

УДК 541.64:547.538.141

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЦИКЛОПРОПИЛСТИРОЛОВ

© 2007 г. К. Г. Гулиев, Г. З. Пономарёва, А. М. Гулиев

Институт полимерных материалов  
Национальной академии наук Азербайджана  
AZ 5004 Сумгайит, ул. С. Вургуна, 124

Поступила в редакцию 07.08.2006 г.  
Принята в печать 27.03.2007 г.

Синтезированы новые эпоксисодержащие циклопропилстиролы и исследована их сополимеризация со стиролом в растворе в бензole в присутствии ДАК. Константы сополимеризации указанных соединений ( $r_1$ ) со стиролом ( $r_2$ ) лежат в пределах  $r_1 = 1.15\text{--}1.18$ ,  $r_2 = 0.55\text{--}0.58$ , а значения параметров  $Q_1 = 2.86\text{--}3.07$ ,  $e_1 = 1.43\text{--}1.45$ . Определены фоточувствительность и некоторые физико-механические свойства синтезированных сополимеров.

Известно, что высокомолекулярные соединения, содержащие в своем составе функциональные группы  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $>\text{C}=\text{C}<$ ,  $>\text{C}-\text{C}<$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  и т.д., используют в фотолитографических процессах в качестве фоторезистов [1, 2].

Функциональнозамещенные циклопропаны привлекают большое внимание исследователей своими специфическими свойствами (бактерицидной активностью и фоточувствительностью) [3, 4]. Это делает перспективным исследования в области синтеза производных циклопропана с целью поиска новых фоторезистов с высокой чувствительностью к действию света.

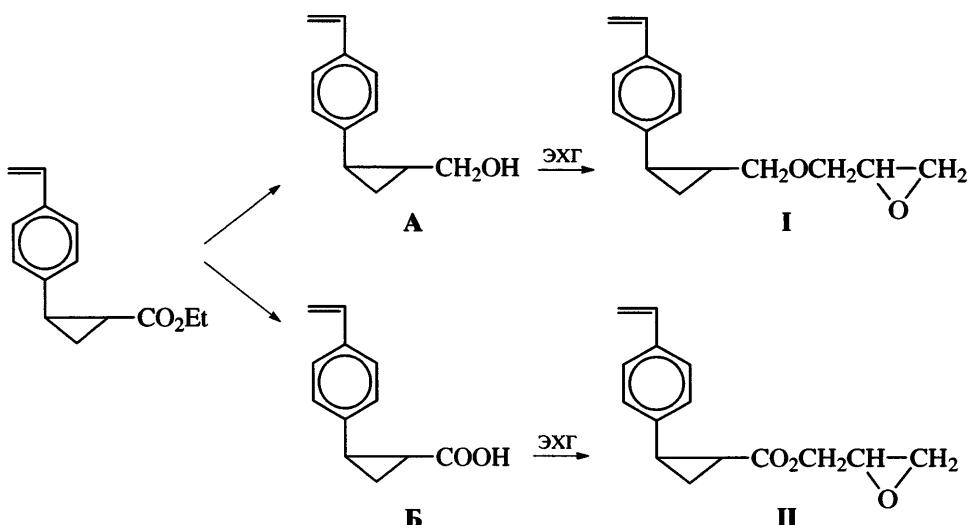
Основной проблемой при создании светочувствительных полимеров и полимерных композиций является получение материалов, обладающих достаточно высокой степенью светочувствительности в сочетании с высокой разрешающей способностью, стойкостью к агрессивным средам, хорошей адгезией, термостойкостью и т.д. Несмотря на накопленный к настоящему времени довольно большой экспериментальный материал по созданию светочувствительных полимеров, поиск новых более эффективных светочувствительных материалов остается актуальным. На светочувствительности полимеров оказывается строение их цепи и присутствие различных функциональных групп.

E-mail: ipoma@science.az (Гулиев Казым Гафар оглу).

