

УДК 541(64+14)

**СШИВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
ПРИ ФОТО- И ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИИ
bis-(*n*-БЕНЗОХИНОНДИАЗИД) МЕТАНА**

Воротников А. П., Давыдов Е. Я., Топтыгин Д. Я.

Исследованы закономерности фотохимического и термического разложения добавки *bis*-(*n*-бензохинондиазид) метана в пленках поливинилового спирта. В процессах фотолиза при 183 К – 295 К и термолиза при 322 К – 373 К происходит сшивание макромолекул в результате внедрения по гидроксильным группам полимера циклогексадиеноновых карбенов, образующихся при разложении диазосоединения. Квантовый выход фоторазложения не зависит от температуры и составляет $4 \cdot 10^{-3}$. Термическое разложение добавки описывается кинетическим законом первого порядка с эффективной константой скорости $k_t = 5 \cdot 10^{10} \exp(-85,6/RT), \text{ с}^{-1}$. Оценена эффективность сшивания при различных температурах.*

Характерной особенностью фотохимического и термического разложения диазосоединений является образование при отщеплении молекул азота активных промежуточных частиц – карбенов, способных внедряться в различные ординарные связи и присоединяться по кратным связям органических молекул. В связи с этим проведение карбеновых реакций в полимерной матрице служит удобным методом химической модификации макромолекул в достаточно мягких условиях. Карбеновые реакции инициируются длинноволновым УФ- и видимым светом ($\lambda > 300$ нм), непоглощаемым полимером, а также нагреванием при умеренных температурах. В зависимости от спинового состояния карбенов реакции их внедрения по химическим связям протекают по двум механизмам. Для синглетного состояния карбенов характерен нерадикальный путь через некоторое переходное состояние. Карбены в основном триплетном состоянии реагируют по радикальному механизму, через стадию образования промежуточных радикальных пар в результате переноса атома водорода от матрицы на карбен с последующей их рекомбинацией. Радикальные пары были зарегистрированы методом ЭПР в реакции триплетного дифенилкарбена, получаемого при низкотемпературном фотолизе дифенилдиазометана, с полимерной матрицей [1, 2].

В настоящей работе реакции карбенов использованы для сшивания макромолекул ПВС. С этой целью изучали процессы фото- и термораспада

добавки *bis*-(*n*-бензохинондиазид) метана (БХДА)

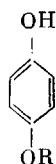
в полимерных пленках. По литературным данным карбены циклогексадиенового

типа

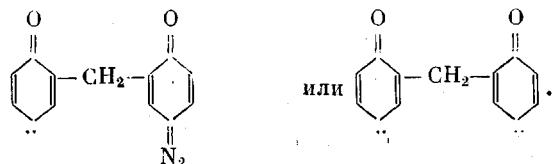
образующиеся при распаде *n*-бензохинондиазида

способны внедряться по связям O–H в реакциях со спиртами с образованием

эфиров гидрохинонов [3]. Следует отметить, что диазосоединения

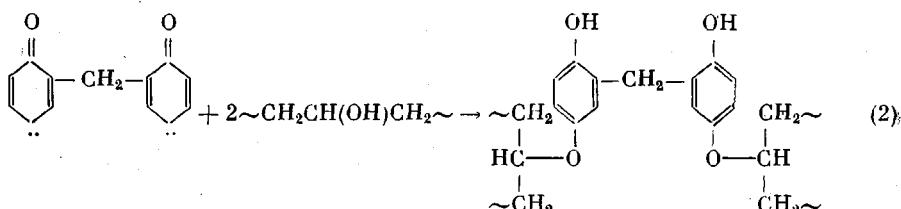
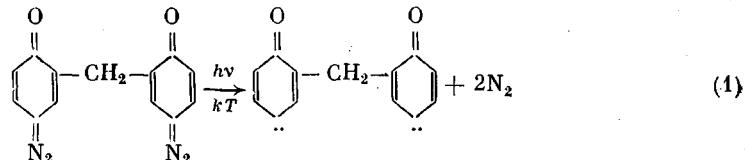


