

УДК 541(14+64):542.954

## СИНТЕЗ И ФОТОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ В ОСНОВНОЙ И БОКОВОЙ ЦЕПЯХ ПОЛИМЕРА<sup>1</sup>

© 2005 г. Г. И. Носова, Е. Л. Александрова, Н. А. Соловская, К. А. Ромашкова, И. В. Гофман, В. А. Лукьяшина, Е. В. Жукова, В. В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 26.05.2004 г.

Принята в печать 05.03.2005 г.

Синтезированы растворимые светочувствительные ароматические полииимида, повторяющиеся звенья которых содержат бензимидазольные, бензоксазольные, бентиазольные и оксадиазольные фрагменты в диаминном компоненте. Исследованы процессы фотопроводимости в тонких слоях полииимида и показано, что повышение электронодонорных свойств бензимидазольного фрагмента путем замещения атома водорода в цикле метильным и особенно фенильным радикалами способствует увеличению собственной светочувствительности в 5–8 раз в области спектра до 500 нм. Сенсибилизация 2,4,5,7-тетранитро-9-флуореном и различными красителями приводит к десятикратному возрастанию светочувствительности во всей видимой области спектра по сравнению с исходным полимером. При введении бензоксазольных, бентиазольных и оксадиазольных циклов в полииимида увеличивается их собственная светочувствительность в области спектра 400–700 нм, которая зависит от химического строения диаминного компонента повторяющего звена и способа синтеза полимеров.

Полииимида обладают высокой оптической прозрачностью, термостойкостью, хорошими диэлектрическими, адгезионными и пленкообразующими свойствами [1]; при наличии в структуре ПИ светочувствительных фрагментов они могут найти применение в оптических технологиях [2–4]. Перспективными с точки зрения фотопроводящих свойств представляются ПИ, содержащие наряду с имидным и другие гетероциклические группировки. Как известно [4], ПИ имеют высокие значения поляризуемости  $\alpha = \sim 10^{24} \text{ см}^{-3}$  ( $\alpha$  на уровне молекул антрацена) и показателя преломления  $n = 1.72\text{--}1.84$  [1], что является одной из предпосылок для создания на основе таких ПИ фототрафтактивных материалов.

Фотоэлектрические свойства пленок ПИ связаны с возбуждением  $\pi$ -электронных систем этих полимеров. Повторяющиеся мономерные звенья ПИ имеют электроноакцепторные дииимида и электронодонорные (как правило в диаминном

компоненте) фрагменты, в результате донорно-акцепторного (ЭДА) взаимодействия которых возникают как внутримолекулярные, так и межмолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ) [5]. Эффективность разделения образующихся при поглощении фотона пар электрон-дырка и последующий транспорт возникших свободных носителей заряда в электрическом поле будут зависеть не только от химического строения мономерного звена ПИ, но и от упаковки макромолекул в пленке [6].

Максимальная светочувствительность была обнаружена в ПИ, содержащих в диаминной составляющей фрагменты дифензофурана, карбазола и трифениламина [6, 7], имеющие низкие потенциалы ионизации  $I_D = 6.7\text{--}7.6$  эВ [8, 9]. В ПИ межцепные взаимодействия акцепторных и донорных группировок определяют их собственную светочувствительность [6]. Добавление в полимер различных красителей или соединений электроноакцепторного характера типа 2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренона (ТНФ) может как существенно повысить фотоэлектрическую чувствительность полимерной композиции, так и сместить интервал

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ-1824.2003.3).

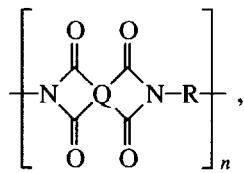
E-mail: kudryav@hq.macro.ru (Носова Галина Ивановна).

максимальной чувствительности в видимую [2–4, 6] и ИК [10] области спектра.

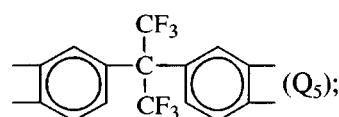
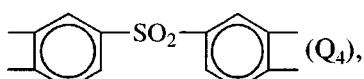
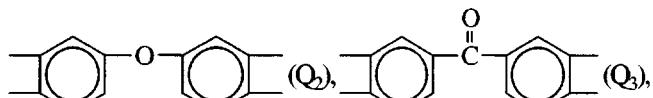
В данной работе синтезированы новые растворимые ПИ, содержащие гетероциклы в диаминовом компоненте и изучены их фотопроводящие свойства. Химическое строение ПИ варьировали в целях повышения донорных свойств бензимидазольного цикла путем введения N-метил-, N-фенилбензимидазольных группировок и для улучшения растворимости бензоксазол-,ベンзиазол- и оксадиазолсодержащих полимеров; это достигалось введением соответствующих фрагментов не только в основную, но и в боковую цепь ПИ. С точки зрения фотопроводящих материалов указанные полимеры представляют дополнительный интерес, поскольку в полибензоксазолах и полибензиазолах проявляется высокая электронная подвижность носителей зарядов на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  см $^2$ /Вс [11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

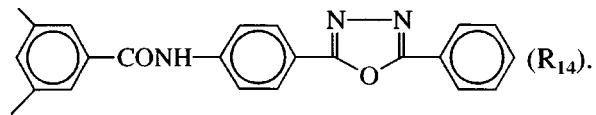
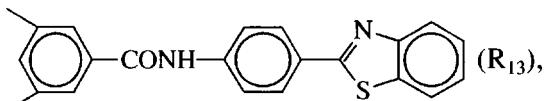
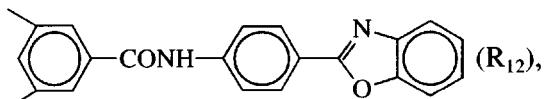
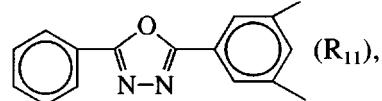
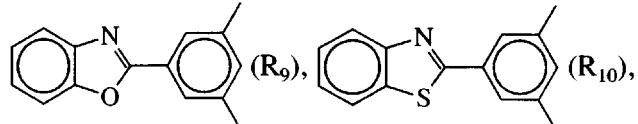
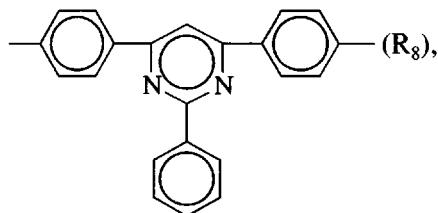
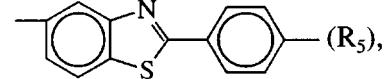
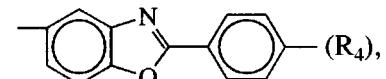
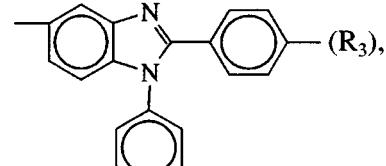
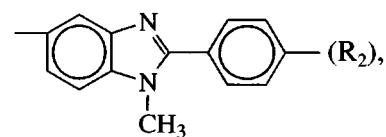
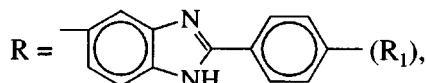
Объектами исследования служили ПИ общей формулы



