

УДК 541.64:535.3

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ХАЛКОНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДОИМИДЫ¹

© 2006 г. Г. И. Носова, Н. А. Соловская, К. А. Ромашкова, В. А. Лукьяшина,
А. В. Сидорович, И. В. Гофман, Е. Л. Александрова, В. И. Абалов, В. В. Куряевцев

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

Поступила в редакцию 03.11.2005 г.

Принята в печать 26.01.2005 г.

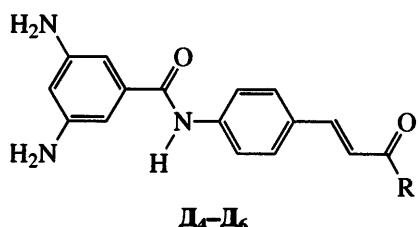
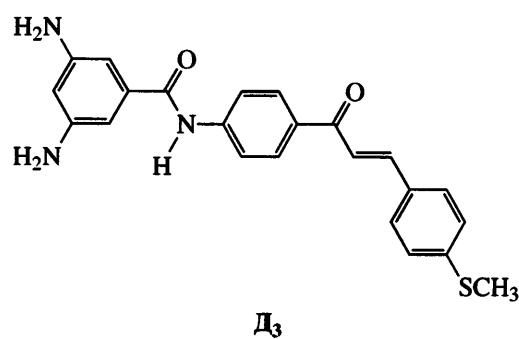
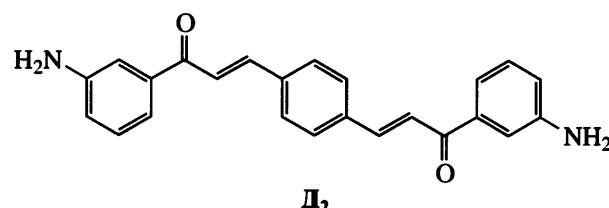
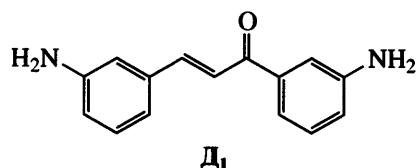
Синтезированы растворимые полiamidoimides и сополiamidoimides, содержащие хромофорные халконовые группы в основной и боковой цепях полимеров. Изучена реакция термо- и фотосшивания полимерных цепей в пленках под действием УФ-света. Определены физико-механические и диэлектрические свойства, характеристики светочувствительности и фотопроводимости полимеров.

Фотофизические свойства низкомолекулярных бензальцетофенонов (халконов) достаточно хорошо изучены. В растворах под действием УФ-света они в зависимости от химического строения изомеризуются или димеризуются [1–5]. В последние годы обнаружено много производных халконов, способных в кристаллическом состоянии проявлять нелинейные оптические свойства [6–8]. В то же время использование этих кристаллов в практических целях затруднено из-за их термической нестабильности. Введение халконовых групп в полимерные цепи (полиэфиры, полиметакрилаты) может приводить к образованию фотосшиваемых или нелинейно-оптически активных полимеров [9–14].

Наши исследования показали [5, 15, 16] что полимида и полiamidoimida (ПАИ) в результате введения халконовых групп приобретают светочувствительные свойства, при этом ПАИ сохраняют растворимость в амидных растворителях и высокую термическую стабильность. Настоящая работа посвящена исследованию свойств фотосшиваемых халконсодержащих ПАИ.

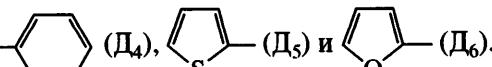
Чтобы оценить влияние структурного фактора на свойства ПАИ, халконовые группы вводили как в основную, так и боковую цепи полимера. С этой целью были синтезированы халконсодержащие диамины. *Мета*-положение группы NH₂ относительно

акцепторной карбонильной группы халкона положительно влияет на ее реакционную способность в поликонденсации и способствует улучшению растворимости образующихся полимеров.



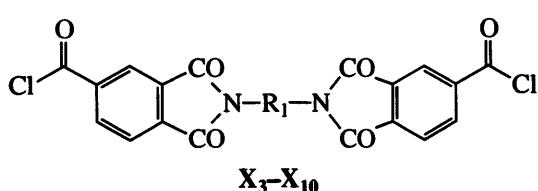
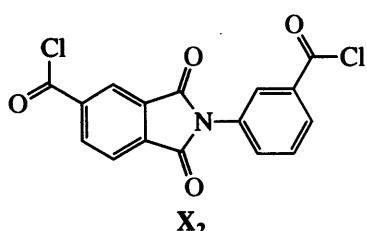
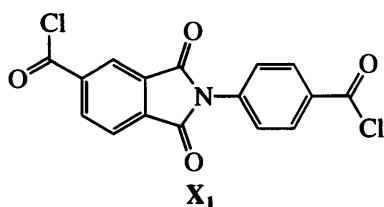
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (НШ-824.2003.3).

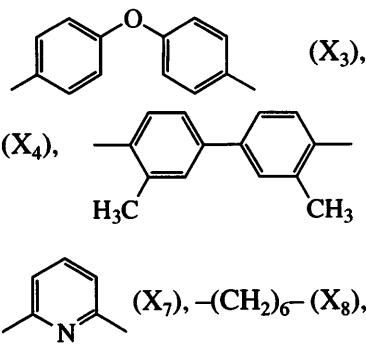
E-mail: kudryav@hq.macro.ru (Носова Галина Ивановна).

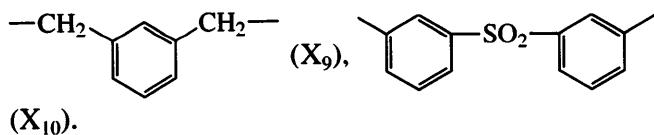
где $R =$ 

Использование диаминов D_1 и D_2 позволяет ввести халконовые группы в основную цепь полимера, а диаминов D_3-D_6 – в боковую. На основе диамина D_3 эластичные полимерные пленки были получены только при синтезе сополимеров.

