

СИНТЕЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И α -МЕТИЛСТИРОЛА

С.Б.Мамедли¹, Ф.А.Амирли², О.С.Заманов³, Н.Р.Бекташи⁴, Г.И.Новрузова⁵

^{1,4,5} Институт Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджана, г. Сумгайыт, Азербайджан

^{2,3} Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Азербайджан, г. Баку

¹ ipoma@science.az, <http://orcid.org/0000-0003-2269-3306>

² fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ omerzamanov402@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Осуществлена бинарная радикальная сополимеризация глицидилметакрилата с α -метилстиролом. Показано, что и сополимеризация мономеров протекает с раскрытием двойной связи винильной группы глицидилметакрилата и α -метилстирола. Определены константы сополимеризации ($r_1=0.62$; $r_2=0.35$) и рассчитаны факторы активности ($Q_1=0.85$; $Q_2=0.98$) и полярности ($e_1=0.10$; $e_2=-1.27$) использованных мономеров и выявлено, что активность при сополимеризации глицидилметакрилата выше, чем у α -метилстирола. Вычислены параметры микроструктуры вычисленных сополимеров. Установлено, что синтезированные образцы сополимеров легко структурируются под воздействием УФ-лучей и образуют резисты негативного типа под воздействием УФ-лучей. Определен индекс фоточувствительности сополимера ($\Psi=50 \text{ см}^2/\text{С}$). Установлено, что высокая термостойкость и высокие физико-механические свойства сополимеров обусловлены взаимодействием функциональных групп макромолекул и с увеличением количества глицидилметакрилатных звеньев в составе сополимера увеличивается адгезионная способность сополимера и в зависимости от состава адгезионная прочность сополимера меняется в интервале 9-13 МПа. В результате исследований подтверждено, что образцы сополимера деформируется без образования трещин при сжатии при температуре ~ 30 - 40°C . Полученный сополимер обладает большей гибкостью, ударной вязкостью и способностью к деформации, чем полистирол. Поскольку сополимер, полученный на основе глицидилметакрилата с α -метилстиролом, чувствителен к свету и потоку электронов, то его можно использовать в качестве негативного резиста в микроэлектронике, литографии и т.д.

Ключевые слова: сополимер, фоточувствительность, глицидилметакрилат, α -метилстирол, негативный фоторезист, микроструктура сополимера.

Введение

Одной из важных задач современной химии и технологии полимеров является разработка фоточувствительных материалов. Такие материалы представляют большой интерес из-за потенциальной возможности их использования в различных областях техники и промышленности. Их можно применять как фоторезист [1], оптические

устройства хранения данных [2, 3], в фотолитографии [4, 5] и микролитографии [6, 7], а также как материал биологического и медицинского назначения [8, 9].

Фоточувствительные полимеры являются привлекательными материалами, поскольку их структуру и, соответственно, свойства можно целенаправленно настроить как за счет соответствующей функционализации боковой цепи, так и за счет условий проведения процессов формирования макромолекул. Включение различных боковых групп может придать материалу различные свойства, в том числе необходимые для конкретных применений, например, хорошие адгезионные свойства, термическая стабильность, фоточувствительность и т.д.

Наличие соответствующих нужных заместителей в полимерной макромолекуле определяет практически полезные свойства полимерных материалов и возможности их дальнейшего применения [10-13].

Одним из интересных направлений синтеза новых светочувствительных реакционноспособных функциональных сополимеров является комплексное изучение процесса сополимеризации производных метакрилатов с функциональнозамещенными стиролами и всестороннее исследование полученных продуктов. Он также исследует общие пути синтеза этих типов полимеров и исследование свойств новых сополимеров. Глицидилметакрилат (ГМА), обладающий высокой фоточувствительностью, является одним из перспективных производных метакрилата для получения новых и интересных сополимеров. Кроме того, добавление в небольших объемах ГМА и его производных в различные полимерные материалы улучшает их *механические и оптические характеристики, адгезию, а также химическую и атмосферную стойкость*.