где диангидридный компонент повторяющегося звена ПИ



диаминный компонент повторяющегося звена ПИ



По известным из литературы [1] электроноакцепторным свойствам (сродство к электрону  $E_A$ ) диангидриды располагаются в ряд (эВ):  $Q_1$  (1.13),  $Q_2$  (1.19),  $Q_3$  (1.30),  $Q_4$  (1.55),  $Q_5$  (1.6). Известно, что комплексообразующие свойства ПИ возрастают по мере увеличения  $E_A$  исходного диангид-

рида и уменьшения потенциала ионизации  $I_D$  исходного диамина [3–6, 12]. Но для большинства указанных выше диаминов значения  $I_D$  в литературе отсутствуют.

С учетом того, что синтезированные ПИ поглощают в УФ-области спектра ( $\lambda < 400$  нм), их сенсибилизировали как красителями, так и соединениями электроноакцепторного типа. В качестве соединений-акцепторов использовали ТНФ и тетрацианэтилен с энергией сродства к электрону более 2.4 эВ [9], а в качестве красителей – Малахитовый-зеленый, Родамин 6Ж, N,N'-циклогексилперилендиimid (ЦГПИ) и N,N'-(3-метилпиридил)перилендиimid (МППИ).

N-Метилпирролидон (МП), ДМАА сушили над  $\text{CaH}_2$  и перегоняли в вакууме. Перед использованием диангидриды 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола ( $Q_1$ ) и 3,3',4,4'-дифенилоксид ( $Q_2$ ), 3,3',4,4'-бензофенон- ( $Q_3$ ), 3,3',4,4'-дифенилсульфон- ( $Q_4$ ), 3,3',4,4'-дифенилгексафтоторизопропиленитетракарбоновых кислот ( $Q_5$ ) прогревали в вакууме при 170–200°C. 5-Амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол ( $R_1$ ), 5-амино-2-(4-аминофенил)бензоксазол ( $R_4$ ), 5-амино-2-(4-аминофенил)бензтиазол ( $R_5$ ) синтезировали по методике [13], 1-метил-5-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол ( $R_2$ ) – по методике [14], 1-фенил-5-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол ( $R_3$ ) – по методу [15]. 2,5-(3-Аминофенил)-1,3,4-оксадиазол ( $R_6$ ) образуется при взаимодействии 3-нитробензоилхлорида с гидразингидратом в ДМАА с последующей циклизацией динитросоединения в хлористом тиониле и восстановлением в ДМФА на никеле Рэнэя в присутствии гидразингидрата.  $T_{\text{пл}} = 248–248.5^\circ\text{C}$  (из диоксана), ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$ , м.д.: 5.50 (с, 4H,  $\text{NH}_2$ ); 6.78–6.81 (м, 2H); 7.18–7.30 (м, 2H). 2-Фенил-4,6-(4-аминофенил)пиrimидин ( $R_8$ ) был приобретен в Институте органической химии СО РАН.

2-(3,5-Диаминофенил)бензоксазол ( $R_9$ ) получали следующим образом. К охлажденному до  $-15^\circ\text{C}$  раствору 2-аминофенола (5.45 г) в 60 мл ДМАА прибавляли 3,5-динитробензоилхлорид (11.54 г). Затем температуру поднимали и реакционную массу перемешивали в течение 1 ч при  $0^\circ\text{C}$  и 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ . К полученному раствору добавляли *n*-толуолсульфокислоту (9.05 г) и 40 мл ксилона, и циклизацию динитросоединения проводили при  $160^\circ\text{C}$  в течение 6 ч при постоянном отборе

выделяющейся воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из водного ДМФА. Динитропроизводное восстанавливали  $\text{SnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в HCl при  $90–100^\circ\text{C}$  в течение 2–3 ч. После выделения диамин возгоняли в вакууме (2 мм рт. ст.) при  $210^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{пл}} = 228–229^\circ\text{C}$ , ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$ , м.д.: 5.06 (с, 4H,  $\text{NH}_2$ ); 6.03 (с, 1H); 6.69 (с, 2H); 7.33–7.38 (м, 2H); 7.69–7.72 (м, 2H).

Аналогично получали 2-(3,5-диаминофенил)бензтиазол ( $R_{10}$ ) из 3,5-динитробензоилхлорида и 2-аминотиофенола,  $T_{\text{пл}} = 192–193^\circ\text{C}$  (возгоняли при 2 мм рт. ст.). ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$ , м.д.: 5.06 (с, 4H,  $\text{NH}_2$ ); 6.02 (с, 1H); 6.65 (с, 2H); 7.31–7.58 (м, 2H); 7.89–8.13 (м, 2H).

2-Фенил-4-(3,5-диаминофенил)-1,3,4-оксадиазол ( $R_{11}$ ) синтезировали по аналогии с диамином  $R_6$ , исходя из 3,5-динитробензоилхлорида и бензгидразида. Диамин перекристаллизовывали из диоксана, а затем возгоняли,  $T_{\text{пл}} = 228–229^\circ\text{C}$ , ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$ , м.д.: 5.14 (с, 4H,  $\text{NH}_2$ ); 6.04 (с, 1H); 6.57 (с, 2H); 7.61–7.64 (м, 3H); 8.01–8.05 (м, 2H).

3,5-Диамино-N-(4-бензоксазол-2-ил-фенил)бензамид ( $R_{12}$ ) получали из 3,5-динитробензоилхлорида и 2-(4-аминофенил)бензоксазола, синтезированного по методике [13]. Динитропроизводное восстанавливали  $\text{SnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в HCl,  $T_{\text{пл}} = 244–245.5^\circ\text{C}$  (ацетон + вода), ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$ , м.д.: 4.77 (с, 4H,  $\text{NH}_2$ ); 6.06 (с, 1H); 6.37 (с, 2H); 7.31–7.36 (м, 2H); 7.62–7.72 (м, 2H); 8.01 (д, 2H); 8.13 (д, 2H); 10.15 (с, 1H,  $\text{NHCO}$ ).

