用作光致抗蚀剂的环化橡胶

王朝阳[1], 黄学品[1], 杨继华[2]
(1. 华南理工大学 材料研究所, 广东 广州 510641; 2. 中国科学院 长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘要: 介绍了环化聚异戊二烯和环化聚丁二烯橡胶的研究发展状况、合成方法、结构表征及在光刻胶中的应用, 提出了环化橡胶的发展趋势。环化反应是按阳离子型机理进行的; 分子结构由含不饱和双键的线形高分子链转变成含特殊多环结构的线形高子分链; 由单体直接生产环化橡胶是研究的发展方向。

关键词: 环化橡胶; 阳离子环化; 光刻胶
中图分类号: TQ333.99 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)08-0464-04

聚异戊二烯和聚丁二烯等 1, 3-二烯聚合物的分子内环化反应是按阳离子型机理进行的, 并生成缩合六元环, 它可使含不饱和双键的线形高分子链转变成含特殊多环结构的线形高分子链, 分子链明显变短变粗。

环化聚合物结构上的变化导致其具有新的特殊性能, 如高溶解性、低溶液粘度、高成膜性、良好的光敏性、较好的耐热性和较高的强度等, 在光刻胶、保护膜、胶粘剂、油墨、油漆乃至橡胶改性剂等方面得到了广泛应用[1]。

1 环化聚异戊二烯

NR 的环化是首次对二烯类聚合物进行的人工化学改性。1791 年, Leonhardi 观察到, NR 用硫酸处理后变得又硬又脆; 此后 Harries (约于 1910 年)采用浓硫酸作催化剂、Fisher(约于 1926 年)用对甲苯磺酸作催化剂、Bruson 等(于 1927 年)用氯化锡作催化剂进行了很多系统实验[2]。

1, 4-聚异戊二烯环化过程具有以下基本特征:

(1)产物的弹性比原胶差, 即各分子链的柔顺性变差;

(2)产物仍是可溶性的, 没有产生交联;

(3)无论反应多长时间, 单元分子式总是 C_5H_8;

(4)不饱和度降低;

(5)通过阳离子型反应引发;

(6)环化后的聚合物中—C(CH$_3$)═CH—单元的红外光谱 12 μm 处的吸收带消失;

(7)反式-1, 4-聚异戊二烯的环化产物与顺式-1, 4-聚异戊二烯的环化产物是一样的。

环化过程使长链大分子转变成非常短的、由 1, 2, 3, 4 个环或其它沿聚合物骨架无规分布的聚合物基团构成的聚合物链, 而且被剩余不饱和单体链节相互隔着。

酸催化的 1, 4-聚异戊二烯环化过程是按照阳碳离子机理进行的, 生成单环、双环、三元环及其它更高环的环结构, 反应过程(以 1, 4-聚丁二烯为例)见图 1。

根据反应条件, 在每个熔凝的链节中六元环的平均数用红外光谱、核磁共振和热裂解研究法所测定的结果约为 2 ~ 5[3]。环化 1, 4-聚异戊二烯的结构中, 三环结构比较多。在原 1, 4-聚异戊二烯结构中, 每个 C_5H_8 单元有 1 个双键, 而环化后的结构中, 4 个 C_5H_8 单元约剩余 1 个双键, 环化橡胶获得了较高的密度、折光指数和软化点以及较低的特性粘度和不饱和度。

在环化 1, 4-聚异戊二烯过程中, 不会发生原始双键的顺-反异构化, 至少在用四氯化钛($TiCl_4$)作催化剂时是这样[4]。高-3, 4-聚异戊二烯也能按类似上述阳碳离子机理进行环化, 得到具有梯形或双链聚合物结构特征的产物。

