всех трех ПФХ.

В качестве модельных рассмотрены системы циклоакаучук – ДЦГ и ПС–ДЦГ. Характеристики этих слоев приведены в работе [3].

Спектральные характеристики ПФХ неудачны для проведения в них прямого фотолиза ДЦГ. ПФХ интенсивно поглощает свет в той же области длин волн, что и ДЦГ. В отличие от системы циклоакаучук – ДЦГ,

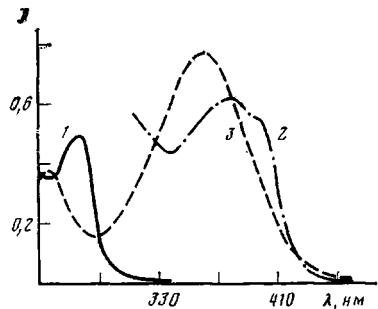


Рис. 1. УФ-спектры слоев циклоакаучука (1), полифенилихоксалина (2) и 2,6-ди-(4'-азидобензаль)циклогексанона (3)

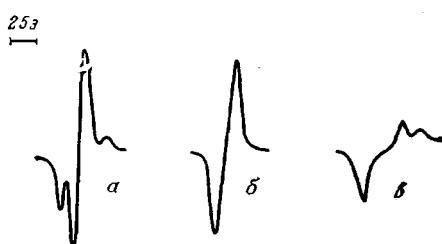


Рис. 2. Сигналы ЭПР смеси макро- и перекисного радикалов (а), макрорадикала (б), перекисного радикала (в)

спектр поглощения ДЦГ в слоях ПФХ практически полностью замаскирован поглощением полимера (рис. 1). Это затрудняет применение спектрофотометрического анализа при изучении фотолиза ДЦГ в матрицах ПФХ.

О фотолизе ДЦГ в матрицах ПФХ можно судить по появлению ЭПР-сигналов и исчезновению характеристической полосы азидной группы в ИК-спектрах (полосы поглощения «антисимметричного» колебания азидной группы в области 2100–2160 см<sup>-1</sup>). При фотолизе ДЦГ в матрицах ПФХ на воздухе образуются радикалы с ЭПР-спектром, представленным на рис. 2, а, при парциальных давлениях кислорода, меньших 1,4·10<sup>3</sup> Па, свободные радикалы со спектром в виде синглета (рис. 2, б). Спектр ЭПР на рис. 2, а представляет собой наложение спектров, изображенных на рис. 2, б и в. Спектр на рис. 2, в, характерный для перекисных радикалов [4], мы относим к радикалу RNHO<sup>•</sup>, образующемуся при окислении нитренов – первичных продуктов фотолиза ароматических азидов [5], а спектр ЭПР на рис. 2, б – к макрорадикалам ПФХ, образующимся в результате отрыва атома водорода от C–H-связей полимера бирадикалами RNOO<sup>•</sup>. Такое отнесение сделано на основании следующих фактов.

1. Радикалы с таким же спектром ЭПР, как на рис. 2, в, образуются также при фотолизе ДЦГ в слоях циклоакаучука, насыщенных кислородом.

2. Максимальная толщина сплошного слоя системы циклоакаучук – ДЦГ, которая может быть получена при полном разложении диазида в слое светом с интенсивностью  $E_a$ , подчиняется эмпирическому соотношению

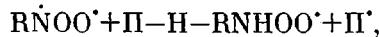
$$h_{\max} = \begin{cases} h_0 - B \sqrt{\frac{P}{E_a}} & \text{при } E_a \geq B^2 P / h_0^2 \\ 0 & \text{при } E_a < B^2 P / h_0^2 \end{cases} \quad (1)$$

где  $P$  – парциальное давление кислорода,  $\text{Па}$ ;  $h_0$  – толщина слоя,  $\text{мкм}$ ;  $B=3 \cdot 10^{-3} \text{ ер}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{см}^{-1} \text{ Па}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{мкм}$ . С этой зависимостью коррелируют как спектральные изменения слоев системы циклоакаучук – ДЦГ (спектральные изменения обусловлены фотохимическими превращениями диазида), так и выход перекисных радикалов, который пропорционален  $B\sqrt{P}/E$ , при  $E_s > B^2 P/h_0^2$ . При  $E_s \leq B^2 P/h_0^2$  выход перекисных радикалов максимален и не зависит от  $E_s$  (является функцией толщины слоя и концентрации диазида).