3,5-Диамино-N-(4-бензтиазол-2-ил-фенил)бензамид ( $R_{13}$ ) подобно соединению  $R_{12}$  образуется при взаимодействии 3,5-динитробензоилхлорида и 2-(4-аминофенил)бензтиазола [13],  $T_{\text{пл}} = 264–265.5^\circ\text{C}$  (спирт + ДМФА), ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$ , м.д.: 4.92 (с, 4H,  $\text{NH}_2$ ); 6.03 (с, 1H); 6.34 (с, 2H); 7.38–7.56 (м, 2H); 7.94–8.12 (м, 6H); 10.23 (с, 1H,  $\text{NHCO}$ ).

3,5-Диамино-N-[2-(4-фенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол]бензамид ( $R_{14}$ ) получали аналогично соединению  $R_{12}$  из 3,5-динитробензоилхлорида и 2-(4-аминофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (синтезированного из 4-нитробензохлорида и бензгидразида с последующей циклизацией и восстановлением подобно  $R_6$ ):  $T_{\text{пл}} = 244–245^\circ\text{C}$  (ацетон + ДМФА), ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$ , м.д.: 4.96 (с, 4H,

$\text{NH}_2$ ); 6.04 (с, 1H); 6.34 (с, 2H); 7.63–7.65 (м, 3H); 7.99–8.14 (м, 6H); 10.27 (с, 1H,  $\text{NHCO}$ ).

Растворимые ПИ получали двумя способами. В первом случае циклодегидратацию промежуточной полиамидокислоты проводили в смеси МП и толуола при 170°C [16] (выделившуюся воду удаляли при постоянном отборе азеотропа толуол–вода), а во втором случае полиамидокислоту подвергали каталитической циклодегидратации под действием химических агентов (химической имидизации). К раствору диамина в МП добавляли стехиометрическое количество исходного диангидрида. Вязкий раствор полимера (концентрация 25 мас. %) перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре, затем раствор разбавляли до 5–8% и вводили имидизующую смесь, состоящую из уксусного ангидрида и пиридина, взятых в объемном соотношении 2:1, в пятикратном избытке по отношению к мономерному звену ПИ, триэтиламин (в соотношении с пиридином 1:10) добавляли для предотвращения образования изоимида. После перемешивания в течение 10 ч раствор полимера нагревали при 60°C в течение 2 ч, затем высаждали в метанол и сушили в вакууме при 60°C. Характеристическая вязкость ПИ составляла 0.45–1.12 дL/g (МП, 20°C). Синтезированные ПИ имели высокие температуры размягчения, были растворимы в амидных и в ряде случаев в хлорсодержащих растворителях и образовывали при нанесении на субстраты прочные прозрачные пленки.

*N,N'*-Циклогексилперилен-3,4,9,10-диимид и *N,N'*-(3-метилпиридилил)перилен-3,4,9,10-диимид получали из диангидрида 3,4,9,10-перилен-3',4',9',10'-тетракарбоновой кислоты, циклогексиламина и 3-аминометилпиридина соответственно. Реакцию вели в МП с добавлением толуола при постоянном отборе имидизационной воды при 160°C.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  ПИ измеряли в ДМФА при 20°C в вискозиметре Уббелоде.

Пленки наносили из 2%-ного раствора ПИ в хлороформе или DMAA (при ограниченной растворимости использовали смесь DMAA и МП) на стеклянные подложки с проводящим слоем ITO. Концентрация красителя 1%, акцептора 1–5% от массы полимера. Пленки сушили при 60°C, а затем при 80–100°C в вакууме до постоянной массы. Толщина слоев ПИ составляла 1–2 мкм.

Спектры поглощения ПИ измеряли на спектрофотометре "Specord M-40" в области 400–800 нм. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборе "Bruker AC-200" (200 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$  относительно сигнала растворителя.

Измерения светочувствительности  $S_{0,1}$  и квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$  выполняли в электрофотографическом режиме в эквиэнергетическом спектре со средней плотностью потока фотонов  $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  по методике [9, 10] в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля  $E = (0.2–1.0)E_0$ , где  $E_0$  – предельная напряженность поля для данного материала при положительной и отрицательной зарядке поверхности слоя. Светочувствительность  $S_{0,1}$  определяли по критерию спада поверхностного потенциала слоя на 10% от начального значения ( $\Delta V/V = 0.1$ ) как величину, обратную экспозиции  $H$  (лкс), необходимую для достижения критериального изменения поверхностного потенциала. Интегральную светочувствительность  $S_{0,1}$  определяли по тому же критерию ( $\Delta V/V = 0.1$ ) при экспонировании слоев под галогенной лампой КГМ-300 мощностью 300 Вт.

Из спектров электронного поглощения  $\alpha(\lambda)$  согласно работе [19] находили величины "оптической"  $E_G^{\text{opt}}$  энергетической щели. По наклону зависимостей  $\eta$  от напряженности приложенного электрического поля по методике [20] с привлечением модели Онзагера [21] рассчитывали квантовый выход образования связанных пар  $\eta_0$  и радиусы термализации  $r_t$ . Погрешность абсолютных измерений квантового выхода составляла 30%, относительных измерений 10%. По экспериментально полученным величинам  $\eta$  для ПИ с неизвестными энергиями  $I_D$  донорных и  $E_A$  акцепторных фрагментов мономерного звена и по найденной зависимости  $\eta(E_A - I_D + c)$ , где  $c$  – константа, по методике [4] определяли энергии  $E_A$  и  $I_D$  соответствующих фрагментов, а по тангенсу угла наклона этих зависимостей  $k = d\eta(E_A - I_D + c)/d(E_A - I_D)$  по методике [20] – расстояние начального переноса  $r_n$  электрона в КПЗ, образованном донорными и акцепторными фрагментами светочувствительной молекулы ПИ.

Механические испытания пленок толщиной 30–40 мкм проводили на универсальной установке UTC 10 (фирма "UTStestsysteme", Германия) в

**Таблица 1.** Термомеханические свойства бензимидазолсодержащих ПИ(Q–R)

| Полимида |   | $E$ , ГПа       | $\sigma_u$ , МПа | $\sigma_p$ , МПа | $\varepsilon_p$ , % | $T_c$ , °C |
|----------|---|-----------------|------------------|------------------|---------------------|------------|
| Q        | R |                 |                  |                  |                     |            |
| 2        | 3 | $3.84 \pm 0.17$ | $124 \pm 4$      | $119 \pm 2$      | $15 \pm 1$          | 328        |
| 3        | 3 | $3.58 \pm 0.12$ | $150 \pm 2$      | $142 \pm 3$      | $10 \pm 1$          | 317        |
| 5        | 3 | $3.85 \pm 0.17$ | $143 \pm 2$      | $140 \pm 2$      | $9 \pm 1$           | 330        |
| 1        | 3 | $3.21 \pm 0.15$ | $105 \pm 4$      | $99 \pm 2$       | $24 \pm 1$          | 242        |
| 1        | 2 | $3.32 \pm 0.16$ | $137 \pm 2$      | $136 \pm 2$      | $8.5 \pm 1$         | 253        |
| 1        | 1 | $3.14 \pm 0.09$ | $125 \pm 3$      | $130 \pm 2$      | $9.2 \pm 1$         | 241        |

режиме одноосного растяжения. В процессе испытаний рассчитывали модуль упругости  $E$ , предел пластичности  $\sigma_u$ , прочность  $\sigma_p$  и деформацию при разрыве  $\varepsilon_p$ . Температуры стеклования  $T_c$  определяли термомеханическим методом на приборе УМИВ-3 при скорости нагревания 5 град/мин и действии на образец растягивающей нагрузки 0.25 МПа.