ГМА имеет уникальную структуру, состоящую из винильной, эпоксидной, карбонильной группы. В результате химического воздействия УФ-излучения эпоксидные и карбонильные группы способны к различным превращениям, т.е. бифункциональность является характерной особенностью ГМА. Эпоксидная группа у ГМА как в мономере, так и в звеньях полимеров способна к различным химическим реакциям. Способность реагировать с различными классами органических соединений (фенолами, кетонами, аминами, галогенсодержащими, карбоновыми кислотами и др.) допускает синтез множества новых полезных химических веществ.

В представленной работе проведена сополимеризация ГМА с α -метилстиролом (α -МС), изучены фоточувствительность и некоторые физико-механические свойства полученных образцов сополимера.

α -МС часто используется вместо стирола для повышения термостойкости полученного полимерного материала. Целью исследований, проводимых по синтезу указанного сополимера, является создание нового поколения термостойких и светочувствительных полимеров, а также выявление закономерностей их получения, изучение их свойств и возможности практического использования.

Экспериментальная часть

Реакции сополимеризации осуществляли в присутствии перекиси бензоила (ПБ), в качестве инициатора радикальной полимеризации. Сополимеризацию ГМА с α -МС проводили в ампулах, в бензольном растворе в присутствии 0.5% ПБ при 70°C. Концентрация исходных мономеров всегда составляла 1.0 моль/л. Полученный сополимер двукратно осаждали из бензольного раствора метанолом или этанолом. Сополимер сушили

в вакууме (15-20 мм рт.ст.) при 30°C до достижения постоянного веса. Синтезированные образцы сополимера представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в хлорированных и ароматических углеводородах.

Состав сополимера исследовали методом ИК спектроскопии на спектрофотометре «Agilent Cary 630 FTIR» фирмы «Agilent Technologies», и на основе данных элементного анализа [14].

Параметры микроструктуры сополимера были определены при помощи уравнения из работы [15].

Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли по методу Файнемана-Росса [16].

Активность и величину полярности сополимера определяли по схеме Q-e по Алфрею-Прайсу [17].

Индекс адгезии сополимера определяли по известной методике, приведенной в работе [18].

Обсуждение результатов

Нами была исследована способность сополимеризации выше указанных мономеров, состав и свойства полученных сополимеров, а также их фоточувствительность. Наличие реакционноспособных групп различной природы (эпоксидных, альдегидных, сложноэфирных) в макромолекулярной цепи сополимера придают этому сополимеру способность подвергаться фотохимическому структурированию, т.е. образцы этого сополимера проявляют высокую фоточувствительность, пленкообразующую способность, хорошую растворимость. Эти полимеры имеют большие преимущества в качестве фоторезистов. Они устойчивы к растворителям, а также термостабильны после отверждения под воздействием ультрафиолетовых лучей.

Прежде всего, мы выяснили, получают ли гомополимеры мономеров при синтезе сополимера. С этой целью продукты реакции ГМА с α -МС растворяли в бензоле и последовательным добавлением определенных количеств осадителя (пентана) получали различные фракции. Проведены элементный и химический (двойная связь) анализы этих фракций и установлено, что полученные результаты практически идентичны. Установлено, что на дифференциальной кривой продуктов реакции, построенной в результате турбодиметрического титрования, имеется только один максимум. Интегральная кривая этой зависимости соответствует монотонно возрастающей функции до определенного значения. Это является доказательством того, что при сополимеризации не образуются гомополимеры использованных мономеров (рис. 1).