типа *o*-хинондиазидов широко применяются в качестве светочувствительного компонента фоторезистов. Их особенность — эффективная фотоизомеризация в соответствующие кетены, способные к дальнейшим химическим реакциям [4]. Для сшивания макромолекул ПВС синтезировано бифункциональное диазосоединение БХДА, разложение которого позволяет генерировать соответствующие моно- и дициклогексадиеноновые карбены (ЦГДК):



В опытах использовали промышленный ПВС с $M_n \approx 17\,000$. БХДА синтезировали конденсацией *n*-нитрофенола с формальдегидом, восстановлением полученного бис-(2-окси-5-нитрофенил)метана [5], металлическим оловом до бис-(*n*-аминофенол)метана и его диазотированием по методике [6]. Синтезированное вещество — кристаллы коричневого цвета, растворимые в воде и слабо растворимые в органических растворителях. БХДА идентифицировали по полосе УФ-поглощения 360 нм, а также по интенсивным полосам в ИК-спектре, соответствующим валентным колебаниям связей C=N ($\nu=2219\text{ cm}^{-1}$) и C=O ($\nu=1573$ и 1617 cm^{-1}). Образцы в виде пленок толщиной $\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ с добавкой БХДА готовили из смеси водного раствора полимера и добавки испарением воды на тefлоновой пластиине с последующим тщательным вакуумированием. Концентрация БХДА в пленках, предназначенных для опытов по сшиванию, составляла 10^{-2} моль/л ; в пленках для спектрофотометрического исследования кинетики фото- и термораспада количество добавки было 10^{-4} моль/л . Все эксперименты по фотолизу и термолизу образцов проводили в вакууме. Пленки облучали фильтрованным светом ртутной лампы ДРП-1000 ($\lambda>300\text{ mm}$). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-20; УФ-спектры — на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

В спектре поглощения пленок ПВС с БХДА, приведенном на рис. 1, наблюдается полоса, принадлежащая диазосоединению с $\lambda_{\max} \sim 360\text{ nm}$ и $\epsilon = 35\,000\text{ моль}^{-1}\text{ см}^{-1}$. При облучении светом с $\lambda > 300\text{ nm}$ и при нагревании от 320 до 363 К она исчезает. При этом пленки с исходной концентрацией добавки 10^{-2} моль/л частично теряют способность к растворению в воде, а в спектре поглощения нерастворимой фракции появляется полоса с $\lambda_{\max} \sim 290\text{ nm}$ (рис. 1), характерная для эфиров гидрохинонов. На основании этого предполагаем, что образование нерастворимого геля связано с разложением БХДА, причем сшивание макромолекул происходит вследствие внедрения ЦГДК в гидроксильные группы ПВС. Процесс сшивания упрощенно можно представить следующей схемой:



Возможен и другой путь сшивания, связанный с рекомбинацией макрорадикалов ПВС и феноксильных радикалов, генерируемых в реакции от-