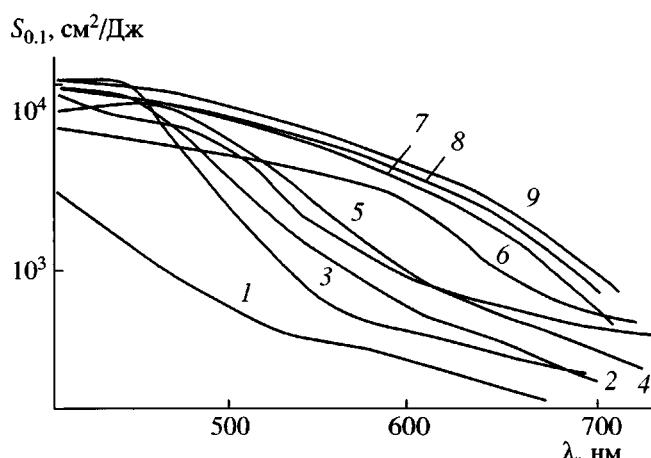
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические и термомеханические свойства бензимидазолсодержащих ПИ представлены в табл. 1. Полученные полимеры обладают высокими прочностными свойствами. Наряду с хорошей растворимостью они характеризуются высокими значениями температуры размягчения. За-

мена водорода в бензимидазольном фрагменте диамина на фенильный радикал приводит к повышению эластичности пленок, а неизменно высокие значения модуля упругости свидетельствуют о наличии развитой системы межмолекулярных связей в синтезированных полимерах.

Все ПИ, синтезированные на основе фторсодержащего диангидрида ( $Q_5$  и  $R_1-R_{14}$ ), растворимы в ДМАА. При замене водорода в гетероцикле бензимидазола на метильный и особенно фенильный радикалы растворимость полимеров увеличивалась; на основе диангидридов  $Q_1-Q_5$  получены также растворимые ПИ. В этой же последовательности возрастила и собственная светочувствительность бензимидазолсодержащих ПИ. Собственная электрофотографическая чувствительность, вызываемая фотогенерацией свободных носителей заряда в сильных электрических полях, указанных ПИ-слоев (табл. 2; рис. 1, кривые 1–3) невелика (интегральная  $S_{0,1} = (5 \times 10^{-4}) - (2 \times 10^{-3})$  лкс<sup>-1</sup>) и наблюдается в спектральной области  $\lambda < 500$  нм (рис. 1). Светочувствительность ПИ возрастила более, чем на порядок (табл. 3) при введении в полимерные слои сенсибилизирующих добавок как электроноакцепторного типа, например ТНФ (рис. 2), так и спектральных сенсибилизаторов Родамина 6Ж, Малахитового зеленого, ЦГПИ и МППИ (рис. 3).

Из рис. 2 видно, что при введении в пленки ПИ сенсибилизаторов происходит расширение области электрофотографической чувствительности за счет появления полос в длинноволновой области 450–700 нм, которые, очевидно, свидетельствуют о формировании ЭДА комплекса между донорным бензимидазольным фрагментом мономерного звена ПИ и акцепторной молекулой ТНФ [11]. Для оценки вклада бензимидазольного



**Рис. 1.** Спектры собственной светочувствительности  $S_{0,1}$  ПИ на основе диангидрида 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола ( $Q_1$ ) с варьируемыми диаминными фрагментами  $R_1$  (1),  $R_2$  (2),  $R_3$  (3),  $R_4$  (4),  $R_5$  (5),  $R_9$  (6),  $R_{12}$  (7),  $R_{13}$  (8),  $R_{14}$  (9).

**Таблица 2.** Величины энергий оптической ширины энергетической щели  $E_G^{opt}$ , интегральной светочувствительности  $S_{0.1}$ , квантовых выходов фотогенерации носителей заряда  $\eta$  и образования связанных пар  $\eta_0$  и радиусов термализации  $r_t$  ПИ с варьируемыми диангидридными Q и диаминными R компонентами

| Полииимида |     | $E_G^{opt}$ , эВ | $S_{0.1} \times 10^{-2}$ , (лк с) <sup>-1</sup> | $\eta$ | $r_t$ , нм    | $\eta_0$ |
|------------|-----|------------------|---|--------|---------------|----------|
| Q          | R   |                  |   |        |               |          |
| 1          | 1   | 3.22             | 0.055   | 0.015  | $1.6 \pm 0.2$ | 0.027    |
| 1          | 2   | 3.02             | 0.2   | 0.1    | 1.8           | 0.21     |
| 1          | 3   | 2.92             | 0.3   | 0.12   | 2.0           | 0.25     |
| 5          | 3   | 2.8              | 0.23  | 0.09   | 2.1           | 0.19     |
| 5          | 3*  | —                | 0.11  | 0.05   | 2.0           | 0.1      |
| 4          | 3   | 2.84             | 0.18  | 0.07   | 2.0           | 0.15     |
| 3          | 3   | 2.86             | 0.16  | 0.055  | 2.0           | 0.12     |
| 2          | 3   | 2.92             | 0.073   | 0.02   | 1.9           | 0.043    |
| 1          | 4   | 3.20             | 0.16  | 0.065  | —             | 0.13     |
| 1          | 5   | 3.14             | 0.19  | 0.100  | —             | 0.21     |
| 1          | 7   | 3.40             | 0.03  | <0.005 | —             | —        |
| 1          | 9   | 3.10             | 0.27  | 0.11   | 2.0           | 0.21     |
| 1          | 11  | 3.06             | 0.36  | 0.15   | 2.0           | 0.3      |
| 1          | 12  | —                | 0.45  | 0.09   | 2.0           | 0.18     |
| 1          | 12* | 3.26             | 0.14  | 0.06   | —             | —        |
| 1          | 13  | 3.1              | 0.52  | 0.10   | —             | 0.21     |
| 1          | 13* | 3.2              | 0.20  | 0.08   | —             | —        |
| 1          | 14  | —                | 0.55  | 0.12   | 2.0           | 0.23     |
| 5          | 1*  | —                | 0.078   | 0.07   | 1.8           | 0.12     |
| 5          | 4   | —                | 0.022   | 0.015  | ~2.0          | 0.30     |
| 5          | 4*  | 3.40             | 0.085   | 0.075  | ~2.0          | 0.16     |
| 5          | 5   | 3.26             | 0.12  | 0.08   | 22            | 0.15     |
| 5          | 6   | 3.24             | 0.14  | 0.085  | 2.2           | 0.26     |
| 5          | 8   | 3.06             | 0.076   | 0.06   | —             | —        |
| 5          | 9*  | ~3.3             | 0.24  | 0.13   | ~2.0          | 0.26     |
| 5          | 9   | —                | 0.12  | 0.045  | ~2.0          | 0.1      |
| 5          | 10  | ~3.2             | 0.14  | 0.08   | ~2.0          | ~0.15    |
| 5          | 11* | ~3.1             | 0.155   | 0.095  | ~2.0          | ~0.01    |
| 5          | 12* | —                | 0.38  | 0.07   | ~2.0          | 0.12     |
| 5          | 12  | 3.44             | 0.12  | 0.01   | —             | 0.02     |
| 2          | 12* | —                | 0.085   | 0.04   | 2.0           | 0.08     |
| 5          | 10* | —                | 0.35  | 0.06   | 2.2           | 0.12     |
| 1          | 10  | —                | 0.31  | 0.12   | 2.0           | 0.25     |
| 5          | 14* | —                | 0.40  | 0.07   | —             | 0.15     |