3. По данным флем-фотолиза, времена жизни нитренов в жестких полимерных матрицах более чем в 500 раз сокращаются при введении в слой кислорода [6].

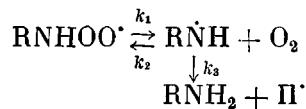
4. При облучении слоев циклоакаучука с  $\alpha$ -нафтилазидом и 2-трет-бутилантрахиноном не образуется перекисных радикалов. При фотолизе  $\alpha$ -нафтилазида образуется смесь первичных и вторичных аминов, состав которой зависит от жесткости матрицы, а также свободные радикалы со спектром ЭПР как на рис. 2, б. В соответствии с данными [5] свободные радикалы появляются в результате последовательного отрыва нитренами двух атомов водорода от C–H-связей полимера. Образование этих же свободных радикалов при облучении слоев циклоакаучука с 2-трет-бутилантрахиноном является следствием обратимого фотовосстановления последнего.

Механизм образования перекисных радикалов  $\text{RNHOO}^\bullet$  может быть представлен следующим образом: появляющиеся при фотолизе ароматических азидов нитрены быстро реагируют с молекулярным кислородом с образованием равновесной смеси парамагнитных и диамагнитных частиц  $\text{RNHOO}^\bullet$  и  $\text{RN}=\overset{+}{\text{O}}-\overset{-}{\text{O}}$ . Последние были идентифицированы при фотолизе азидов в жестких матрицах при 77 К [7]. При этих условиях в темноте они сохраняются длительное время, а на свету превращаются в соответствующие нитросоединения. При комнатных температурах нитросоединений не образуется. Это обусловлено, видимо, тем, что быстрее проходит реакция



которая и приводит к образованию смеси перекисных и макрорадикалов.

Устойчивость перекисных радикалов  $\text{RNHOO}^\bullet$  в жестких полимерных матрицах является исключительно кинетической. Мы полагаем, что имеет место следующая цепь превращений:



Очевидно, что

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RNHOO}^\bullet]}{dt} &= -k_1[\text{RNHOO}^\bullet] + k_2[\text{R}\dot{\text{N}}\text{H}][\text{O}_2] \\ \frac{d[\text{R}\dot{\text{N}}\text{H}]}{dt} &= k_1[\text{RNHOO}^\bullet] - k_2[\text{R}\dot{\text{N}}\text{H}][\text{O}_2] - k_3[\text{R}\dot{\text{N}}\text{H}] \end{aligned}$$

Принимаем

$$\frac{d[\text{R}\dot{\text{N}}\text{H}]}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad [\text{R}\dot{\text{N}}\text{H}] = \frac{k_1[\text{RNHOO}^\bullet]}{k_2[\text{O}_2] + k_3}$$

При условии  $[\text{R}\dot{\text{N}}\text{H}] \ll [\text{RNHOO}^\bullet]$  можно записать

$$\frac{d[\text{RNHOO}^\bullet]}{dt} = -k_3[\text{R}\dot{\text{N}}\text{H}] = -\frac{1}{\tau}[\text{RNHOO}^\bullet],$$

где  $\tau$  — кажущееся среднее время жизни радикалов  $(RNHOO^+)$  в слое. Находим, что

$$\tau = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2[\text{O}_2]}{k_1 k_3} \quad (2)$$

Из соотношения (2) видно, что  $\tau$  зависит от концентрации кислорода. Следовательно, при фотолизе ДЦГ в слоях циклоакаука при парциальном давлении кислорода  $10^2$ — $10^3$  Па основными продуктами являются первичные амины; при парциальных давлениях ниже 1 Па — вторичные амины. Образование вторичных аминов объясняется тем, что в отсутствие