Растворимость ПАИ в значительной степени определяется соотношением числа амидных (способных образовывать прочные водородные связи) и имидных групп в повторяющемся звене полимера, а также зависит от наличия в полимерной цепи элементов структурной симметрии и “шарнирных” атомов. С учетом этих соображений для получения ПАИ были специально синтезированы несимметричные (X_1 , X_2) и симметричные (X_3-X_{10}) имидохлорангидриды:



Здесь $R_1 =$ 



ПАИ на основе диаминов D_1 и D_3-D_6 и всех указанных выше дихлорангидридов растворимы в N-метилпирролидоне (МП), в то время как ПАИ на основе бисхалкона D_2 и симметричных дихлорангидридов, за исключением X_5 и X_8 , – нерастворимы. В случае несимметричных дихлорангидридов X_1 и X_2 удалось получить лишь метастабильные растворы ПАИ, в которых при хранении наблюдалось гелеобразование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МП, ДМАА, ДМФА сушили над CaH_2 и перегоняли в вакууме. Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе “Bruker AC-200”(200 МГц) в DMCO-d_6 относительно сигнала растворителя.

Диамин 1,3-бис-(3-аминофенил)-2-пропен-1-он (D_1)

Соединение получали щелочной конденсацией 3-нитроацетофенона с 3-нитробензальдегидом и последующим восстановлением динитросоединения по методике [17]; его характеристики совпадали с приведенными в работе [17].

1,4-Бис-[3-окса-3-(3-аминофенил)-1-пропенил]бензол (D_2)

Его синтезировали по методу [18] из 3-аминоацетофенона и терефталевого альдегида в уксусной кислоте в присутствии H_3PO_4 .

3,5-Диамино-*N*-[4-(3-оксо-3-фенил-1-пропенил)фенил]бензамид (D_4)

Динитросоединение получали из 3,5-динитробензоилхлорида и 4-аминохалкона, синтезированного по методике [19], в ДМАА ($c = 20$ мас. %) при -15°C . Через 20 мин температуру поднимали до комнатной и перемешивание продолжали в течение 2 ч; осадок отфильтровывали, промывали спиртом, водой и ацетоном; $T_{\text{пл}} = 286-288^\circ\text{C}$ (из ДМФА), выход 90%. Динитропроизводное по аналогии с работой [19] восстанавливали $\text{SnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в HCl при $80-90^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, осадок отфильтровывали, обрабатывали водным аммиаком (до pH суспензии 8–9), а затем отфильтрованный и

высущенный осадок экстрагировали горячим ацетоном. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе и выделяли диамин Δ_4 , который подвергали очистке обработкой аммиаком его солянокислой соли. Выход диамина Δ_4 равен 65%, $T_{пл} = 191\text{--}192^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\alpha} = 353$ (в ТГФ). ЯМР ^1H , δ, м.д.: 4.92, у.с (4Н, NH₂); 6.01, с (1Н ар); 6.31, д (2Н ар); 7.52–7.64, м (3Н ар); 7.72–7.76, д (2Н ар); 7.81–7.90, м (4Н ар и CH=CH); 8.10–8.13, д.д (2Н ар); 10.14, с (1Н, NHCO). Диамины Δ_3 , Δ_5 и Δ_6 получали аналогично диамину Δ_4 с использованием на первой стадии соответствующих аминоалконов, синтезированных по методу [19].

3,5-Диамино-N-[4-(3-(4-метилсульфанилфенил)акрилоил]фенил]бензамид (Δ_3)

$T_{пл} = 125\text{--}127^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\alpha} = 356$ (в ТГФ).

Найдено, %: С 68.76; Н 5.30; N 10.22; S 7.82.
Для C₂₃H₂₁N₃SO₂
вычислено, %: С 68.50; Н 5.25; N 10.43; S 7.96.

3,5-Диамино-N-[4-(3-тиофен-2-ил-3-оксопропенил)фенил]бензамид (Δ_5)

$T_{пл} = 174\text{--}175^{\circ}\text{C}$ (спирт : ацетон = 1 : 1). $\lambda_{\alpha} = 351$ (в ТГФ). ЯМР ^1H , δ, м.д.: 4.96, у.с (4Н, NH₂); 6.00, с (1Н ар); 6.30, д (2Н ар); 7.32, т (1Н ар); 7.68, д (1Н, CH=CH); 7.76, д (1Н CH=CH); 7.96, д (4Н ар); 8.05, д (1Н ар); 8.30, д (1Н ар); 10.10, с (1Н, NHCO).

3,5-Диамино-N-[4-(3-фуран-2-ил-3-оксопропенил)фенил]бензамид (Δ_6)

$T_{пл} = 204\text{--}205^{\circ}\text{C}$ (спирт : ацетон = 1 : 1). $\lambda_{\alpha} = 351$ (в ТГФ). ЯМР ^1H , δ, м.д.: 4.88, у.с (4Н, NH₂); 6.02, с (1Н ар); 6.33, д (2Н ар); 6.71, д (1Н ар); 7.53, д (1Н, CH=CH); 7.60–7.80, м (4Н ар и CH=CH); 7.88, д (2Н ар); 7.95, д (1Н ар); 10.10 с (1Н, NHCO).

Имидодихлорангидриды

Аминобензойную кислоту или диамин растворяли в ДМФА и к раствору при 25°С добавляли эквивалентное количество тримеллитового ангидрида. Концентрация раствора составляла 20–25 мас. %. Реакцию проводили в течение 2–5 ч. Затем с целью имидизации в раствор добавляли смесь толуола и уксусной кислоты в объемном соотношении 5 : 1 ($c = 8\text{--}10$ мас. %) и в течение 5–

8 ч отгоняли с насадкой Дина–Старка выделявшуюся при циклизации воду. Растворы или осадки выливали в воду, отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили при 130°С. В случае необходимости кислоты перекристаллизовывали из ДМФА. Строение кислот было подтверждено спектрами ЯМР ^1H . Дихлорангидриды получали кипячением синтезированных кислот в хлористом тиониле (в качестве катализатора использовали ДМФА) в течение 25 ч, после чего осадки отфильтровывали, промывали сухим бензолом и сушили в вакууме при 50°С.