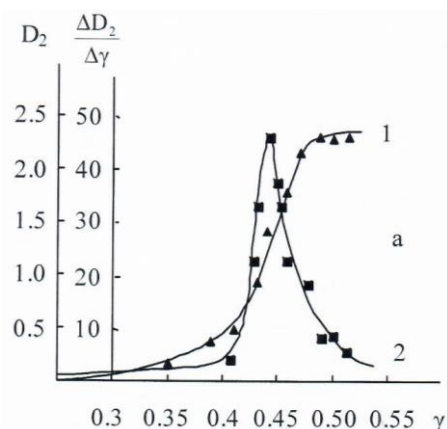


Рисунок 1. Кривые турбодиметрического титрования продуктов сополимеризации. 1) $D_2-f(\gamma)$ интегральная кривая, 2) $\Delta D_2/\Delta\gamma-f(\gamma)$ дифференциальная кривая.

На первом этапе исследований был снят ИК-спектр мономерной смеси ГМА и α -МС (рис. 2). В ИК-спектре мономерной смеси хорошо видны полосы поглощения функциональных групп, относящихся к использованным сомономерам. В ИК-спектре сополимера ГМА с α -МС проявляются: полоса поглощения при 1719 см^{-1} характерной карбонильной группе в эфирной связи, полосы поглощения при 906 и 840 см^{-1} указывают на наличие в составе сополимера эпоксидной группы, и полосы поглощения при 1598 и 1539 см^{-1} подтверждающей наличие бензольного кольца. Кроме того, полоса поглощения при 1250 см^{-1} характеризует $-C-O-$ группу в эфирной связи. Следует подчеркнуть, что полосы поглощения при 1630 - 1640 см^{-1} , характерные для двойной связи, в спектре смеси мономеров, в ИК-спектре сополимера не наблюдаются.

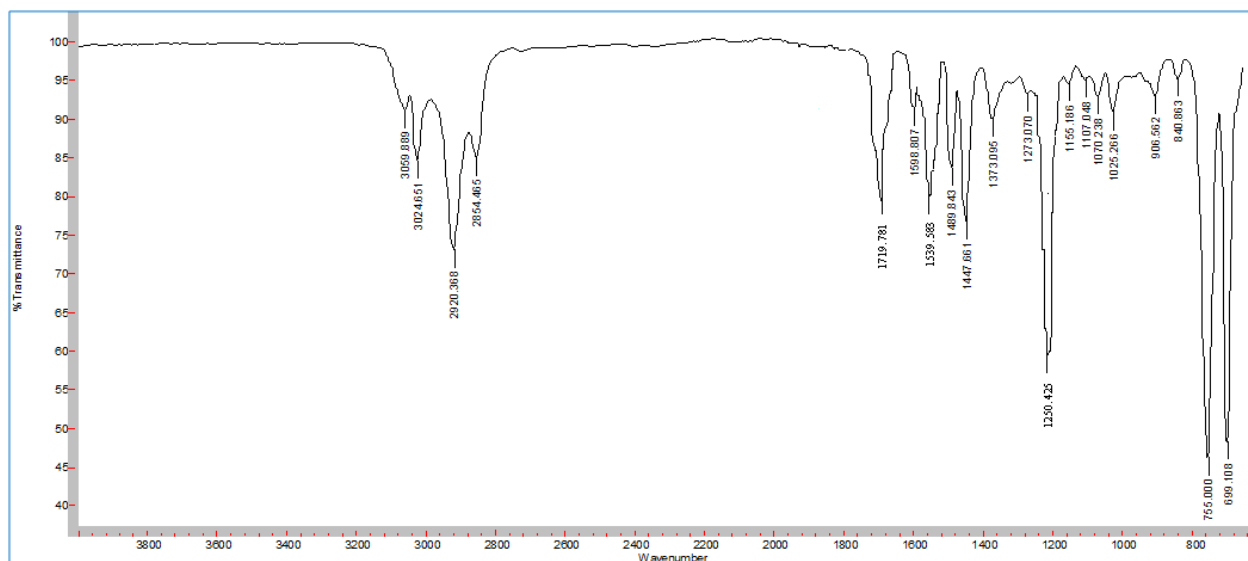
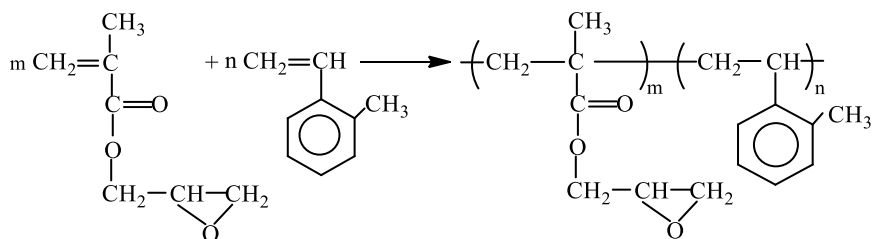