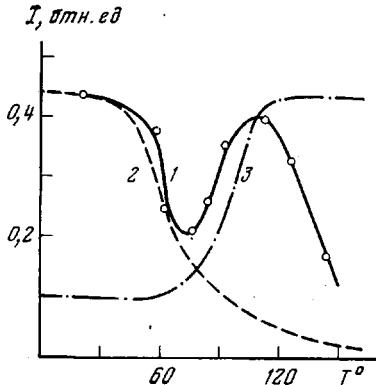


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР макрорадикала от температуры:

1 — экспериментальная кривая; 2, 3 — теоретически рассчитанные кривые (2 —  $f(T) = h_{st}/h_{st} + h_s$ ; 3 —  $f(T) = h_d/h_d + h_i$ )

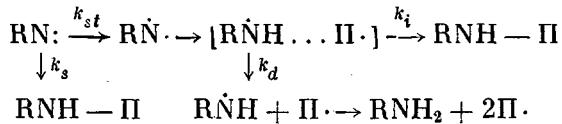
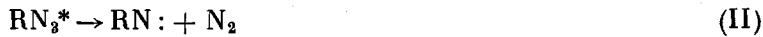
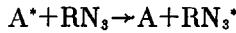
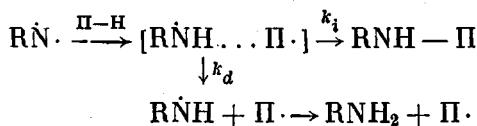
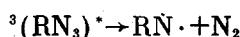
кислорода нитрены при фотолизе ДЦГ образуются в синглетном состоянии [3]. Величина  $\tau$  зависит также от константы  $k_3$ . Последняя, согласно работам [6, 8], определяется подвижностью аминорадикалов в полимерной матрице. Очевидно, что подвижность низкомолекулярных веществ в жестких полимерных матрицах и, следовательно, времена жизни перекисных радикалов зависят от их размеров и характера взаимодействия со средой. Этим можно объяснить различие в устойчивости перекисных радикалов, образующихся при фотоокислении азидов.

При нормальных условиях перекисные радикалы в матрицах ПФХ сохраняются без изменений в течение нескольких суток. Скорость гибели их становится существенной при сравнительно высоких температурах ( $>160^\circ$ ). Перекисные радикалы не исчезают даже после прогревания слоев при  $190^\circ$  в течение нескольких минут. Столь высокая устойчивость может быть объяснена слабой зависимостью константы  $k_3$  от температуры в условиях стеклообразного состояния полимеров ( $T_c=300$ — $370^\circ$  [2]).

Выше мы отмечали, что ПФХ сильно экранирует действие УФ-света на ДЦГ. Это приводит к значительному увеличению экспозиции, необходимой для разложения диазида в слое ПФХ (скорость разложения ДЦГ в слоях ПФХ в 60—70 раз меньше, чем в слоях циклоакаука). Было установлено, что область спектральной чувствительности слоев ПФХ — ДЦГ совпадает в длинноволновой области со спектром поглощения ПФХ. ДЦГ в слоях ПФХ распадается даже при действии света с длинами волн  $>430$  нм, т. е. при действии света, неактиничного по отношению к ДЦГ. В слоях ПФХ, видимо, происходит сенсибилизованный фотолиз ДЦГ. В роли сенсибилизатора выступает сам полимер. Данная точка зрения подтверждается также тем, что ДЦГ является тушителем люминесценции ПФХ.

Основным вопросом фотохимии азидов является вопрос о мультиплетности генерируемых нитренов. При сенсибилизированном фотолизе мультиплетность генерируемых нитренов зависит от типа переноса энергии — синглет-синглетного или триплет-триплетного. Определение мультиплетности нитренов, генерируемых при сенсибилизированном ПФХ-фотолизе ДЦГ, проводили методом, описанным в работе [9].