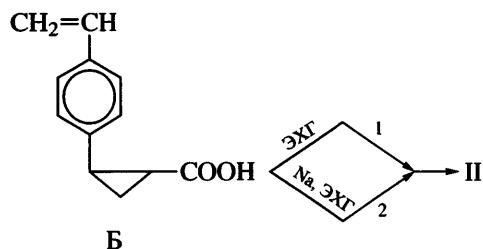
Настоящая работа предпринята с целью синтеза новых мономеров – производных циклопропана и полимеров на их основе, в макромолекуле которых имеются либо два трехчленных кольца (циклопропановое и эпоксидное), либо два последних в сочетании с карбонильной группой, находящихся в боковой цепи. Эти группы, будучи светочувствительными, должны придавать полимерам высокую фоточувствительность и другие технологические свойства, необходимые для использования их в качестве светочувствительной основы при создании фоторезистных материалов.

Задача настоящей работы – синтез и изучение реакционной способности указанных мономеров и полимеризация их со стиролом, а также исследование влияния заместителей на фоточувствительность образующихся полимеров.

Синтез мономеров 2-(*n*-винилфенил)цикло-пропилметил-2',3'-эпоксипропилового эфира (I) и 2',3'-эпоксипропил-2-(*n*-винилфенил)цикло-пропилкарбоксилата (II) осуществляли реакцией эпихлоргидрина (ЭХГ) с 2-(*n*-винилфенил)цикло-пропилметанолом (A) или 2-(*n*-винилфенил)цикло-пропанкарбоновой кислотой (Б); соединения A и B получали из этилового эфира 2-(*n*-винилфенил)цикло-пропанкарбоновой кислоты [5]:



Синтез мономера II осуществляли двумя путями: взаимодействием соединения Б с ЭХГ и реакцией натриевой соли соединения Б с ЭХГ:



Следует отметить, что наибольший выход мономера II достигается по второму пути.

В ИК-спектрах соединений I и II обнаружены характеристические частоты поглощения при 830–850, 990–1000, 1250, 1640–1645, 1035–1045 и 1105–1100  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащие эпоксидному кольцу, винильной группе, трехчленному углеродному циклу и простой эфирной связи соответственно. Кроме этих полос в ИК-спектре мономера II присутствует также полоса поглощения при 1720  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для карбонильной группы.

В спектрах ПМР мономеров I и II имеются сигналы, относящиеся к протонам бензольного ядра ( $\delta = 6.60$ –7.30 м.д.), циклопропанового кольца (0.65–1.66 м.д.) и винильной группы ( $\delta = 5.10$ –6.65 м.д.). Протоны эпоксидного кольца характеризуются сигналами – при 2.30–2.60 м.д.  $(-\text{CH}_2-)$  и при 2.96 м.д.  $(-\text{CH}-)$ .

Сополимеризацию мономеров I и II со стиролом проводили в различных соотношениях исходных мономеров и в растворе в бензole при 70°C в присутствии ДАК.

Сополимеры после очистки и высушивания представляли собой белые порошки, растворимые в ацетоне, в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в петролийном эфире и спиртах.

В ИК-спектрах сополимеров, как и в мономерах, обнаруживаются интенсивные полосы поглощения при 860, 916, 1250  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям эпоксидного кольца; поглощение при 1030–1040  $\text{cm}^{-1}$  характерно для скелетного колебания циклопропанового кольца. В спектре сополимера II со стиролом, как и в мономере II, обнаруживается полоса поглощения для карбонильной группы при 1720  $\text{cm}^{-1}$ .

В спектрах сополимеров также отчетливо проявляются полосы при 1110 и 1010  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для 1,4-дизамещенного бензольного цикла. В ИК-спектрах сополимеров отсутствуют полосы 995, 1640  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей C=C.