ПАИ синтезировали в соответствии с методикой [20]. Поликонденсацию диаминов $\Delta_1\text{--}\Delta_6$ с имидодихлорангидридами X₁–X₁₀ проводили в МП при –5–0°С в течение 30 мин, затем температуру доводили до 25°С и после перемешивания (через 3–4 ч) в качестве акцептора HCl добавляли окись пропилена.

Пленки для физических исследований отливали из реакционных растворов ПАИ (или из растворов в МП, приготовленных из осажденных в воду образцов ПАИ) на стеклянные подложки с последующей ступенчатой сушкой при 50–150°С. Перед определением диэлектрических свойств пленки дополнительно сушили в вакууме при 200–250°С. Толщина пленок составляла 30–40 мкм.

Механические испытания пленок проводили на универсальной установке УТС-10 (фирма “UTStestsysteme”, Германия) в режиме одноосного растяжения. В процессе испытаний измеряли модуль упругости E , прочность σ_p и деформацию при разрыве ε_p (таблица). Температуру стеклования T_c (таблица) определяли термомеханическим методом с помощью установки УМИВ-3 (“Точприбор”, Иваново). Скорость нагревания образца при испытаниях составляла 5 град/мин, а растягивающая нагрузка 0.5 МПа. Значения диэлектрической постоянной ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ измеряли при помощи лабораторной установки на частоте 1 МГц [21].

Электронные спектры поглощения пленок полимеров на кварцевой подложке записывали на спектрофотометре “Specord M-40”, а ИК-спектры – на приборе “Specord M-80” (на просвет).

Физико-механические характеристики ПАИ и СПАИ

Полимер	Диамин	Дихлорангидрид	E , ГПа	σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °C
I	Д ₁	X ₁	4.11	115	34	123
II	Д ₄	X ₁	4.43	120	15	293
СПАИ-I	Д ₁ : Д ₂ (70 : 30)	X ₁	3.48	100	44	140
СПАИ-II	Д ₂ : Д ₄ (70 : 30)	X ₁	4.05	119	15	175
III	Д ₁	X ₃	2.86	95	30	157
IV	Д ₁	X ₅	3.62	106	28	165
V	Д ₁	X ₆	3.31	100	22	190
VI	Д ₁	X ₇	3.02	95	39	175
VII	Д ₁	X ₈	2.67	70	35	95
VIII	Д ₂	X ₅	3.64	100	7	147
IX	Д ₂	X ₁	—	—	—	—
X	Д ₄	X ₃	3.57	110	27	275
XI	Д ₄	X ₄	3.14	93	25	295
XII	Д ₄	X ₅	4.98	149	39	315
XIII	Д ₄	X ₆	4.42	136	14	308
XIV	Д ₄	X ₇	3.09	110	25	298
XV	Д ₅	X ₁	2.85	101	26	314
XVI	Д ₅	X ₄	3.45	120	17	300
XVII	Д ₅	X ₅	4.36	122	18	303
XVIII	Д ₅	X ₈	2.91	76	2	170
XIX	Д ₆	X ₁	3.12	117	21	310
XX	Д ₆	X ₄	3.56	100	40	265
XXI	Д ₆	X ₅	3.95	112	15	315
XXII	Д ₆	X ₈	2.85	80	5	208

Для дилатометрических измерений использовали лабораторный линейный дилатометр. Исследовали температурную зависимость податливости P при растягивающем напряжении $\sigma_0 = 0.3$ МПа (на начальное сечение образца) и скорости нагревания 1–1.5 град/мин. За температуру размягчения принимали температуру, соответствующую величине $P = 6 \times 10^{-7}$ м²/Н [15]. Пленки толщиной 20 мкм облучали Нg-лампой высокого давления ДРШ-350 ($\lambda > 360$ нм) в течение 5 ч с каждой стороны.

Калориметрические измерения проводили на микрокалориметре ДСМ-2М при скорости сканирования 16 град/мин. Рентгенограммы регистри-

ровали с помощью дифрактометра ДРОН, использовали Си K_{α} -излучение, монохроматизированное Ni.

ТГА полимеров выполнили на дериватографе в самогенерируемой атмосфере при скорости нагревания 5 град/мин.

Пленки для определения характеристических (сенситометрических) кривых получали на кварцевых подложках центрифугированием растворов полимеров. После сушки при 50–70°C толщина пленок составляла 1–2 мкм. Время экспонирования образцов полным светом лампы ДРШ-250 при использовании секторного диска Хертера-Дриффилда составляло 8 или 16 мин. После про-

явления пленки получали несколько полей с различным временем экспонирования. В качестве проявителя использовали смесь ДМАА и изопропилового спирта в соотношении 4 : 1. Толщину сшитого слоя пленки d измеряли на микроскопе МИИ-4. С учетом того, что при постоянном световом потоке экспозиция H пропорциональна времени экспонирования, по методике [22] определяли параметры фоточувствительности $S_{\text{пор}}$ и $S_{d=0.5}$ ($S = 1/H$), соответствующие началу задубливания и полумикронному задубливанию полимерного слоя.

При оценке нелинейного оптического отклика второго и третьего порядка был использован импульсный лазер на гранате с неодимом (YAG : Nd³⁺) и методика сравнения с эталоном – пластиной плавленого кварца [23]. Длина волны излучения составляла 1.064 мкм, длительность импульса 15 нс. Пленки толщиной 1.5–2 мкм на покровных стеклах подвергали поляризации в поле коронного разряда (напряжение 6 кВ).