Фотолиз ДЦГ в матрицах ПФХ может проходить по одной из следующих схем:



Выход макрорадикалов по схеме (I) равен

$$P_{\Pi \cdot}^{(I)} = \frac{k_d}{k_i + k_d}, \quad (3)$$

а по схеме II

$$P_{\Pi \cdot}^{(II)} = \frac{k_{st}}{k_{st} + k_s} \cdot \frac{k_d}{k_d + k_i} \quad (4)$$

В выражениях (3) и (4) значения констант  $k_d$  и  $k_s$ , очевидно, сильно зависят от температуры. Константы  $k_i$  и  $k_{st}$  от температуры практически не зависят. Следовательно, если бы фотолиз ДЦГ проходил по схеме (I), то выход макрорадикалов, согласно соотношению (3), должен был бы возрастать монотонно с увеличением температуры. На самом деле зависимость выхода макрорадикалов от температуры при облучении слоев системы ПФХ – ДЦГ в отсутствие кислорода имеет более сложный вид (рис. 3). Кривая температурной зависимости выхода макрорадикалов может быть представлена как произведение двух S-образных кривых, изображенных на рис. 3 (кривые б и в согласуются с зависимостью от температуры соответственно первого и второго сомножителей в уравнении (4)). Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что фотолиз ДЦГ в матрицах ПФХ проходит по схеме II. Это указывает на синглет-синглетный перенос энергии от ПФХ к ДЦГ и на генерирование нитренов в синглетном состоянии при фоторазложении ДЦГ.

При нормальных температурах в отсутствие кислорода, по данным ЭПР, при разложении ДЦГ в слоях ПФХ количество образующихся макрорадикалов в 3–4 раза меньше, чем на воздухе. В соответствии со схемами фотоокисления азидов и их фотолиза это означает, что выход вторичных аминов довольно высок и составляет 83–87%. Образование вторичных аминов в случае диазидов предполагает образование динитретиевых мостиков (т. е. спивок) между элементарными звеньями полимера. В слоях ПФХ с ДЦГ, избирательно растворенным в граничных областях смежных макромолекул, при этих условиях действительно появляется сплитый полимер.

При облучении слоев системы ПФХ – ДЦГ на воздухе кроме макрорадикалов ПФХ образуются также перекисные радикалы – продукты фотоокисления азива. В отличие от системы циклоакаучук – ДЦГ, выход перекисных радикалов в слоях ПФХ не зависит от интенсивности света. Согласно работе [10], стационарное распределение кислорода в слоях

полимер — диазид при облучении описывается следующими уравнениями:

$$C_h = \begin{cases} C_0 \left( h_{kp} h - \frac{h^2}{2} \right) & \text{при } 0 \leq h < h_{kp} \\ 0 * & \text{при } h_{kp} \leq h < h_0 \end{cases} \quad (5)$$

$$h_{kp} = \sqrt{\frac{2C_0 D}{n\Phi E_s}} = B \sqrt{\frac{P}{E_s}},$$

где  $C_0$  — равновесная концентрация кислорода в слое полимера до облучения;  $D$  — коэффициент диффузии кислорода;  $\Phi$  — квантовый выход разложения диазида;  $n$  — соответствует среднему числу молекул кислорода, поглощаемых при разложении одной молекулы азиды.

Используя уравнение (5) и замечая, что образование сшивок маловероятно в зоне интенсивного поглощения кислорода (при  $h \leq h_{kp}$ ), находим эмпирическое соотношение (1). Независимость выхода перекисных радикалов от интенсивности света в случае ПФХ может быть связана только с тем, что при всех значениях  $E_s$   $h_{kp} > h_0$ . Последнее можно объяснить малым значением  $\Phi$  (низкой скоростью разложения диазида при сенсибилизированном ПФХ-фотолизе ДЦГ). Чтобы избежать образования перекисных радикалов на воздухе, необходимо увеличить интенсивность света в 60–70 раз.

Полученные результаты показывают, что при облучении на воздухе обычными источниками света в системах ПФХ — ДЦГ не могут образовываться динитреновые мостики.