\* ПИ получен в растворе МП при 170°C.

фрагмента полимера в светочувствительность ПИ и сравнения синтезированных полимеров с известными полимерами, содержащими в качестве донорного фрагмента ТФА или карбазол [3, 7], были оценены потенциалы ионизации  $I_D$  фраг-

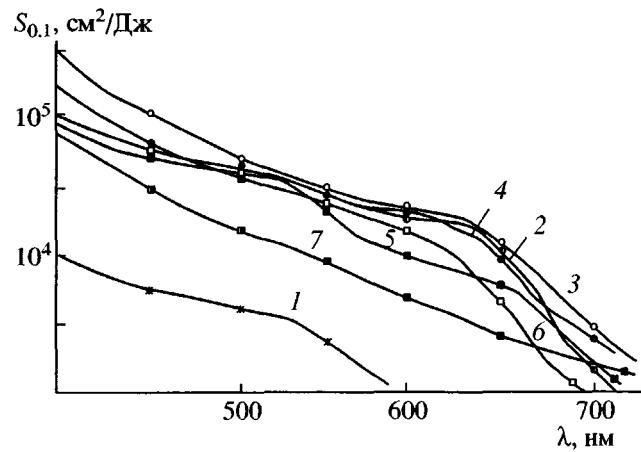
ментов незамещенного и N-метил-, N-фенилзамещенных бензимидазолов (соответственно  $I_{D_1}$ ,  $I_{D_2}$  и  $I_{D_3}$ ) по энергиям возникающих максимумов полос поглощения  $E_i$ , соответствующих ЭДА ком-

**Таблица 3.** Величины интегральной светочувствительности  $S_{0.1}$ , квантовых выходов фотогенерации носителей заряда  $\eta$  и образования связанных пар  $\eta_0$  и радиусов термализации  $r_t$  полиимидов с варьируемыми диангидридами Q и диаминными R компонентами, сенсибилизованных ТНФ (образцы 1–13) и Родамином 6Ж (образцы 14–16)

| Образец, № | Полиимиды |     | $S_{0.1} \times 10^{-2}, (\text{лк с})^{-1}$ | $\eta$ | $r_t, \text{ нм}$ | $\eta_0$ |
|------------|-----------|-----|--|--------|-------------------|----------|
|            | Q         | R   |  |        |                   |          |
| 1          | 1         | 1   | 0.8  | 0.02   | 1.7               | 0.035    |
| 2          | 1         | 2   | 1.1  | 0.07   | 2.0               | 0.15     |
| 3          | 1         | 3   | 3.0  | 0.13   | 2.4               | 0.25     |
| 4          | 5         | 3   | 2.1  | 0.10   | 2.3               | 0.21     |
| 5          | 4         | 3   | 1.8  | 0.08   | 2.3               | 0.18     |
| 6          | 3         | 3   | 1.2  | 0.07   | 2.1               | 0.15     |
| 7          | 2         | 3   | 1.0  | 0.03   | 2.2               | 0.07     |
| 8          | 1         | 9   | 0.72   | 0.07   | 2.0               | 0.15     |
| 9          | 5         | 4   | 0.13   | 0.08   | 2.0               | 0.16     |
| 10         | 5         | 5   | 0.31   | 0.10   | 2.0               | 0.20     |
| 11         | 5         | 8   | 0.15   | 0.07   | 2.2               | 0.15     |
| 12         | 5         | 9   | 0.12   | 0.08   | 2.0               | 0.16     |
| 13         | 5         | 11* | 0.18   | 0.09   | 2.0               | 0.18     |
| 14         | 1         | 12* | 0.82   | 0.09   | 2.0               | —        |
| 15         | 5         | 12* | 0.91   | 0.10   | 2.0               | 0.20     |
| 16         | 5         | 6   | 0.34   | 0.08   | 2.0               | 0.17     |

\* ПИ получен в растворе МП при 170°C.

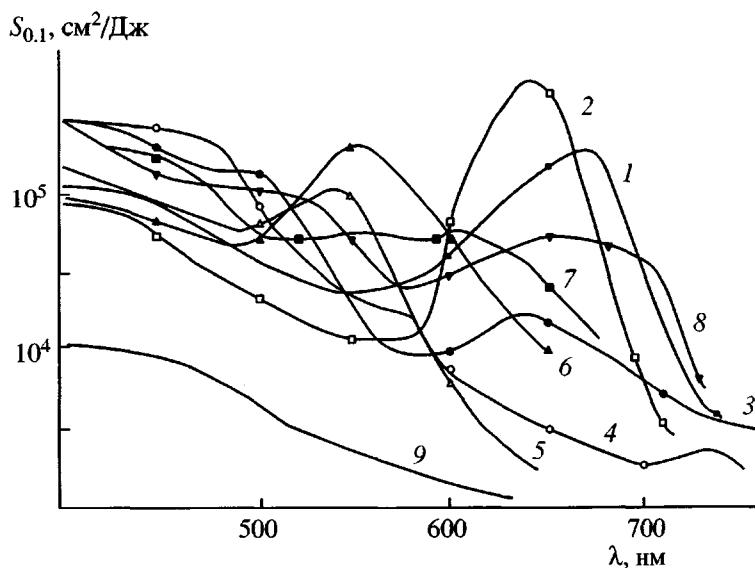
плексов в системе ТНФ и бензимидазолсодержащих ПИ [12]. Для диаминов  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  они равны  $I_{D_1} = 7.6$ ,  $I_{D_2} = 7.5$ ,  $I_{D_3} = 7.15$  эВ, что свидетельствует о возрастании донорных свойств диаминной составляющей соответствующих ПИ.