Характеристики фотопроводимости пленок ПАИ, приготовленных на стеклянных подложках с проводящим слоем ITO, оценивали согласно методике [24]. В ходе измерений определяли собственную светочувствительность полимеров $S_{0.1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее проведенное методом ЯМР исследование прямого фотолиза халконсодержащих модельных соединений и полимеров показало, что в растворах с высоким выходом протекает преимущественно реакция *транс*-*цис*-изомеризации винильной связи в бензальцепеноновых фрагментах, а в случае бисхалконовых структур – только олигомеризация с низким выходом [4, 5]. В пленках халконсодержащих фталамидокислот имело место раскрытие двойных связей с образованием бутановых циклов и не наблюдалось реакции изомеризации, причем наиболее эффективное сшивание было характерно для полиамидокислот, полученных на основе бисхалкона Δ_2 . Изучение сенсибилизированного фотолиза этих соединений показало также значительное усиление фотосшивания преимущественно в случае структур, содержащих фрагменты бисхалкона Δ_2 [3–5].

Эти результаты позволили нам предположить, что введение в основную цепь ПАИ бисхалкона Δ_2 приведет к образованию наиболее фоточувствительных полимеров. Оказалось, что хорошо растворимые полимеры на основе бисхалкона Δ_2 могут быть получены только в виде сополиамидоимидов (СПАИ). Оптимальные составы СПАИ на основе дихлорангидрида X_1 соответствовали смеси диаминов, взятых в следующих мольных соотношениях: $\Delta_1 : \Delta_2 = (90 : 10)–(70 : 30)$ и $\Delta_2 : \Delta_4 = (90 : 10)–(10 : 90)$. Из полученных СПАИ наибольшей стабильностью отличаются растворы полимеров, соответствующих соотношениям $\Delta_2 : (\Delta_3–\Delta_6) = (30 : 70)–(70 : 30)$.

Из таблицы видно, что все халконсодержащие ПАИ и СПАИ образуют достаточно прочные и эластичные пленки. Деформация до разрушения ε_p для всех образцов находится на уровне 15–30%. Этот важный факт указывает на то, что выбранная схема синтеза позволила получить достаточно высокомолекулярные полимеры.

Пленки всех исследованных ПАИ и СПАИ демонстрируют один и тот же характер деформационного поведения: растяжение образцов происходит по механизму образования шейки. Пленки некоторых из полимеров (таблица, ПАИ-VIII и ПАИ-XXII) разрушаются при переходе в шейку, остальные – в ходе распространения шейки по рабочей части деформируемого образца. Наблюдаемый характер процесса деформирования свидетельствует о заметной гетерогенности структуры пленок полимеров [25], что согласуется с результатами их структурных исследований.

При сопоставлении свойств ПАИ с халконовыми группами, находящимися в основной и боковой цепи, видно (таблица), что изменение местоположения такой группы существенно влияет на величину температуры стеклования полимера. Для ПАИ с халконовыми группами в боковой цепи характерно повышение T_c на 100°C и более по сравнению с ПАИ, содержащим данные фрагменты в основной цепи. Это указывает на межцепное и внутрицепное взаимодействие халконовых групп в полимерах. Известно, что в сополимерах уменьшается уровень межцепных контактов, в результате чего в случае СПАИ-II наблюдается значительное понижение T_c по сравнению с ПАИ-II. К этому же выводу приводит сравнение

величин модуля упругости рассматриваемых пленок (таблица). Действительно, для неориентированных полимерных пленок величина модуля упругости отражает прежде всего состояние системы межмолекулярных взаимодействий в материале. Соответственно, модули упругости СПАИ-I и СПАИ-II заметно ниже, чем модули в случае ПАИ-I и ПАИ-II.

Из рентгеноструктурного анализа следует, что в большинстве случаев синтезированные ПАИ аморфны, и только при наличии симметричных звеньев в цепи возникает мезоморфная упорядоченность полимера. На рис. 1 приведены дифрактограммы, полученные для исходного (кривая 1) и ориентированного образцов ПАИ-VIII (трехкратная вытяжка при 250°C – кривые 2, 3). Видно, что меридиональная область рассеяния характеризуется двумя довольно слабыми рефлексами (кривая 2), позволяющими оценить период идентичности вдоль полимерной цепи как $41 \pm 0.5 \text{ \AA}$. Рефлекс 002 наблюдается в области $2\theta = 4^{\circ}23'$ ($d = 20.2 \text{ \AA}$) и $2\theta = 17-17.5^{\circ}$ (отражение 008 $d = 5.16 \text{ \AA}$). Экваториальная область отражения образца свидетельствует об азимутальной неупорядоченности фрагментов цепи даже в тех доменах, где цепи подстроились к созданию ближайшего порядка. На большую упорядоченность ПАИ, содержащих фрагменты *o*-толуидина (X_5), указывают и их повышенные значения модуля упругости. В ПАИ по сравнению с полиимидами значительно менее резко выражены изменения агрегатного состояния, что является результатом конкуренции механизмов реализации водородных связей и требований послойной упаковки имидных циклов, что ведет к нарушению корреляции между слоями, а это в свою очередь приводит к более высокой растворимости ПАИ.