Полученные результаты показывают, что совместная полимеризация приводит к образованию сополимеров с эпоксидными и циклопропановыми группами:

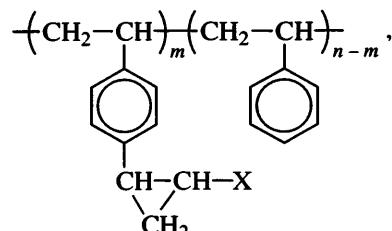


Таблица 1. Сополимеризация мономеров I и II ( $M_1$ ) со стиролом

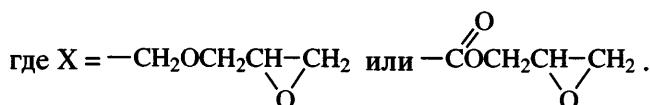
Сомономер $M_1$	$M_1^*$ , мол. %	$m_1^{**}$ , мол. %	Эпоксидное число, %	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$Q_1$	$e_1$
I	10.0	15.3	2.7	1.15	0.58	0.667	2.86	-1.436
	25.0	33.6	5.9					
	50.0	57.6	10.2					
	75.0	78.9	13.9					
	90.0	91.4	16.1					
II	10.0	16.0	3.0	1.18	0.55	0.649	3.07	-1.457
	25.0	34.5	6.4					
	50.0	58.4	10.9					
	75.0	79.3	14.8					
	90.0	91.6	17.1					

\* Содержание  $M_1$  в исходной смеси.\*\* Содержание звеньев  $M_1$  в сополимере.

Таблица 2. Некоторые свойства сополимеров стирола с мономерами I или II\*

Содержание звеньев I или II в сополимере, мол. %	Адгезионная прочность, МПа	Теплостойкость по Вика, °C	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная ударная вязкость, Н/см
0	1.2	103	39	1.7	156.8
16.0	3.8/4.1	108/105	—	1.8/1.9	—
34.4	4.9/5.5	—	40.6/42.0	—	180.3/200.1
58.4	7.0/7.6	115/110	—	—	—
79.3	9.1/9.4	120/112	47.5/50.8	2.0/2.1	221.5/231.3

\* Для сополимеров на основе I (числитель) и II (знаменатель).



Константы сополимеризации исследуемых мономеров находили при их конверсии не более 10% (табл. 1).

Как следует из табл. 1, значения констант сополимеризации мономеров I и II характеризуют большую их активность по сравнению со стиролом. Это, очевидно, связано с наличием сопряжения трехуглеродного цикла с заместителями, что согласуется с данными работ [6, 7].

Исходя из полученных значений  $r_1$  и  $r_2$ , рассчитаны значения параметров  $Q$  и  $e$ . Увеличение значения  $Q_1$  указывает на возросшее сопряжение в молекуле, что обусловливает высокую реакционную способность мономеров и более низкую реакционную способность их радикалов.

Разные значения полярного фактора  $e_1$  для мономеров I и II свидетельствуют о влиянии карбонильной группы в мономере II на электронное состояние всей молекулы. Этот факт согласуется с УФ-спектрами мономеров, для которых максимумы полосы поглощения различаются: 275 нм для соединения I и 293 нм для соединения II.

В табл. 2 приведены также некоторые физико-механические характеристики сополимеров для сравнения с полистиролом, полученным в идентичных условиях. Как видно, по мере повышения содержания звеньев мономеров I или II в сополимерах значительно увеличиваются их адгезионные свойства. Наряду с этим наблюдается понижение их хрупкости при сохранении основных механических характеристик.

Наличие в макромолекулах синтезированных сополимеров циклопропиловых и эпоксидных групп, а в случае сополимеров II еще и карбонильных групп, позволило создать на базе этих

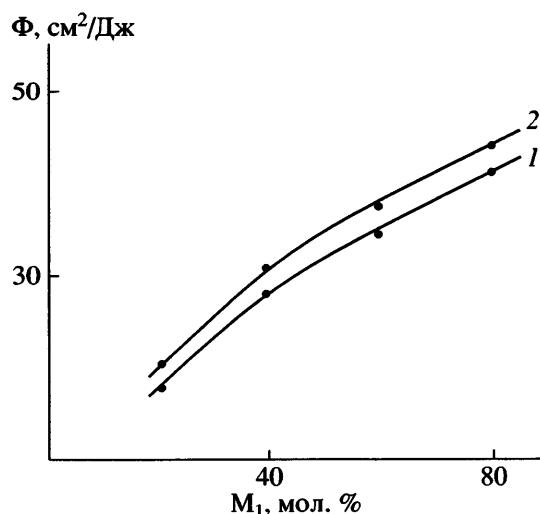


Рис. 1. Зависимость фоточувствительности  $\Phi$  сополимеров на основе мономеров I (1) и II (2) от их состава.