**Рис. 2.** Спектры светочувствительности  $S_{0.1}$  пленок бензимидазолсодержащих ПИ, сенсибилизованных ТНФ: 1 – ( $Q_1$ – $R_1$ ), 2 – ( $Q_1$ – $R_2$ ), 3 – ( $Q_1$ – $R_3$ ), 4 – ( $Q_5$ – $R_3$ ), 5 – ( $Q_4$ – $R_3$ ), 6 – ( $Q_3$ – $R_3$ ), 7 – ( $Q_2$ – $R_3$ ).

Величины интегральной светочувствительности  $S_{0.1}$  и квантового выхода фотопроцессов  $\eta$  и  $\eta_0$  изученных бензимидазолсодержащих ПИ в композиции ПИ+ТНФ приведены в табл. 3. Максимальная светочувствительность наблюдается для пленок ПИ, синтезированных на основе диамина N-фенилзамещенного бензимидазола ( $R_3$ ), диангидридов ( $Q_1$ ) и ( $Q_5$ ) (рис. 1, кривая 3 и рис. 2, кривые 3, 4), приготовленных из раствора ПИ в хлороформе. Эта величина составляет в видимой области спектра  $S_{0.1} = (1-3) \times 10^5$  при  $\lambda = 400$  и  $\sim 3 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$  при  $\lambda = 700 \text{ нм}$  (рис. 2, кривые 3, 4). ПИ, содержащие фрагменты N-фенилзамещенного бензимидазола, растворимы в хлороформе, в то время как остальные полимеры растворимы только в амидных растворителях и поэтому пленки отливали из растворов ПИ в DMAA или МП. Для композиции ПИ ( $Q_2$ ,  $R_3$ )-ТНФ (рис. 2, кривая 7) величина  $S_{0.1}$  в 3–5 раз меньше, чем для указанных выше ПИ ( $Q_1$ ,  $R_3$ ) и ( $Q_5$ ,  $R_3$ ), и монотонно уменьшается с  $8 \times 10^4$  при  $\lambda = 400 \text{ нм}$  до  $2 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$  при  $\lambda = 700 \text{ нм}$ .

Таким образом, по светочувствительности сенсибилизованные ПИ, содержащие в качестве донорного фрагмента N-фенилбензимидазол



**Рис. 3.** Спектры светочувствительности  $S_{0,1}$  пленок ПИ ( $Q_1-R_3$ ), сенсибилизованных различными красителями: 1 – метиленовый голубой, 2 – Малахитовый зеленый, 3 – кумарин, 4 – сафранин, 5 – флуоресцеин, 6 – Родамин 6Ж, 7 – ЦГПИ, 8 – МППИ, 9 – без добавки красителя.

( $R_3$ ), занимают промежуточное положение между светочувствительными полимерами, в состав которых входят звенья трифениламина и карбазола [3, 7].

Радиус термализации  $r_t$ , характеризующий расстояние, на котором образовавшийся при поглощении фотона связанный носитель заряда приходит в термическое равновесие с решеткой, составляет  $\sim 2.0$  нм, т.е. сравним с размерами мономерного звена ПИ, и незначительно увеличивается (на  $\sim 20\%$ ) в случае сенсибилизованных ПИ (табл. 2 и 3). Квантовый выход фотогенерации носителей заряда  $\eta$  возрастает при замещении Н на  $C_6H_5$  и  $C_6H_3$  в донорном бензимидазольном фрагменте при неизменной акцепторной составляющей ПИ – бисфталимиде резорцина ( $Q_1$ ) (табл. 2).

При варьировании в синтезе ПИ исходных диангидридов и при неизменном N-фенилзамещенном диамине  $R_3$  квантовый выход  $\eta$  падает в ряду димидных фрагментов  $Q_1-Q_5-Q_4-Q_3-Q_2$  (табл. 2), как и светочувствительность (рис. 2, кривые 3, 7). Найденная зависимость  $\eta$  от величины  $E_A$  димидного звена хорошо согласуется с литературными данными по значению  $E_A$  двуядерных диангидридов  $Q_2-Q_5$  [3]. Известно, что при переходе от исходного диангидрида к акцепторному димидному фрагменту мономерного звена величина  $E_A$

соответствующего димида снижается не более чем на 0.1–0.3 эВ [8]. Таким образом, происходит увеличение  $S_{0,1}$  и  $\eta$  с уменьшением потенциала ионизации донорного фрагмента  $I_D$  и возрастанием электроноакцепторных свойств димидной составляющей ПИ. Поскольку среди использованных диангидридов наименьшую величину сродства к электрону  $E_A$  имеет диангидрид  $Q_1$  (1.13 эВ) [1] и при этом наблюдается максимальная светочувствительность (рис. 2, кривая 3), можно полагать, что в случае диангидрида  $Q_1$  больший вклад в повышение фотопроводимости соответствующих ПИ вносит структурный фактор, способствующий разрушению неблагоприятных межцепочных ЭДА контактов. Это обеспечивает более эффективное взаимодействие донорного бензимидазольного фрагмента с молекулой ТНФ.

Определенные по наклону зависимостей  $\eta$  от  $E_A$  и  $I_D$  соответствующие величины расстояния начального фотопереноса  $r_n$  в КПЗ находятся в интервале  $\sim 0.45$ – $0.52$  нм. Это свидетельствует о том, что сформированные в пленках ПИ комплексы, ответственные за светочувствительность полимера, имеют межцепной характер [6].