В слоях системы циклокаучук — ДЦГ в зоне интенсивного поглощения кислорода не происходит образования сшивок и в результате рекомбинации радикальных центров. В случаях ПФХ наблюдается то же самое. Как у полимеров с высокой температурой стеклования, образование сшивок по радикальному механизму, вероятно, не может иметь место и при  $E_s \gg B^2 P / h_0^2$ . В этом плане показателен пример с ПС. При облучении слоев системы ПС — ДЦГ в инертной атмосфере, так же как и в системах циклокаучук — ДЦГ и ПФХ — ДЦГ, появляются динитреновые мостики между элементарными звеньями полимера. При облучении на воздухе, как и в случае слоев циклокаучук — ДЦГ, выход перекисных радикалов зависит от интенсивности света. Данные зависимости аналогичны (для ПС  $B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ет}^h \cdot \text{см}^{-1} \text{ Па}^{-h} \text{ мкм}$ ). Однако в отличие от слоев циклокаучук — ДЦГ здесь сшивки не образуются и при  $E_s \gg B^2 P / h_0^2$ , т. е. когда перекисных радикалов практически нет (есть только макрорадикалы). Данный факт мы объясняем тем, что в условиях стеклообразного состояния полимера маловероятна рекомбинация двух радикальных центров, находящихся хотя и в пределах одной клетки, но не на смежных элементарных звеньях цепи макромолекулы. В таких полимерах, вероятно, преобладает миграция радикальных центров вдоль цепи макромолекулы, включающая и рекомбинацию, но только в пределах двух соседних (или даже одного) элементарных звеньев полимера. Возможно и другое объяснение: малая вероятность рекомбинации радикальных центров в жестких полимерах, образующихся при фотолизе ДЦГ, обусловлена тем, что кинетический размер клетки в таких полимерах значительно меньше расстояния между азидными группами в ДЦГ. Однако по существу эти два объяснения мало чем отличаются одно от другого.

\* Строго говоря, при  $h_{kp} \leq h < h_0$  значение  $C_h$  хотя и мало, но все же не равно нулю. Концентрация кислорода в этой зоне мала лишь настолько, что он перестает связываться нитренами. В соответствии с изложенными выше представлениями об устойчивости перекисных радикалов  $\text{RNHOO}'$  в указанной зоне преимущественно образуются первичные амины, а не вторичные.

Авторы благодарят Е. С. Кронгауз и А. П. Травникову за предоставление образцов полифенилхинооксалинов.

Горьковский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
27 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Треушников, Н. В. Фролова, А. В. Олейник, Ю. Д. Семчиков, Высокомолек. соед., A19, 385, 1977.
2. Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 46, 112, 1977.
3. А. В. Олейник, В. М. Треушников, Н. В. Фролова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематogr., 20, 361, 1975.
4. Б. Ренби, Й. Рабек, Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, «Мир», 1978, стр. 85.
5. A. Reiser, H. M. Wagner, In The Chemistry of Azido Group, London — New York — Sydney — Toronto, 1971, p. 441.
6. A. Reiser, F. W. Willets, G. C. Terry, V. Williams, R. Marley, Trans. Faraday Soc., 64, 3265, 1968.
7. G. S. Brinen, B. Singh, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6623, 1971.
8. A. Reiser, J. Leyshon, J. Amer. Chem. Soc., 93, 405, 1971.
9. В. М. Треушников, Н. В. Фролова, Л. Л. Померанцева, С. В. Зеленцов, А. В. Олейник, Ж. прикл. спектроскопии, 28, 484, 1978.
10. В. М. Треушников, Н. В. Фролова, А. В. Олейник, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематogr., 22, 84, 1977.

---

#### ON THE POSSIBILITY OF PHOTO-CHEMICAL CROSS-LINKING OF POLYPHENYLQUINOXALINES BY DIAZIDES

*Treushnikov V. M., Frolova N. V., Karyakin N. V., Oleinik A. V.*

#### Summary

It has been shown by kinetic methods and ESR that cross-linking of polyphenylquinoxalines (PPhQ) could proceed only following the non-radical mechanism with the formation of dinitrene bridge bonds. This reaction in PPhQ matrice is possible only without oxygen. In the presence of oxygen nitrenes formed at the photolysis of diazides react with O<sub>2</sub> giving the peroxide radicals (RNHOO<sup>•</sup>) and PPhQ macroradicals. As a result of the recombination of these radicals no cross-linking proceeds.

---