Исследование структурных превращений исходных и облученных пленок полимеров, содержащих халконовые группы в основной (ПАИ-I, ПАИ-IX и СПАИ-I) и боковой цепях (ПАИ-II, СПАИ-III²), проводили методом линейной дилатометрии и ДСК. Было установлено [15], что в исходном состоянии пленки ПАИ-I и ПАИ-IX имеют мезоморфную структуру доменного типа, которая сохраняется при нагревании до 300°C . При

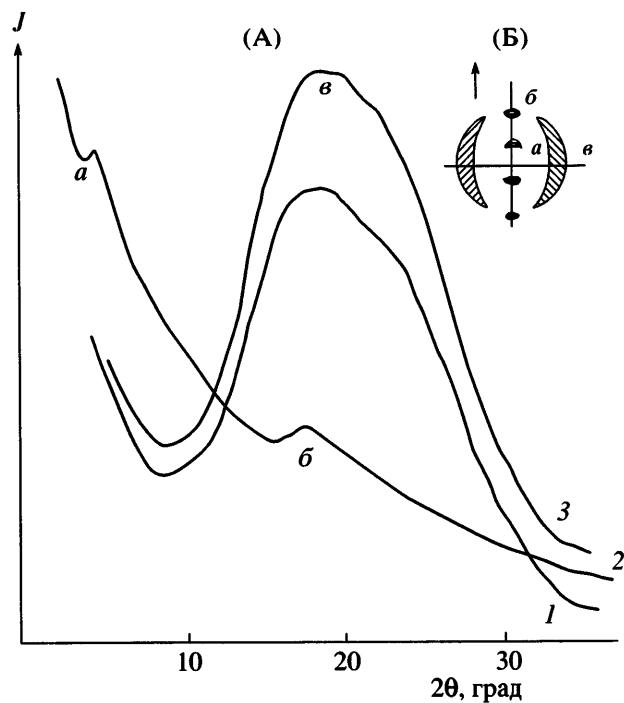


Рис. 1. Угловые дифрактограммы пленки ПАИ-VIII для неориентированного (1) и ориентированного (2, 3) образцов: 2 – меридиональные и 3 – экваториальные кривые рассеяния (А), а также схема расположения рефлексов *a*, *b*, *c* (см. кривые рассеяния) на рентгенограмме ориентированного образца (стрелкой показана ось вытяжки) (Б).

этом для обоих ПАИ наблюдается самоориентация, наиболее сильно выраженная в случае ПАИ-I. У облученных образцов самоориентация отсутствует. Нагревание исходных пленок в интервале $300-420^{\circ}\text{C}$ сопровождалось экзо-эффектом в 100 кДж/кг , связанным с раскрытием двойных связей. В случае облученных образцов регистрировались значительно меньшие величины экзо-эффекта [15].

На рис. 2 приведены результаты дилатометрических измерений исходных и облученных образцов ПАИ и СПАИ. Размягчение ПАИ-I, ПАИ-IX и СПАИ-I происходит в интервале $150-230^{\circ}\text{C}$. После облучения пленок характер кривой изменяется, и область размягчения сдвигается в область $200-350^{\circ}\text{C}$ (кривые 1, 1', 2, 2' и 4, 4'). Изменения характера кривых податливости обусловлены возникновением сетки межмолекулярных связей, возникающих при облучении, однако сетка достаточно редкая и поэтому обнаруживается рез-

² СПАИ-III получен из смеси $\text{D}_2 : \text{D}_4$ (мольное соотношение 30 : 70) и X_1 .

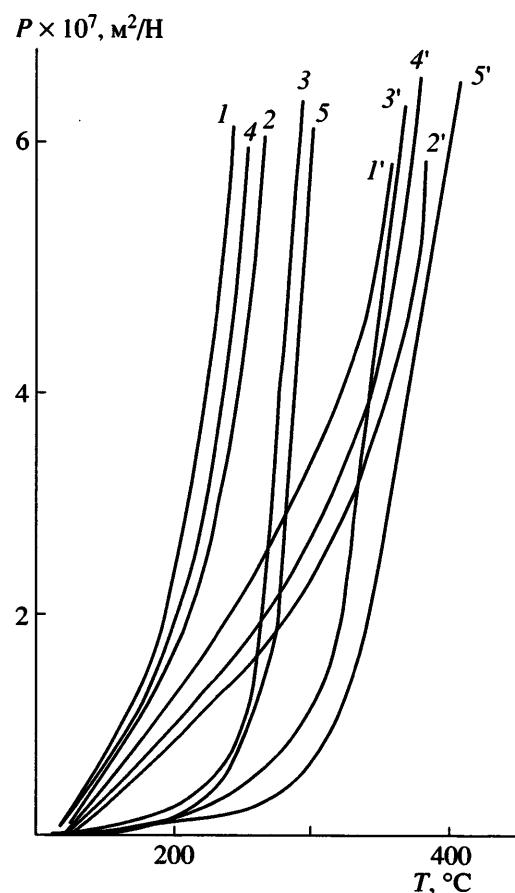


Рис. 2. Температурная зависимость податливости ПАИ и СПАИ необлученных (1–5) и облученных (1'–5') образцов ПАИ-I (1, 1'), ПАИ-IX (2, 2'), ПАИ-II (3, 3'), СПАИ-I (4, 4'), СПАИ-III (5, 5'). ($\Delta_2 : \Delta_4 = 30 : 70$; X_1).

кое увеличение деформируемости в области 350–360°C на высокотемпературной ветви кривой.

Введение халконовых групп в боковые полимерные цепи привело к образованию аморфных полимеров (например, ПАИ-II и СПАИ-III). На кривых податливости резко выражено размягчение, причем с более высокими значениями $T_{\text{размягч}} = 260$ и 270°C (рис. 2, кривые 3, 5). У облученных образцов наблюдается значительное подавление высокоэластических свойств. Так, образец ПАИ-II, прогретый до 300°C , был вытянут на 26%, а в случае облученного образца достигнуть той же степени вытяжки оказалось возможным только при 380°C . Для облученных образцов характерно смещение высокотемпературной ветви термомеханической кривой на 80–100°C (кривые 3', 5'), при этом понижается податливость, т.е. повышается жесткость поли-

мера. Таким образом, при введении халконовой группы в боковую цепь полимеров, несмотря на их аморфную структуру, жесткость образцов возрастает, что выражается в повышении температуры размягчения. При температурах выше 350–360°C вплоть до 400°C происходят глубокие структурные превращения, сопровождающиеся необратимой усадкой линейных размеров, причем образуется стабильная структура; об этом свидетельствует воспроизводимость дилатометрических кривых в циклах нагревание–охлаждение. Кроме того, возникающая структура является термостойкой, что подтверждают данные ТГА.