Введение в полимерные пленки оптических сенсибилизаторов Родамина-6Ж, ЦГПИ и МППИ (рис. 3) приводит к появлению в спектрах поглощения  $\alpha(\lambda)$  и в спектрах светочувствительности

$S(\lambda) \sim \alpha(\lambda)\eta(\lambda)$  полос поглощения, характерных для этих красителей (рис. 3, кривые 1–8). Наиболее эффективными оказались Родамин-БЖ и пирilenовый краситель ЦГПИ, сенсибилизирующие электрофотографическую чувствительность полимера в областях спектра 580–650 и 600–720 нм соответственно. Ранее было показано [12], что преобладающим процессом в фотогенерации носителей заряда является образование комплексов фрагментов бензимидазола с молекулой ТНФ, а не перенос заряда с возбужденной молекулой красителя. В нашем случае это подтверждается близкими значениями квантовых выходов фотогенерации носителей заряда  $\eta$  и образования связанных пар  $\eta_0$  ПИ композиций с ТНФ, содержащих краситель, и без красителя. Близкие значения радиусов термализации (табл. 2 и 3) для указанных композиций свидетельствуют о наличии процессов релаксации энергии фотовозбуждения в пределах мономерного звена. Увеличение значений  $r_t$  от 1.5–2.0 до 2.1–2.5 нм при введении ТНФ или красителей в ПИ указывает на образование эксиплекса с донорным фрагментом ПИ при поглощении фотона молекулой красителя, в результате чего увеличивается область термализации энергии фотовозбуждения за счет больших по размеру молекул красителя.

Установленные спектральные и структурные зависимости квантовых выходов  $\eta$  и  $\eta_0$ , а также  $r_t$  подтверждают протекание процесса фотогенерации свободных носителей заряда через состояние кулоновски связанный пары [17–20] в соответствии с моделью Онзагера [21]. Найдено, что ТНФ является достаточно эффективным акцептором, обеспечивающим светочувствительные свойства бензимидазолсодержащих ПИ на уровне высокочувствительных полимеров, содержащих фрагменты трифениламина [3].

Введение азотсодержащих пиримидиновых циклов ( $R_8$ ) в ПИ позволяет получить растворимый полимер только на основе фторсодержащего диангидрида ( $Q_5$ ). По величинам собственной светочувствительности  $S_{0,1}$  этот ПИ близок к ПИ, содержащему фрагменты незамещенного бензимидазола  $R_1$  (табл. 2). При введении в слои ПИ акцепторов ТНФ и тетрацианэтилена происходило расширение электрофотографической чувствительности на видимую область спектра и увеличение  $S_{0,1}$  лишь в 2 (ТНФ) и в 3 (тетрацианэтilen) раза (табл. 2 и 3), а не на порядок, как в

случае диаминов  $R_1$ – $R_3$ . Добавление красителя Малахитового зеленого в ПИ ( $Q_5$ – $R_8$ ) практически не изменяло его светочувствительности ( $S_{0,1}$  увеличивалась в 1.5 раза).

При замене бензимидазольного цикла в диамине ( $R_1$ ) на другие гетероциклы ( $R_4$ – $R_6$ ) растворимые ПИ были получены только с использованием диангидрида  $Q_5$ . Характеристическая вязкость полимеров  $[\eta] = 0.8$ –1.2 дL/g. Для сравнительного анализа свойств ПИ на основе диангидрида  $Q_1$  соответствующие пленки были получены термической циклизацией полиамидокислот.

Для введения гетероциклов в боковую цепь ПИ были синтезированы диамины ( $R_9$ – $R_{11}$ ) – производные 1,3-фенилендиамина ( $R_7$ ).

Известно, что введение объемной фенильной группы приводит к нарушению межцепных взаимодействий, в результате чего наблюдается улучшение растворимости полимеров [22], но с другой стороны может происходить снижение их электрофотографической чувствительности [12].

Действительно, на основе указанных диаминов ( $R_9$ – $R_{11}$ ) получены растворимые ПИ не только на основе диангидрида  $Q_5$  (ДМАА и хлороформ), но и диангидрида  $Q_1$  (ДМАА). Характеристическая вязкость  $[\eta]$  составляла 0.45–0.72 дL/g. Оптимальным с точки зрения растворимости ПИ является введение гетероциклов в 1,3-фенилендиамин через амидную связь ( $R_{12}$ – $R_{14}$ ), что позволило получить растворимые ПИ и на основе диангидрида  $Q_2$ , но при этом полимеры теряли растворимость в хлороформе даже при использовании в синтезе фторированного диангидрида  $Q_5$ .

Из табл. 2 и приведенных на рис. 1 и 4 спектров  $S_{0,1}(\lambda)$  видно, что собственная светочувствительность синтезированных ПИ зависит как от строения диаминного компонента повторяющегося звена ПИ, так и способа синтеза полимеров. Исходный ПИ на основе 1,3-фенилендиамина и диангидрида  $Q_1$  является светочувствительным, но край поглощения этого ПИ смешается на 0.1–0.15 эВ в область более коротких волн. При введении заместителей 2-фенил-бензоксазола или 2-фенил-бензтиазола величины  $S_{0,1}$  и  $\eta$  возрастают более чем на порядок. Следует заметить, что ПИ, содержащие гетероциклы бензоксазола, бензтиазола и оксадиазола в основной цепи ( $R_4$ – $R_6$ ), имеют более высокие (до 1.2–1.5 раз) значе-

ния  $S_{0,1}$ ,  $\eta$  (и смещение в сторону больших значений длины волн края собственного поглощения) по сравнению с ПИ на основе 2-(3,5-диаминофенил)бензоксазола, 2-(3,5-диаминофенил)бензтиазола и 2-(3,5-диаминофенил)оксадиазола ( $R_9-R_{11}$ ), т.е. содержащими гетероцикл в боковой цепи. В данном случае, по-видимому, нарушения упорядочивания ПИ-звеньев ослабляет межцепные КПЗ. Для ПИ с гетероцикликами в боковой цепи максимальная светочувствительность  $S_{0,1}$  была достигнута в случае использования более объемных диаминов, содержащих амидную группу CONH ( $R_{12}-R_{14}$ ) (рис. 1, кривые 7–9). Для этих полимеров характерно расширение спектральной области светочувствительности (кривые 7–9 относительно кривых 1–6) и увеличение  $S_{0,1}$  при  $\lambda = 500-650$  нм. Дополнительно проведенное исследование показало, что введение амидной связи в основную цепь ПИ (полиамидоимиды) или замена имидного цикла на амидную группу (полиамиды) на основе диаминов  $R_1$ ,  $R_4$ ,  $R_9$  и дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксида имели низкие значения  $S_{0,1} = (1-2) \times 10^{-4}$  (лкс)<sup>-1</sup>. Вероятно, в данном случае водородные связи, возникающие в результате взаимодействия CONH в боковой цепи ПИ, не препятствуют образованию КПЗ в пленках синтезированных ПИ.

Не только чередование структурных элементов различной электронной природы в ПИ-цепях, но и способ синтеза ПИ влияют на их электрофотографическую чувствительность. Как видно из рис. 4 и табл. 2, высокотемпературная имидизация ПИ в растворе в МП имеет преимущества перед химической имидизацией, поскольку позволяет достичь более высоких значений  $S_{0,1}$  и  $\eta$ .