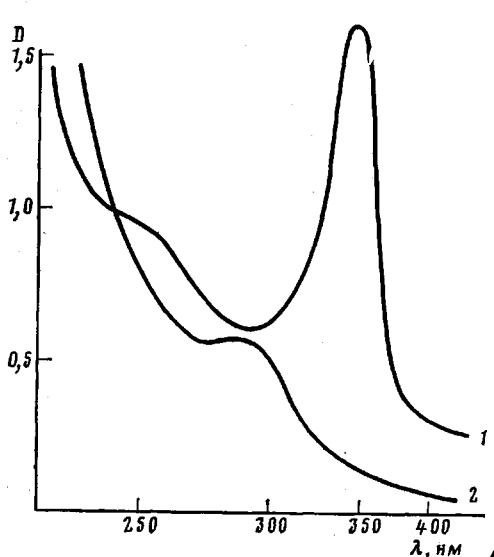


Рис. 1

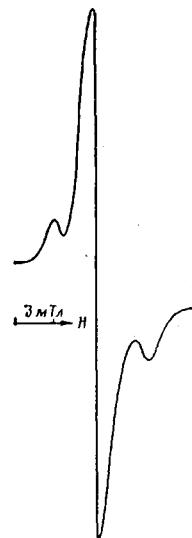
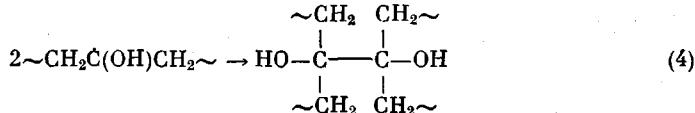
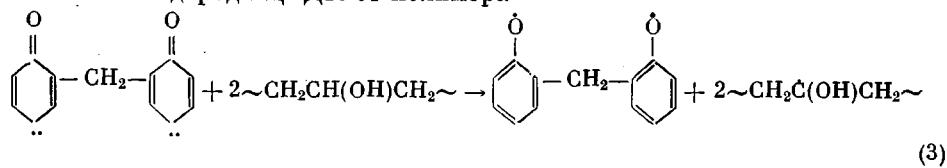


Рис. 2

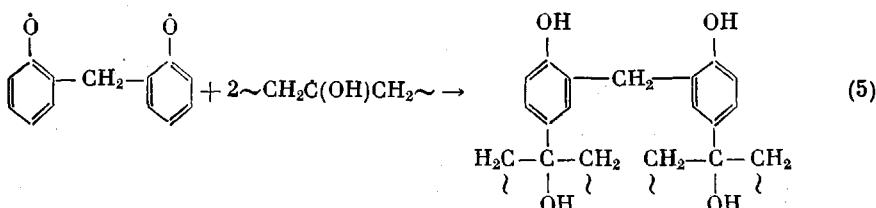
Рис. 1. Спектры поглощения ПВС с БХДА до (1) и после (2) облучения светом с $\lambda > 300$ нм при 183–295 К или после термолиза при 322–373 К

Рис. 2. Спектр ЭПР пленок ПВС с БХДА, облученных светом с $\lambda > 300$ нм при 77 К

рывания атома водорода ЦГДК от полимера



либо



Сшивание по реакциям (4) и (5), по-видимому, не играет существенной роли, поскольку нерастворимые в воде пленки легко растворяются при слабом нагревании в концентрированной соляной кислоте. Известно, что именно галоидоводородные кислоты при нагревании способны расщеплять простые эфиры фенолов.

Кроме того, по данным ЭПР реакции макрорадикалов и феноксильных радикалов не приводят к образованию сшивок. В спектре ЭПР пленок, облученных светом с $\lambda > 300$ нм при 77 К, регистрировали сигналы радикалов двух типов $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_2$ (триплет с $\Delta H \approx 3,2$ мТл) и феноксильный радикал (синглет шириной $\sim 1,2$ мТл) (рис. 2). Образовавшийся в первичном акте синглетный карбен при 77 К быстро ($\sim 10^{-9}$ с) переходит в основное триплетное состояние, в котором он способен отрывать атом водорода от матрицы. После размораживания при комнатной температуре до полного исчезновения радикалов пленки оставались водорастворимыми. Таким образом, сшивание происходит в результате внедрения

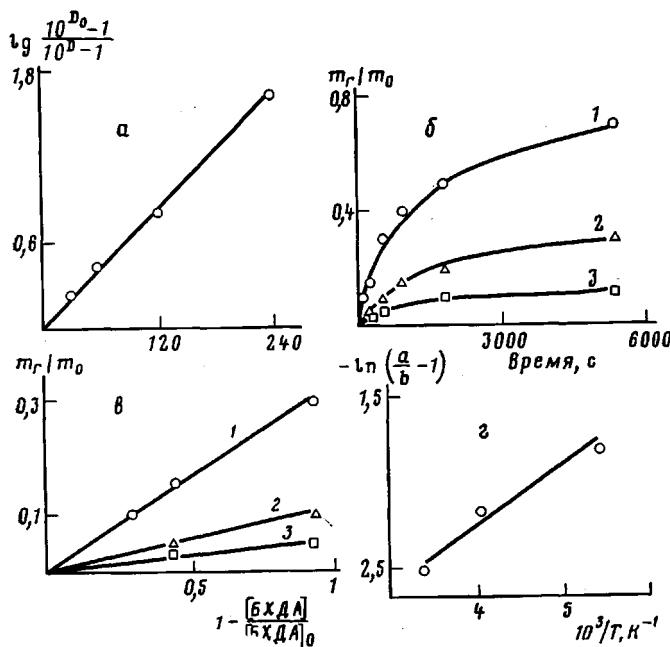
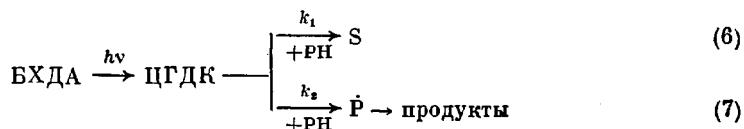