Рисунок 2. ИК-спектр сополимера ГМА + α -МС

Таким образом, результаты изучения структуры синтезированного соединения методами спектрального и элементного анализа показали, что данное соединение полностью соответствует следующей структуре:



В результате сравнения ИК спектров сополимера и исходных мономеров, а также из вышеприведённой схемы реакции становится ясно, что сополимеризация мономеров протекает с раскрытием двойной связи винильной группы ГМА и α -МС.

Таблица 1. Сополимеризация ГМА (M_1) с α -МС (M_2)

Состав исходной смеси, моль, %		Состав сополимеров, моль, %		Q	e	r_1	r_2
M_1	M_2	m_1	m_2				
10	90	20.45	79.55	$Q_1=0.85$ $Q_2=0.98$	$e_1=0.10$ $e_2=-1.27$	0.62	0.35
25	75	37.03	62.97				
50	50	54.55	45.45				
75	25	71.92	28.08				
90	10	86.36	13.64				

Реакцию сополимеризации реализовали при различных мольных соотношениях ГМА (M_1) и α -МС (M_2) (табл. 1). Выявлена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров и рассчитаны мольные доли звеньев m_1 и m_2 . В тоже время определено содержание двойных связей в составе полученных образцов сополимера. Были найдены значения констант сополимеризации (r_1 и r_2) мономерной пары при помощи уравнения Фейнмана-Росса, и рассчитана их активность и полярность по схеме Альфрея-Прайса.

При сополимеризации ГМА (M_1) и α -МС (M_2) произведение значений констант сополимеризации ($r_1 = 0.62$, $r_2 = 0.35$) существенно меньше единицы. Поскольку реакционная способность мономера при сополимеризации зависит от природы атакующего радикала и активности мономера, при таких значениях r_1 и r_2 реакция протекает в направлении формирования сополимера, а гомополимеризация использованных мономеров не протекает. Кроме того, при условии $r_1 \times r_2 \rightarrow 0$ формируются макромолекулы чередующейся структуры.

Из значений r_1 и r_2 видно, что ГМА является более активным мономером, чем α -МС, при их совместной радикальной полимеризации.

Используя значения r_1 и r_2 , а также мольное содержание звеньев образцов сополимера (m_1 и m_2), рассчитаны микроструктуры сополимеров, полученных при различных условиях синтеза.

Установлено, что L_{M_1} – длина блоков ГМА – увеличивается с ростом мольной доли ГМА в составе сополимера. R – параметр блочности – уменьшается с 67.34% до 26.88% с

увеличением длины блока L_{M1} , соответственно с 6.4 до 1.068 звеньев. Максимальное значение R равно 69.88% (табл. 2).

Таблица 2. Микроструктура сополимера ГМА (M_1) с α -МС (M_2) при соотношении $M_1:M_2 = 0.5:0.5$ (моль%).

Содержание сополимеров, мол %		Микроструктура*		
m_1	m_2	L_{M1}	L_{M2}	R
20.45	79.55	1.068	4.15	34.25
37.03	62.97	1.206	2.05	61.42
54.55	45.45	1.62	1.35	67.34
71.92	28.08	2.86	1.183	49.46
86.36	13.64	6.4	1.04	26.88

* L_{M1} и L_{M2} – средняя длина блоков звеньев мономеров. R – коэффициент Харвуда

Нами также была исследована фоточувствительность образцов сополимера ГМА+ α -МС. Наличие реакционноспособных групп различной природы в макромолекулярной цепи сополимера позволяет этому сополимеру подвергаться процессу фотохимического структурирования.