Синтезированные ПАИ, прогретые до 250°C , характеризуются температурой потери 5% массы $\tau_5 = 370$ – 380°C . После прогревания при 300°C этот индекс повышается до 410 – 430°C . Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что термосшивание халконсодержащих ПАИ протекает при температурах выше 300°C (понижение интенсивности полосы поглощения 980 cm^{-1}), причем в вакууме и инертной среде реакция термосшивания протекает медленнее, и степень конверсии двойных связей в ~2 раза ниже, чем при нагревании на воздухе.

Таким образом, синтезированные халконсодержащие ПАИ обладают высокой термостойкостью, сочетающейся с высоким уровнем механических свойств, при этом облучение способствует повышению теплостойкости полимеров при сохранении эластичности пленок.

Важными характеристиками полимеров, используемых в межслойной изоляции, являются их диэлектрические свойства. Величины диэлектрических параметров ϵ , $\text{tg}\delta$ синтезированных ПАИ-I, ПАИ-II, ПАИ-VIII, СПАИ-I и СПАИ-II, соответственно равные 3.5 (0.9), 3.9 (4.0), 3.3 (0.5), 3.8 (4.0), 4.1 (5.0), свидетельствуют о возможности использования синтезированных полимеров в микроэлектронике.

Изучение реакции раскрытия двойных связей при облучении УФ-светом ($\lambda > 350$ нм) тонких пленок ПАИ было проведено методами ИК- и УФ-спектроскопии. При экспонировании полимеров происходит понижение поглощения, характерного для халконового хромофора, в области 306 нм (ПАИ-I), 360 нм (ПАИ-IX) (рис. 3а),

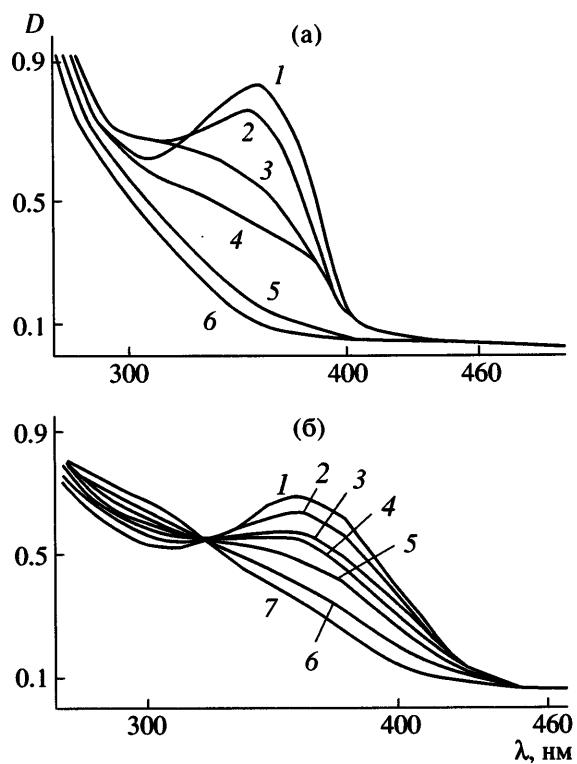


Рис. 3. Изменение длинноволновых полос поглощения пленок ПАИ-IX (а) и ПАИ-XVIII (б) при облучении светом ($\lambda > 360$ нм) через разные промежутки времени..а: 0 (1), 2 (2), 10 (3), 20 (4), 70 (5) и 120 мин (6); б: 0 (1), 1 (2), 3 (3), 10 (4), 20 (5), 40 (6) и 60 мин (7).

360 нм (ПАИ-XVIII) (рис. 3б). Во всех случаях, кроме ПАИ-XVIII, на спектральных кривых отсутствовали изобестические точки, что указывает на образование не одного, а нескольких продуктов фотолиза. Скорость раскрытия двойных связей для полимеров, содержащих бисхалкон в основной и халконовый фрагмент в боковой цепи полимера, выше, чем в случае ПАИ, содержащих халконовую группу только в основной цепи. В ИК-спектрах облученных пленок ПАИ происходило уменьшение поглощения в области 980 и 1330 cm^{-1} ($-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$), 1670 cm^{-1} (CO халконовой группы) и 1600 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$), что свидетельствует о раскрытии двойных связей. В результате реакции [2 + 2] циклосоединения происходит сшивание полимерных цепей по двойным связям, вследствие чего полимеры теряют растворимость в амидных растворителях. По данным электронных спектров, конверсия винильной связи в тонких пленках достигает 100%, но, по данным ИК-спектров, при увеличении толщи-

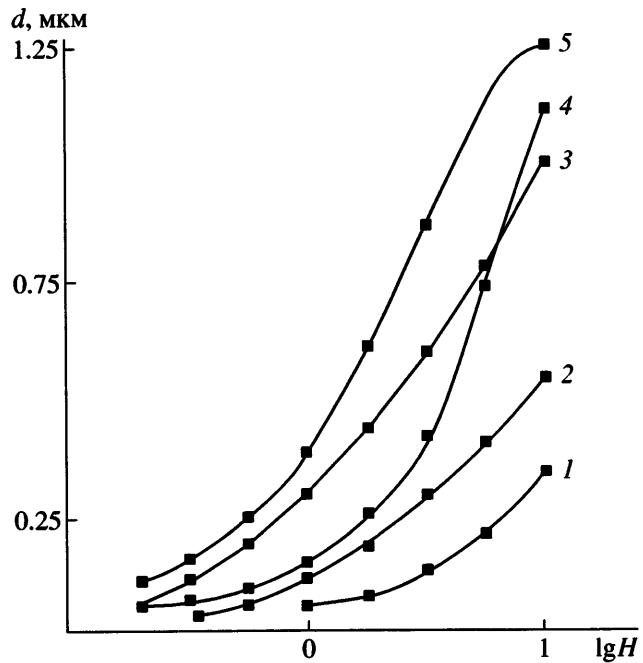


Рис. 4. Характеристические кривые фотосшивания ПАИ-I (1), ПАИ-II (2), ПАИ-XIX (3), СПАИ-II (4) и СПАИ-III (5).