Рис. 3. Фоторазложение БХДА в ПВС: *а* – анаморфоза кинетической кривой фоторазложения при 295 К, $\lambda \sim 365$ нм; *б* – кинетика гелеобразования при 295 (1), 243 (2) и 183 К (3), $\lambda > 300$ нм; *в* – зависимость выхода геля от степени фоторазложения добавки при 295 (1), 243 (2) и 183 К (3), $\lambda > 300$ нм; *г* – температурная зависимость параметра *b* в координатах уравнения (9)

более реакционноспособных ЦГДК в синглетном состоянии по связям О – Н соседних макромолекул.

Из анаморфозы кинетической кривой фоторазложения БХДА в ПВС, приведенной на рис. 3, *а*, следует, что квантовый выход φ этого процесса не изменяется во времени. При облучении светом с $\lambda \sim 365$ нм $\varphi = 4 \cdot 10^{-3}$. Квантовый выход в интервале температур 77–295 К остается постоянным.

На рис. 3, *б* изображены кинетические кривые накопления массы геля m_g относительно массы исходных пленок m_0 при облучении светом с $\lambda > 300$ нм и температурах 295, 243 и 183 К. При постоянстве квантового выхода фоторазложения добавки скорость гелеобразования значительно падает с понижением температуры. Рост количества гель-фракции в образцах наблюдается и после полного разложения добавки (~10 мин). Как видно из графиков, приведенных на рис. 3, *в*, в процессе фотолиза БХДА образование геля линейно связано со степенью превращения добавки, причем с понижением температуры эффективность процесса спшивания уменьшается. Вероятно, кроме взаимодействия с образованием сшивок S, карбены расходуются в другом конкурентном процессе. Например, реагируют в триплетном состоянии по реакции типа (3) с образованием регистрируемых методов ЭПР-радикалов, гибель которых приводит к получению некоторых продуктов.



Установлено, что оптическая плотность полосы с $\lambda_{\max} \sim 290$ нм, относящейся к поглощению хромофорных групп сшивок, меняется симбатно с количеством гель-фракции, т. е. $m_g/m_0 = \alpha S$. Считая концентрацию карбенов постоянной, получаем соотношение, соответствующее экспериментальной