Определяли степень фоточувствительности сополимера ($\Psi = 50 \text{ см}^2/\text{С}$). Структурирование происходит вначале очень быстро, а затем замедляется. Выявлено, что с возрастанием доли фрагментов ГМА увеличиваются адгезионные и прочностные свойства сополимера. Адгезионная прочность сополимера составляет 9-13 МПа.

Данный полимер обладает высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами. Установлено, что данный образец полимера лучше деформируется, не растрескиваясь при сжатии (при температуре $\sim 30-40^\circ\text{C}$). Установлено, что синтезированной сополимер прочнее полистирольных пластиков, его ударная вязкость, пластичность и деформируемость выше, чем у полистирола. С другой стороны, выяснилось, что полученный сополимер практически сохраняет эти свойства даже при температуре $10-15^\circ\text{C}$.

Таким образом, благодаря наличию групп, сильно поглощающих световую энергию (глицидил, $>\text{C}=\text{O}$ и др.), сополимер обладает фоточувствительностью и претерпевает фотохимические превращения, приводящие к образованию нерастворимых сетчатых структур. Следовательно, синтезированный сополимер может быть использован при изготовлении негативных фоторезистов.

Список литературы

1. Hoashi, Y., Takaya Yabuta, T., Takemoto, Y.: Bifunctional thiourea-catalyzed enantioselective double Michael reaction of γ,δ -unsaturated β -ketoester to nitroalkene: asymmetric synthesis of (-)-epibatidine. *Tetrahedron Lett.* **45**, 9185-9188 (2004). doi: 10.1016/j.tetlet.2004.10.082
2. Mathias, L.J.: Comments on "Living Polymerization: Rationale for Uniform Terminology" by Darling et al. *J. Pol. Sci. A.* **38**, 1736-1738 (2004). doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(20000515)38:10<1736::AID-POLA380>3.0.CO;2-S
3. Agarwal, S., Bhupendra Pratap Singh, Tripathi, S., Srivastava, P., Sharma, S., Manohar, R.: Inquisitive Optical and Electro-Optical Attributes of Azo-Dye Dispersed Nematic Liquid Crystal for Applications in Wavelength-Tunable Optical Filters. *J. Phys. Chem. C.* **127**, 20466-

20476 (2023). doi: 10.1021/acs.jpcc.3c03851

4. Buruiana, E.C., Hahui, L., Buruiana, T., Urech, L., Lippert, T.: New polyacrylates with photosensitive triazene groups designed for laser ablation: Synthesis, structure and properties. *J. Photochem. Photobiol., A*. **195**, 337-345 (2008). doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.10.021

5. Vlnieska, V., Zakharova, M., Börner, M., Bade, K., Mohr, J., Kunka, D.: Chemical and Molecular Variations in Commercial Epoxide Photoresists for X-ray Lithography. *Appl. Sci.* **8**, 528-536 (2018). doi: 10.3390/app8040528

6. Kunka, D., Mohr, J., Nazmov, V., Meiser, J., Meyer, P., Amberger, M., Koch, F., Schulz, J., Walter, M., Duttonhofer, T. et al.: Characterization method for new resist formulations for HAR patterns made by X-ray lithography. *Microsyst. Technol.* **20**, 2023-2029 (2014). doi: 10.1007/S00542-013-2055-X

7. Sekkat, Z., Kawata, S.: Laser nanofabrication in photoresists and azopolymers. *Laser Photonics Rev.* **8**, 1-26 (2014). doi: 10.1002/lpor.201200081

8. Welleman, I.M., Hoorens, M.W.H., Feringa, B.L., Boersma, H.H., Szymański, W.: Photoresponsive molecular tools for emerging applications of light in medicine. *Chem. Sci.* **11**, 11672–11691 (2020). doi: 10.1039/d0sc04187d