ны пленок до 5–10 мкм реакция останавливается, а в слое толщиной 20 мкм образуется редкосшитый полимер.

Светочувствительность пленок (1–2 мкм) халконсодержащих ПАИ была оценена сенситометрическим методом (рис. 4) [26]. Полимеры обладают хорошими пленкообразующими свойствами при нанесении их на различные подложки: кварц, стекло, монокристаллический кремний. Введение в ПАИ халконовых групп позволяет осуществлять задублиивание (сшивание) полимерного слоя при облучении ($\lambda > 350$ нм). Характеристики светочувствительности у ПАИ с халконовой группой в боковой цепи (особенно в случае использования гетерилхалконов) выше, чем у ПАИ с халконовой группой в основной цепи. Вместе с тем, эффективность сшивания полимерных цепей возрастает при введении в ПАИ-II фрагментов диаммина бисхалкона (D_2). В этом случае наблюдается максимальная светочувствительность ($S_{\text{пор}} = 5.5$, $S_d = 0.25–0.5$, $S_{d=1} = 2.0–4.0\text{ см}^2/\text{Дж}$) с одновременным улучшением контрастности. Изображение, полученное при использовании СПАИ, характеризуется четким рельефом, высокой сплошностью. Повышение качества пленки обес-

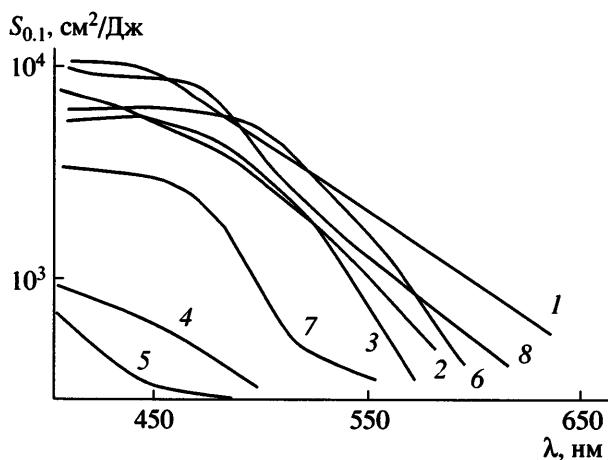


Рис. 5. Спектры собственной светочувствительности $S_{0.1}$ ПАИ, СПАИ и сополиимидоэфира на основе дихлорангидридов X_4 (1–6), X_{10} (7), X_8 (8). Диамины: 1 – D_5 , 2 – D_3 , 3 – D_6 , 4 – D_1 , 5 – D_7 , 6 – $D_2 : D_5$ (30 : 70), 7 – D_2 , 8 – сополиимидоэфир.

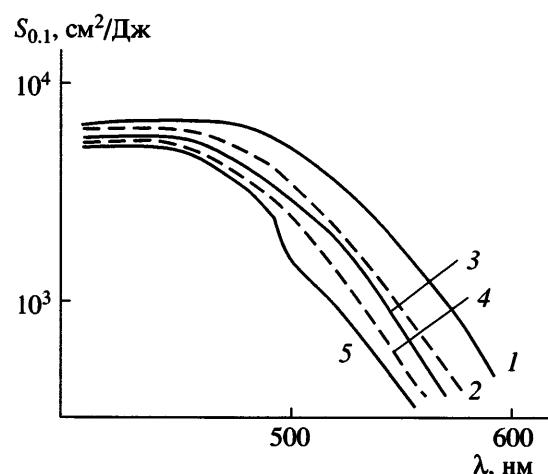


Рис. 6. Спектры собственной светочувствительности $S_{0.1}$ ПАИ на основе диамина D_6 и дихлорангидридов X_{10} (1), X_5 (2), X_4 (3), X_9 (4) и X_8 (5).

печивается низкой вымываемостью полимера при проявлении растворителем. Отметим, что в результате переосаждения полимеров их светочувствительность улучшается.

Таким образом, оптимальными (с точки зрения сшивания) структурами являются СПАИ, содержащие фрагменты бисхалкона в основной и халкона или гетерилхалкона в боковой цепи полимера. Эти СПАИ могут служить основой для получения негативного фоторезиста.

Низкомолекулярные аминохалконы и их бензамидные производные в кристаллическом состоянии обладают нелинейными оптическими свойствами [6–8]. Фрагменты халкона в полимерных цепях соответствуют требованиям к нелинейно-оптическим структурам – имеют несимметричное строение и содержат донорные и акцепторные группы. Представляло интерес изучить нелинейный оптический отклик третьего порядка полученных термостойких полимеров, оценка которого не требует предварительной ориентации хромофорных групп. Величины нелинейной оптической восприимчивости $\chi^{(3)}$ для полимерных пленок ПАИ и СПАИ составили $(3.7 \pm 2.1) \times 10^{-13}$ СГСЭ. Строение мономерного звена мало влияет на нелинейную оптическую активность халконсодержащих полимеров. С целью усиления донорных свойств бензальцетофенонового фрагмента был синтезирован диол $(HOCH_2CH_2)_2N-C_6H_4-$

$CH=CH-C(O)-C_6H_4Br$, и на его основе, а также на основе диамина 3,3'-(4-аминофенокси)бензола (мольное соотношение 30 : 70) и хлорангидрида X_8 был получен сополиимидоэфир [5]. Отличительная особенность этого халконсодержащего полимера заключается в том, что он как в пленках, так и в растворе практически не сшивается и не изомеризуется при воздействии УФ-света. Данный полимер, как и все ПАИ на основе дихлорангидрида X_8 , содержащего гексаметиленовый фрагмент, имеет невысокую T_c ($130^\circ C$), что позволило провести поляризацию (ориентацию) хромофорных групп в коронном разряде при $105^\circ C$. В результате было обнаружено, что полимер обладает нелинейной восприимчивостью второго порядка с величиной нелинейного оптического коэффициента $\chi^{(2)} = 2 \text{ пм/В}$.