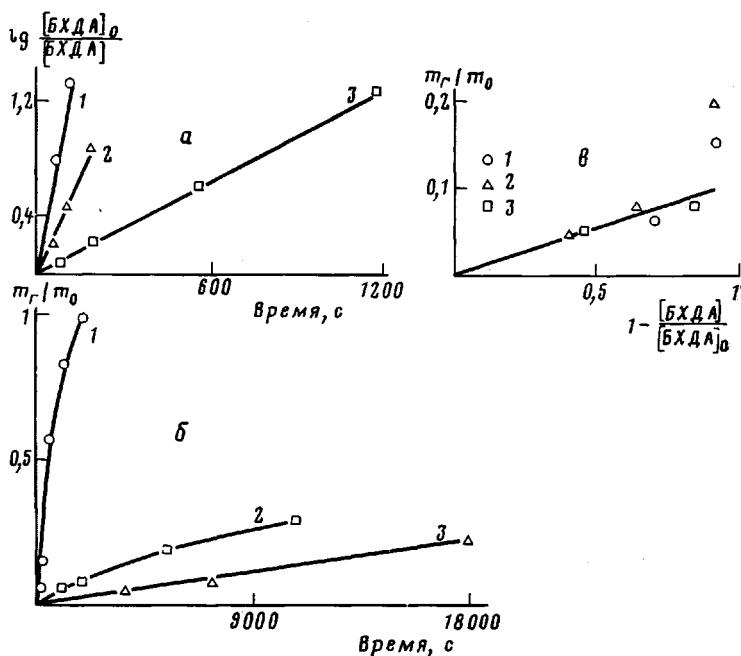


Рис. 4. Термолиз БХДА в ПВС: а – полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых терморазложения при 373 (1), 343 (2) и 322 К (3); б – кинетика гелеобразования при 373 (1), 343 (2) и 322 К (3); в – зависимость выхода геля от степени терморазложения БХДА

зависимости выхода геля от степени превращения БХДА (рис. 3, в)

$$\frac{m_r}{m_0} = \frac{ak_1}{k_1 + k_2} \left(1 - \frac{[БХДА]}{[БХДА]_0} \right), \quad (8)$$

где $a = \alpha [БХДА]_0 = 0,3$. Из рис. 3, в следует, что эффективность сшивания при фоторазложении БХДА, определяемая значением $\frac{k_1}{k_1 + k_2}$, меняется от $\sim 0,9$ при 295 К до $\sim 0,08$ при 183 К. Зависимость величины $b = \frac{ak_1}{k_1 + k_2}$ от температуры можно представить в виде

$$\ln \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = \text{const} + \frac{E_1 - E_2}{RT} \quad (9)$$

Из линейной анаморфозы температурной зависимости в координатах уравнения (9), приведенной на рис. 3, г, оценена разность энергий активации реакций (6) и (7): она составляет $\sim 2,8$ кДж/моль. Поскольку по реакциям (6) и (7) карбены превращаются в различных спиновых состояниях, полученная эффективная величина ΔE определяется как энергией синглет-триплетного расщепления, так и разностью энергий активации реакций синглетного и триплетного карбенов с матрицей.

Накопление геля в ПВС после полного фоторазложения добавки объясняем возможностью инициирования сшивания под действием света продуктами свободнорадикального превращения карбена по реакции типа (7).

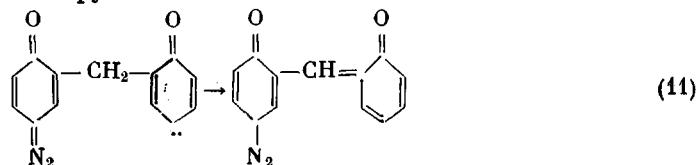
Термический распад БХДА в ПВС в изученном температурном интервале описывается кинетическим законом первого порядка с эффективной константой скорости (рис. 4, а)

$$k_r = 5 \cdot 10^{10} \exp(-85,6/RT), \text{ с}^{-1} \quad (10)$$

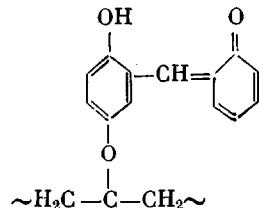
Аналогично фотопроцессу при термолизе гель продолжает накапливаться и после полного разложения добавки. Причем вклад накопления в

структурение тем более значителен, чем выше температура. Кинетические кривые на рис. 4, б показывают, что при 373 К ($T > T_c$) пленки через 25 мин становятся полностью нерастворимыми. В этих условиях за время практически полного разложения добавки доля гель-фракции возрастает до 0,25. При более низкой температуре 343 К ($T < T_c$) БХДА разлагается за 1 ч; величина m_t/m_0 растет медленно и через 3 ч составляет всего 0,3. При 322 К доля образовавшегося геля не превышает 0,2. До больших степеней превращения добавки количество гель-фракции в пленках пропорционально количеству прореагировавшего БХДА (рис. 4, в), при этом эффективность сшивания при разных температурах примерно одинакова и составляет 0,3.