сополимеров материал с высокой светочувствительностью: под действием УФ-облучения они легко претерпевают структурирование, в результате чего пленка и покрытия на их основе становятся нерастворимыми. Мы установили, что синтезированные сополимеры, во-первых, проявляют достаточно высокую фоточувствительность, а, во-вторых, их фоточувствительность находится в прямой зависимости от содержания эпоксидодержащих циклопропилстиролов (рис. 1).

На основе данных ИК-спектров сополимеров до и после облучения мы установили, что процесс фотосшивки происходит за счет раскрытия трехчленных циклопропановой и эпоксидной групп.

Таким образом, наличие в структуре синтезированных сополимеров циклопропанового и эпоксидного колец, а также карбонильной группы обеспечивает этим сополимерам высокую фоточувствительность, создание твердого эластичного слоя с хорошей адгезией к подложкам и малой дефектностью пленок полимера.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### 2-(*n*-винилфенил)циклопропилметил-2',3'-эпоксипропиловый эфир (I)

В трехгорлую колбу помещали 17.4 г (0.1 моля) 2-(*n*-винилфенил)циклопропилметанола в 50 мл абсолютного серного эфира, 0.2 г гидрохинона и 8 г (0.2 моля) порошкообразного едкого

натрия; затем при интенсивном перемешивании добавляли 14 г (0.15 моля) эпихлоргидрина. Реакционную смесь перемешивали 4 ч, выпавший NaCl отфильтровывали. После этого сначала отгоняли серный эфир, а затем остаток перегоняли. Выделенный продукт имел  $T_{\text{кип}} = 150-153^{\circ}/1 \text{ мм рт. ст.}$ , выход 18.86 г (82%),  $n_D^{20} = 1.5220$ ,  $d_4^{20} = 1.04$ ,  $MR_D$  (вычислено/найдено) 67.07/67.45.

Вычислено, %: C 78.26; H 7.83.  
Найдено, %: C 78.30; H 7.80.

##### 2',3'-эпоксипропил-2-(*n*-винилфенил)циклопропилкарбоксилат (II)

Синтез осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой; в колбу помещали 18.2 г (0.1 моля) 2-(*n*-винилфенил)циклопропанкарбоновой кислоты, 50 мл безводного эфира, 0.2 г гидрохинона. При перемешивании в атмосфере азота добавляли 2.3 г (0.1 г-атом) мелко нарезанного металлического натрия. После полного растворения натрия прикалывали 14 г (0.15 моля) эпихлоргидрина. Смесь нагревали до 40°C в течение 1 ч, после завершения реакции отфильтровывали NaCl, отгоняли эфир и непрореагировавший эпихлоргидрин. Остаток перегоняли в вакууме.

$T_{\text{кип}} = 160-162^{\circ}/1 \text{ мм рт. ст.}$ , выход 22.21 г (91%),  $n_D^{20} = 1.5310$ ,  $d_4^{20} = 1.12$ ,  $MR_D$  (вычислено/найдено) 67.09/67.36.

Вычислено, %: C 73.77; H 6.56.  
Найдено, %: C 73.74; H 6.52.

Синтез этого же мономера другим способом осуществляли прямым присоединением эпихлоргидрина по методике, описанной для получения 2-(*n*-винилфенил)циклопропилметил-2',3'-эпоксипропилового эфира.