В ряде случаев использование полимерных материалов в оптоэлектронике предполагает наличие у них свойств фотопроводимости. Известно, что в полиимидах фотопроводимость обусловлена способностью последних к образованию комплексов с переносом зарядов. Наши исследования показали, что при переходе от полиимидов к ПАИ наблюдается значительное понижение величин интегральной светочувствительности ($S_{0.1}$) [24], характеризующей фотопроводимость полимеров. На основании данных по интегральной светочувствительности (рис. 5 и 6) ПАИ можно

расположить в следующие ряды. При неизменной имидохлорангидридной компоненте фотопроводимость возрастает с введением гетероатомов в халконовую структуру и увеличивается в ряду диаминов $D_3-D_1-D_2-D_6-D_4-D_5$ (рис. 5). При неизменной диаминной компоненте (D_6) фотопроводимость повышается в ряду имидохлорангидридов: $X_8, X_4, X_5, X_6, X_{10}$ (рис. 6). Наличие дифенилметановой и гексаметиленовых групп в кислотной компоненте ведет к понижению светочувствительности в 2–3 раза. Синтезированные халконсодержащие ПАИ являются фотопроводящими в области 400–500 нм, но собственная светочувствительность их невысока: ($S_{0.1} = (2 \times 10^{-4})-(7 \times 10^{-3})$ лкс $^{-1}$), хотя и значительно превосходит по величине $S_{0.1}$ полимер сравнения на основе 4,4'-аминофенилтио(дифенилоксида) D_7 и дихлорангидрида X_4 (рис. 5, кривая 5).

Таким образом, введение халконовых групп в ПАИ позволяет широко варьировать их фотофизические свойства.

Авторы выражают благодарность А.Э. Бурсиан за определение нелинейных оптических свойств полимеров и Ю.Г. Баклагиной за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носова Г.И., Ртищев Н.И., Соловская Н.А., Добродумов А.В., Лукьяшина В.А., Кудрявцев В.В. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 4. С. 661.
2. Ртищев Н.И., Носова Г.И., Соловская Н.А., Добродумов А.В., Лукьяшина В.А., Нестеров В.В., Кудрявцев В.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 12. С. 2021.
3. Кудрявцев В.В., Ртищев Н.И., Носова Г.И., Соловская Н.А., Лукьяшина В.А., Добродумов А.В. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 8. С. 1358.
4. Ртищев Н.И., Носова Г.И., Соловская Н.А., Лукьяшина В.А., Галактионова Е.Ф., Кудрявцев В.В. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 8. С. 1345.
5. Носова Г.И., Ртищев Н.И., Соловская Н.А., Лукьяшина В.А., Галактионова Е.Ф., Ромашкова К.А., Смирнов Н.Н., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С.723.
6. Uchida T., Kozawa K., Kimura Y., Goto Y. // Synth. Met. 1995. V. 71. P. 1705.
7. Goto Y., Hagashi A., Nakayama M., Watanabe T., Miyata S., Honda K., Goto M. // Chem. Soc. Jpn. 1990. № 9. P. 968.
8. Агринская Н.В., Кудрявцев В.В., Лукошин В.А., Носова Г.И., Соловская Н.А., Якиманский А.В. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 11. С. 2884.
9. Rehab A., Salahuddin N. // Polymer. 1999. V. 40. № 9. P. 2197.
10. Rehab A. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 12. P. 1845.
11. Saita S., Nishikubo T. // Kubunshi Ronbunshu. 1987. V. 44. № 10. P. 737.
12. Choi D.H., Cha Y.K. // Polym. Bull. 2002. V. 48. P. 373.
13. Choi D.H., Park J.H., Lee J.H., Lee S.D. // Thin Solid Films. 2000. № 360. P. 213.
14. Tao X.T., Watanabe T., Komo K., Deguchi T., Nakayama M., Miyata S. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1326.
15. Сидорович А.В., Баклагина Ю.Г., Лукасов С.В., Лаврентьев В.К., Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Лукьяшина В.А. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 9. С. 1500.
16. Сидорович А.В., Носова Г.И., Соловская Н.А., Кудрявцев В.В., Баклагина Ю.Г., Лаврентьев В.К., Сергеева Л.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 33. № 4. С. 35.
17. Кудрявцев В.В., Носова Г.И., Соловская Н.А., Добродумов А.В., Ртищев Н.И., Фролов А.Н. // Журн. орган. химии. 1995. Т. 31. № 4. С. 558.
18. Пат. 62-12749 Япония // РЖХим. 1988. 8Н 3365П.
19. Davey W., Gwilt J.R. // J. Chem. Soc. 1957. № 3. P. 1008.
20. Гусинская В.А., Котон М.М., Батракова В.А., Ромашкова К.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
21. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа, 1986.
22. Скороходов С.С., Боголюбова С.С., Климова Н.Б., Рудая Л.И., Юрре Т.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 2. С. 268.

23. Лебедева Г.К., Лореян Н.Л., Иванова В.Н., Ромашкова К.А., Лукошин В.А., Кудрявцев В.В. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 2. С. 379.
24. Носова Г.И., Александрова Е.Л., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Гофман И.В., Лукьяшина В.А., Жукова Е.Ф., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1584.
25. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
26. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. М.: Радио и связь, 1991.

Light-Sensitive Chalcone-Containing Poly(amido imides)

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

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: kudryav@hq.macro.ru*

Abstract—Soluble poly(amido imides) and copoly(amido imides) containing main- and side-chain chromophore chalcone groups have been synthesized. Thermo- and photocrosslinking of polymer chains in films under UV irradiation have been studied. The mechanical properties, dielectric behavior, and photosensitivity and photoconductivity characteristics of the polymers have been investigated.