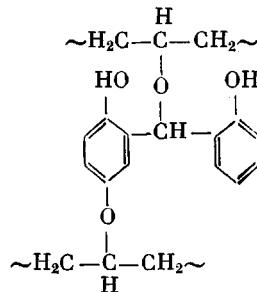
Можно допустить, что аналогично процессу фоторазложения при термолизе БХДА в ПВС образующийся в первичном акте синглетный ЦГДК расходуется в двух конкурентных реакциях. Одна из них приводит к сшиванию в результате внедрения по О—Н-группам макромолекул, а в другой побочной реакции образуется некоторый продукт. Поскольку эффективность гелеобразования в ходе термолиза мало зависит от температуры и значительно меньше, чем в фотоцессе при 295 К, природа побочной реакции должна быть, по-видимому, иной. Возможно, что в условиях термического генерирования происходит внутримолекулярный перенос атома водорода от метиленовой группы



Подобный перенос наблюдали в метилзамещенном нафтилкарбене [7]. По реакции (11) образуется монодиазосоединение, содержащее метиленхиноновую группу, которое при дальнейшем превращении дает соответствующий продукт внедрения по О—Н связям ПВС



По-видимому, метиленхиноновые группы таких продуктов в свою очередь способны реагировать с гидроксилами макромолекул, образуя сшивки



Подтверждением этого служит тот факт, что типичной реакцией низкомолекулярных спиртов с метиленхиноном является образование эфиров $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ [6]. С повышением температуры вклад реакции, инициированной продуктами, в общий процесс сшивания должен возрастать. Действительно, при 373 К наблюдается интенсивное гелеобразование после полного термораспада БХДА, в то время как при 322 К заметное сшивание происходит лишь в процессе термолиза самой добавки.

Таким образом, полученные данные показывают, что реакции цикло-гексадиеноновых карбенов, генерируемых при фотолизе и термоловизе бифункциональных диазосоединений типа БХДА, могут быть использованы для сшивания макромолекул ПВС. Оно происходит главным образом в результате внедрения карбенов по гидроксильным группам. Такой метод сшивания не требует предварительной химической модификации макромолекул с целью введения в них активных групп. В случае необходимости полученные сшивки довольно легко разрушаются кислотным гидролизом. Изученная система представляет практический интерес, так как ПВС применяется в качестве полимерной основы водорастворимых фоторезистных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воротников А. П., Давыдов Е. Я., Топтыгин Д. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 7, с. 1499.
2. Воротников А. П., Давыдов Е. Я., Топтыгин Д. Я. Хим. физика, 1983, № 6, с. 818.
3. Никифоров Г. А., Ершов В. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, № 5, с. 523.
4. Гук Е. Г., Ельцов А. В., Шуман В. В., Юрре Т. А. Фоторезисты-диффузанты в полупроводниковой технологии. Л.: Наука, 1984, с. 22.
5. Runti C., Bucher G. Ann. chimica, 1956, v. 46, № 12, p. 1080.
6. Кикоть Б. С. Журн. общ. химии, 1963, т. 33, № 1, с. 227.
7. Platz M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 12, p. 3398.
8. Кудинова Л. И., Володькин А. А., Ершов В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 7, с. 1661.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.VI.1984

CROSSLINKING OF POLYVINYL ALCOHOL MACROMOLECULES DURING PHOTO- AND THERMODEGRADATION OF *bis*-(*p*-BENZOQUINONODIAZIDE)METHANE

Vorotnikov A. P., Davydov Ye. Ya., Toptygin D. Ya.

Summary

The regularities of photochemical and thermal degradation of *bis*-(*p*-benzoquinonodiazide)methane additive in polyvinyl alcohol films have been studied. During photolysis at 183-295 K and thermolysis at 322-373 K crosslinking of macromolecules proceeds as a result of incorporation via hydroxyl groups of cyclohexadienone carbenes formed in degradation of diazocompound. The quantum yield of photodegradation does not depend on temperature and is equal to $4 \cdot 10^{-3}$. Thermodegradation of the additive is described by the kinetic equation of the first order with the effective rate constant $k_t = 5 \cdot 10^{10} \exp(-85.6/RT) \text{ s}^{-1}$. The efficiency of crosslinking at various temperatures is evaluated.