Зависимости  $S_{0,1}$  от  $\lambda$  и  $\eta$  от  $\lambda$  указывают на то, что величины  $S_{0,1}$  ПИ, содержащих фрагменты N-фенилзамещенного бензимидазола достигаются за счет достаточно высокого квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta \approx 0.1$ , а для полимеров, включающих фрагменты бензоксазола и бензтиазола, – за счет увеличения поглощения  $\alpha$  в области спектра 400–500 нм. Из табл. 3 видно, что в последнем случае сенсибилизация полимеров акцепторными соединениями ТНФ и тетрацианэтиленом, а также Малахитовым зеленым, Родамином 6Ж менее эффективна ( $S_{0,1}$  возрастает в 1.5–2.5 раза), чем в случае бензимидазолсодержащих ПИ. Это, очевидно, обусловлено

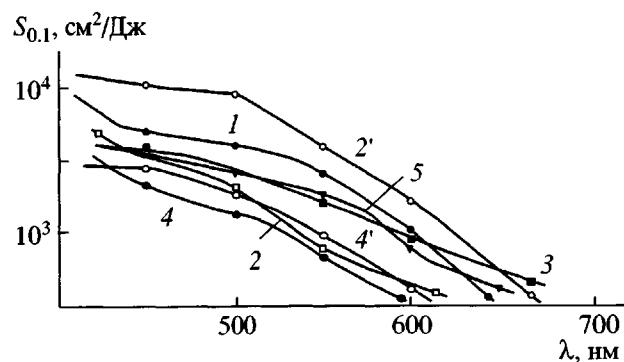


Рис. 4. Спектры собственной светочувствительности  $S_{0,1}$  ПИ на основе диангидрида  $Q_5$  и диаминов, синтезированных различными методами: 1 –  $R_5$ , 2, 2' –  $R_4$ , 3 –  $R_6$ , 4, 4' –  $R_9$ , 5 –  $R_{10}$ . ПИ получены химической имидизацией; 2', 4' – в растворе МП при 170°C.

более выраженнымми донорными свойствами бензимидазола по сравнению с бензоксазольными, бензтиазольными и оксадиазольными циклами.

В этой группе полимеров следует выделить ПИ на основе диаминов  $R_{12}-R_{14}$ , для которых характерно возрастание светочувствительности до уровня  $S_{0,1}$  ПИ, содержащих указанные гетероциклы в основной цепи. Но при этом наблюдается больший сенсибилизирующий эффект от введения красителей в ПИ такой структуры (табл. 3). В целом ПИ, содержащие фрагменты бензоксазола, имеют наибольшую собственную светочувствительность ( $(5-8) \times 10^4$  см<sup>2</sup>/Дж) и по этому показателю находятся на уровне сенсибилизованных карбазолсодержащих ПИ, что делает их перспективными для создания материалов для регистрирующих сред.

Следует отметить, что введение в цепь ПИ не только донорных, но и акцепторных гетероциклов приводит к увеличению светочувствительности полимера, а наличие имидного цикла является необходимым условием для достижения высоких значений  $S_{0,1}$ .

Авторы выражают благодарность за помощь в работе и предоставление бензимидазолсодержащих диаминов Л.И. Рудой и Н.В. Климовой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.

2. Мыльников В.С. Фотопроводимость полимеров. Л.: Химия, 1990.
3. Румянцев Б.М., Берендейев В.И., Василенко Н.А., Маленко С.В., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 720.
4. Александрова Е.Л., Черкасов Ю.А. // Оптич. журн. 2000. Т. 67. № 3. С. 43.
5. Yasegawa M., Horie K. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 259.
6. Котов Б.В., Берендейев В.И., Румянцев Б.М. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 1. С. 81.
7. Василенко Н.А., Рыбалко Г.И., Котов Б.В. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Электрофотография". Вильнюс, 1980. С. 59.
8. Пебалк Д.В., Спасибин Ю.Л., Котов Б.В., Выгодский Я.С. // Докл. СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 625.
9. Гурвич Л.В., Каракенцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химической связи, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
10. Александрова Е.Л., Соколова Н.Б., Василенко Н.А. // Оптич. журн. 2000. Т. 67. № 6. С. 61.
11. Kido J., Farade M. Photonics of an Optoelectronic Polymer. New York: Acad. Press, 1997.
12. Александрова Е.Л., Носова Г.И., Ромашкова К.А., Галактионова Е.Ф., Рудая Л.И., Юрре Т.А., Климова Н.В., Кудрявцев В.В. // Оптич. журн. 2002. Т. 69. № 10. С. 10.
13. Preston J., Dl Winter W. F., Hofferbert W.L. // J. Heterocycl. Chem. 1969. V. 6. № 1. P. 119.
14. Кум О. // Chem. Ber. 1899. B. 32. S. 2178.
15. Смоленкова Л.А., Рудая Л.И., Квитко И.Я., Ельцов А.В. А. с. 486018 СССР // Б. И. 1976. № 36.
16. Бельникович Н.Г., Светличный В.М., Куренбин О.И., Милевская И.С., Пинкевич В.Н., Нестров В.В., Кудрявцев В.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1357.
17. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980.
18. Александрова Е.Л., Черкасов Ю.А. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 84. № 5. С. 1047.
19. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Рига: Зинатне, 1988. С. 99, 189.
20. Александрова Е.Л., Черкасов Ю.А. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 84. № 3. С. 455.
21. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 554.
22. Mikroyannidis J.A. // Polymer. 1996. V. 37. № 13. P. 2715.

## Synthesis and Photoconductive Properties of Soluble Polyimides Bearing Heterocyclic Substituents on Polymer Main and Side Chains

**G. I. Nosova, E. L. Aleksandrova, N. A. Solovskaya, K. A. Romashkova,  
I. V. Gofman, V. A. Luk'yashina, E. V. Zhukova, and V. V. Kudryavtsev**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—Photosensitive soluble polyimides that contain benzimidazole, benzoxazole, benzothiazole, and oxadiazole moieties in the diamine component of their repeat units were synthesized. Photoconductivity processes in thin layers of polyimides were studied and the enhancement of the electron-donating properties of the benzimidazole moiety by substituting the hydrogen atom in the cycle for the methyl and, especially, phenyl group was shown to facilitate an increase in the intrinsic photosensitivity by a factor of 5 to 8 in the spectral region up to 500 nm. Sensitization by 2,4,5,7-tertanitro-9-fluorenone and various dyes led to a tenfold increase in photosensitivity over the entire visible spectral range as compared with the neat polymer. When benzoxazole, benzothiazole, or oxadiazole cycles were introduced into polyimides, their intrinsic photosensitivity in the spectral range of 400–700 nm increased, depending on the chemical structure of the diamine component of the repeat unit and the polymer synthesis procedure.