9. Usama, Nassar, Flores-Mir, C., Giseon, Heo, Torrealba, Y.: The effect of prolonged storage and disinfection on the dimensional stability of 5 vinyl polyether silicone impression materials. *J Adv Prosthodont.* **9**, 182-187 (2017). doi: 10.4047/jap.2017.9.3.182

10. Xiong, X., del Campo, A., Cui, J.: Photoresponsive Polymers. In: *Smart Polymers and their Applications (Second Edition)*, pp. 87-153. Woodhead Publishing (2019). doi: 10.1016/B978-0-08-102416-4.00004-1

11. Krishnasamy, B., Shanmugaraj, B.P., Murugavel, S.C., Dai, L., Petri, D.F.S.: Investigation on dual functional epoxy resins containing photosensitive group in the main chain for photoresist applications. *Int. J. Polym. Anal.* **25**, 198-215 (2020). doi: 10.1080/1023666X.2020.1780849

12. Yang, Z., Liu, Z., Yuan, L.: Recent advances of photoresponsive supramolecular switches. *Asian J. Org. Chem.* **10**, 74-90 (2021). doi:10.1002/ajoc.202000501

13. Vlnieska, V., Mikhaylov, A., Zakharova, M., Blasco, E., Kunka, D.: Epoxy Resins for Negative Tone Photoresists. *Polymers.* **11**, 1457-1466 (2019). doi: 10.3390/polym11091457

14. Афаунова, З.И., Шустов, Г.Б., Машуков, К.И. и др.: Лабораторный практикум по высокомолекулярным соединениям. с. 71-76. Каб.-Балк. ун.-т, Нальчик (2003).

15. Donya, A.P., Bratchun, V.I., Pakter M.K.: Reactivity of acrylates in copolymerization with aminostyrenes. *Vysokomol. soed. B.* **38**, 2033-2037 (1996).

16. Дерябина, Г.И.: Сополимеризация: учеб. пособие. с. 48-55. ИЦ «Самарский университет», Самара (2013).

17. Jenkins, A.D.: Interpretation of reactivity in radical polymerization—Radicals, monomers, and transfer agents: Beyond the Q-e scheme. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **37**, 113-126 (1999). doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990115)37:2<113::AID-POLA1>3.0.CO;2-C

18. Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., Pigram, P.J.: Adhesion of polymers. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 948-968 (2009). doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007

QLİSİDİL METAKRİLAT VƏ α -METİLSTİROL ƏSASINDA FOTOHƏSSAS SOPOLİMERLƏRİN SİNTEZİ

S.B.Məmmədli¹, F.Ə.Əmirli², O.S.Zamanov³, N.R.Bektaşlı⁴, G.İ.Novruzova⁵

^{1,4,5} Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyinin Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt, Azərbaycan

^{2,3} Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azərbaycan, Bakı

¹ ipoma@science.az, <http://orcid.org/0000-0003-2269-3306>

² fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ omerzamanov402@gmail.com