Сополимеризацию проводили в растворе в бензоле в присутствии 0.2 мол. % ДАК при 70°C. Образовавшиеся сополимеры очищали двукратным осаждением из бензольных растворов метanolом и сушили при 30°C в вакууме (15–20 мм рт. ст.).

ММ сополимеров определяли методом ГПХ [8] на высокоеффективном жидкостном хроматографе фирмы “Kovo” (Чехия) с рефрактометри-

ческим детектором. Для сополимера на основе мономера I с содержанием звеньев I 78.9 мол. %  $M_w = 407550$ ,  $M_n = 165000$ ,  $M_w/M_n = 2.47$ ; для сополимера на основе мономера II с содержанием звеньев II 79.3 мол. %  $M_w = 550000$ ,  $M_n = 220000$ ,  $M_w/M_n = 2.50$ .

ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрометре UR-20. Спектры ПМР записывали на спектрометре BS-487B фирмы "Tesla" (80 МГц). Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ГЖХ на хроматографе марки ЛХМ-8 МД (модель 3).

Состав сополимера оценивали химическим методом по содержанию эпоксидных групп, основанным на способности эпоксидного кольца полимера количественно присоединять хлористый водород. Константы относительной активности мономеров в сополимеризации со стиролом рассчитывали по методу Файнемана–Росса [9].

Фотохимическое структурирование сополимеров проводили следующим образом. Вначале готовили 2–10%-ные растворы сополимеров. Затем методом центрофугирования при 2500 об/мин осуществляли нанесение пленок на стеклянную подложку (К-8) размером 60 × 90 мм. Толщину получаемых пленко-резистов замеряли микроинтерферометром "ЛИННИКАМИИ-4". Толщина слоя резиста после его высушивания в течение 10 мин при комнатной температуре и в течение 20 мин при 40–45°C/10 мм рт. ст. составляла 0.15–0.20 мкм.

В качестве источника УФ-облучения использовали ртутную лампу ДРТ-220 (сила тока 2.2 А, расстояние от источника излучения 15 см, скорость передвижной заслонки экспонометра 720 мм/ч), время

экспозиции 5–20 с. Содержание нерастворимого полимера рассчитывали по массе остатка.

Физико-механические свойства сополимеров определяли по методикам [10, 11].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боков Ю.С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты. М.: Радио и связь, 1982.
2. Mijovic M., Beymor P., Shawe T., Petrak K., Reiser A. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1464.
3. Яновская Л.А., Домбровский В.А., Хусид А.Х. Циклопропаны с функциональными группами. М.: Наука, 1980.
4. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Назаралиев Х.Г., Гулиев А.М. // Азерб. хим. журн. 2004. № 4. С. 168.
5. Гулиев К.Г., Назаралиев Х.Г., Гулиев А.М. // Азерб. хим. журн. 1999. № 1. С. 87.
6. Петухов В.А., Сеин У.Ии, Болесов И.Г., Левина Р.Я. // Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. № 8. С. 1626.
7. Фешин В.П., Воронков М.Г., Шостаковский С.М., Никитин П.А., Воропаева Т.К., Ретинский А.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 6. С. 1380.
8. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986.
9. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
10. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум. М.: Высшая школа, 1977.
11. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1977.

## Synthesis and Properties of Epoxy-Containing Poly(cyclopropylstyrenes)

**K. G. Guliev, G. Z. Ponomareva, and A. M. Guliev**

*Institute of Polymer Materials, National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, AZ 5004 Azerbaijan*

*e-mail: ipoma@science.az*

**Abstract**—New epoxy-containing cyclopropylstyrenes were synthesized and their copolymerization with styrene in benzene in the presence of AIBN was studied. The reactivity ratios of cyclopropylstyrenes ( $r_1$ ) and styrene ( $r_2$ ) range from 1.15 to 1.18 and from 0.55 to 0.58, respectively, and parameters  $Q_1 = 2.86$ –3.07 and  $e_1 = 1.43$ –1.45. The photosensitivity and some mechanical properties of the synthesized copolymers were estimated.