XÜLASƏ

Qlisidil metakrilatın α -metilstirol ilə binar radikal sopolimerləşməsi həyata keçirilmişdir. Göstərilmişdir ki, monomerlərin sopolimerləşməsi qlisidil metakrilat və α -metilstirolun vinil qrupunun ikiqat rabitəsinin açılması ilə baş verir. İstifadə olunan monomerlərin sopolimerləşmə sabitləri ($r_1=0,62$; $r_2=0,35$) müəyyən edilərək aktivlik əmsalları ($Q_1=0,85$; $Q_2=0,98$) və polaritesi ($e_1=0,10$; $e_2=-1,27$) hesablanmış və məlum olmuşdur ki, qlisidil metakrilatın sopolimerləşməsi zamanı aktivlik α -metilstirolun daha yüksəkdir. Sopolimerlərin mikrostruktur parametrləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş sopolimer nümunələri ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında asanlıqla strukturlaşır və UV şüalarının təsiri altında mənfi rezistentlər əmələ gətirir. Sopolimerin fotohəssaslıq indeksi müəyyən edilmişdir ($\Psi=50 \text{ sm}^2/\text{C}$). Müəyyən edilmişdir ki, sopolimerlərin yüksək istilik davamlılıq və yüksək fiziki-mexaniki xassələri makromolekulların funksional qruplarının qarşılıqlı təsiri ilə bağlıdır və sopolimerdə qlisidil metakrilat vahidlərinin sayının artması ilə sopolimerin yapışma qabiliyyəti artır və tərkibindən asılı olaraq, sopolimerin yapışma gücü 9-13 MPa diapazonunda dəyişir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində təsdiq edilmişdir ki, sopolimer nümunələri $\sim 30-40^\circ\text{C}$ temperaturda sıxılma zamanı çatlamadan deformasiyaya uğrayır. Yaranan sopolimer polistirolun daha çox elastikliyə, möhkəmliyə və deformasiyaya malikdir. α -metilstirol ilə qlisidil metakrilatdan alınan sopolimer işıq və elektron axınına həssas olduğundan mikroelektronikada, litoqrafiyada və s. istifadə oluna bilər.

Açar sözlər: sopolimer, fotohəssaslıq, qlisidil metakrilat, α -metilstirol, mənfi fotorezist, sopolimer mikrostruktur

SYNTHESIS OF PHOTOCSENSITIVE COPOLYMERS BASED ON GLYCIDYL METHACRYLATE AND α -METHYL STYRENE

S.B. Mammadli¹, F.A. Amirli², O.S. Zamanov³, N.R. Bektashi⁴, G.I. Novruzova⁵

^{1,4,5} Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Sumgayit, Azerbaijan

^{2,3} Azerbaijan State Oil and Industry University, Azerbaijan, Baku

¹ ipoma@science.az, <http://orcid.org/0000-0003-2269-3306>

² fariz.emirov@asoiu.edu.az, <http://orcid.org/0000-0002-9095-2982>

³ omerzamanov402@gmail.com

ABSTRACT

Binary radical copolymerization of glycidyl methacrylate with α -methylstyrene was carried out. It is shown that the copolymerization of monomers proceeds with the opening of the double bond of the vinyl group of glycidyl methacrylate and α -methylstyrene. Copolymerization constants ($r_1=0.62$; $r_2=0.35$) were determined and the activity factor ($Q_1=0.85$; $Q_2=0.98$) and polarity ($e_1=0.10$; $e_2=-1.27$) of the used monomers were calculated, and it was revealed that the activity during copolymerization of glycidyl methacrylate is higher than α -methylstyrene. Calculated microstructure parameters of calculated copolymers. It is established that the synthesized samples of copolymers are easily structured under the influence of UV rays and form negative type resists under the influence of UV rays. The determined index of photosensitivity of the copolymer ($\Psi=50 \text{ cm}^2/\text{C}$). It has been established that the high heat resistance and high physical and mechanical properties of copolymers are due to the interaction of functional groups of macromolecules, and with an increase in the number of glycidyl methacrylate units in the composition of the copolymer, the adhesive ability of the copolymer increases and, depending on the composition, the adhesive strength of the copolymer varies in the range of 9-13 MPa. As a result of the studies, it is confirmed that the samples of the copolymer are deformed without the formation of cracks during compression at a temperature of $\sim 30-40^\circ\text{C}$. The obtained copolymer has greater flexibility, impact viscosity and ability to deform than polystyrene. Since the copolymer obtained on the basis of glycidyl methacrylate with α -methylstyrene is sensitive to light and the flow of electrons, it can be used as a negative resist in microelectronics, lithography, etc.

Keywords: copolymer, photosensitivity, glycidyl methacrylate, α -methylstyrene, negative photoresist, microstructure of copolymer.