作者简介: 王朝阳(1972-), 男, 湖南双峰县人, 华南理工大学博士研究生, 主要从事光刻胶和水溶性聚合物的研究。

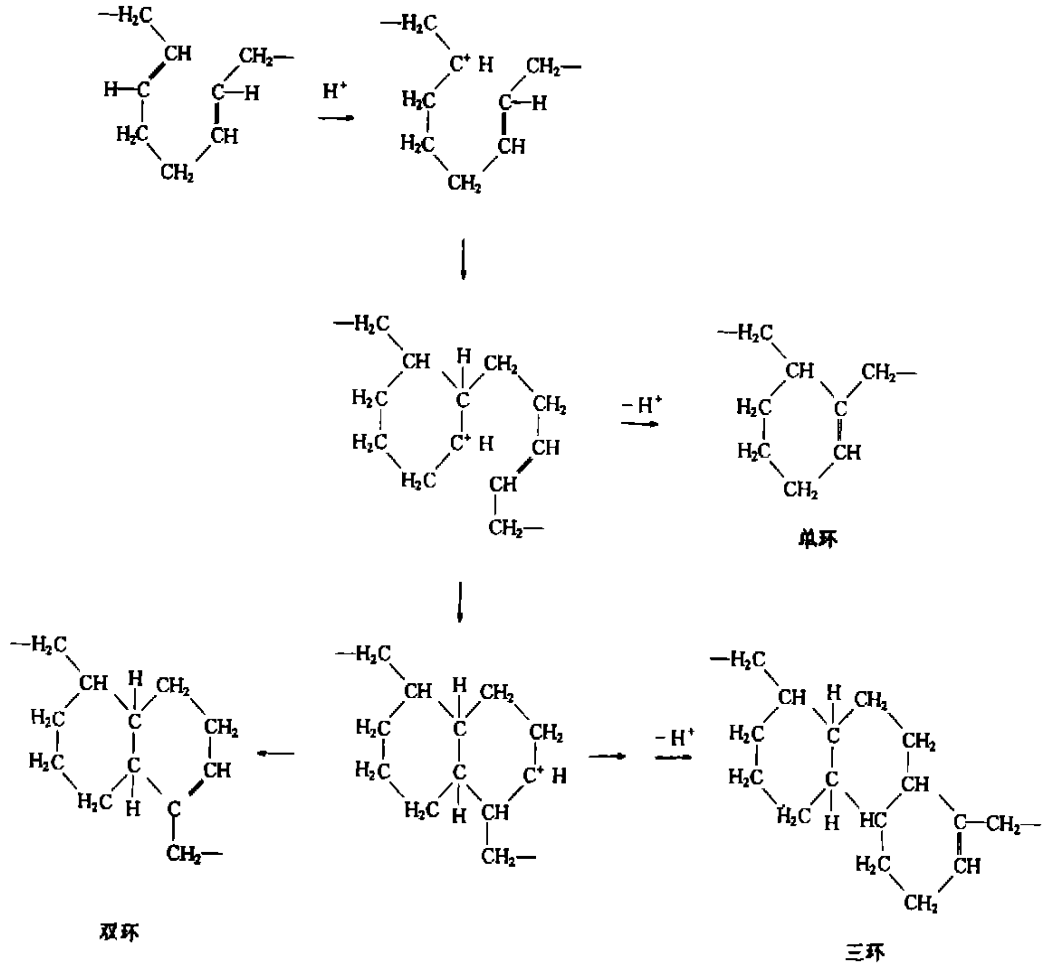

图 1　环化反应机理

不同研究报告表明，用不同 3，4-/1，4-比例聚合物所得环化 3，4-聚异戊二烯的熔凝六元环数较低(约为 1～6)。环化 3，4-聚异戊二烯的结构采用红外光谱、核磁共振波谱法和芳构化实验进行测定。

国内对聚异戊二烯的环化研究工作也有一定基础，主要集中在应用开发上。

吉林化学工业公司进行了环化异戊橡胶生产工艺的研究，并采用核磁共振法和红外光谱法表征产物及其环化时催化剂用量与不同环化工艺条件的关系。

复旦大学材料科学研究院和苏州电子材料厂也合作进行了环化聚异戊二烯的研究，采用酸性复合催化剂(四氯化锡/对甲苯磺酸)于低温下反应，所得环化橡胶应用于高抗蚀光刻胶。

北京师范大学应用化学研究所采用连续法合成环化聚异戊二烯橡胶，用作抗蚀剂。

另外，还有人研究了在环化过程中应用红外光谱分析与监控的方法；进行了异戊二烯和苯乙烯共聚橡胶的环化，以便提高环化橡胶的耐高温性；同时研究了环化反应动力学。

2　环化聚丁二烯

含有主要为 1，4-链节的丁二烯的聚合物和共聚物也能够按阳离子机理进行环化，但要求的条件更为苛刻。1，4-聚异戊二烯和 1，4-聚丁二烯环化过程的不同在于，甲基所能形成的 —C(CH_3)═CH— 单元的质子亲合性比 —CH　CH—

(2, 3-二甲基-1, 3－丁二烯)产生影响, 它有着甚至比 1, 4-聚异戊二烯更高的阳离子环化速率。

在早期的工作中已发现, 用硫酸作环化催化剂得到的环化顺式与反式-1, 4-聚丁二烯是相同的, 熔凝六元环数相当高, 为 25～45; 而用四氯化钛环化顺式-1, 4-聚丁二烯的熔凝六元环数只有 3. 3。Harita 等[5] 与 Priola 等[6, 7] 提出了令人信服的红外和/或核磁共振数据证明, 用基于烷基铝卤化物加三氯乙酸或有机卤化物催化体系得到的环化顺式-1, 4-聚丁二烯的熔凝六元环数为 2. 5～4。

在研究环化顺式-1, 4-聚丁二烯稀溶液的性质时, 环化反应伴有聚合物链断裂和再结合过程的发生。在用不同催化剂进行 1, 4-聚丁二烯阳离子环化过程中, 已发现有一些顺反异构化过程发生[7]。

用硫酸作催化剂时, 1, 2-聚丁二烯的阳离子环化反应比 1, 4-聚丁二烯更容易发生, 并优先得到单环(或孤立的六元环), 带有一个由每两个乙烯基单元反应形成的甲基。它与 3, 4-聚异戊二烯阳离子环化后的双链或梯形构型不同。

在我国, 有关聚丁二烯环化方面的研究始于80年代。最初, 杨继华等[8] 用一氯二乙基铝-烯丙基氯体系于低温下环化顺式-1, 4-聚丁二烯, 得到一系列的环化产物, 并讨论了氯/铝摩尔比对反应的影响, 同时还对其结构进行了核磁研究: 用 ^{1}H-核磁共振谱证实了环化聚丁二烯在多环序列末端存在三取代双键, 推导出了环化度和环化率的计算公式; 分析 ^{13}C-核磁共振谱认为, 残存的线形分子中仍然含有丁二烯的反式-1, 4-和 1, 2-结构单元。通过对环化聚丁二烯的裂解色谱表征, 建立了测定环化聚丁二烯环化度的裂解色谱方法, 结果与核磁共振测定值一致。

后来, 杨继华等[9] 改为采用一氯二乙基铝-苄基氯体系于高温下进行了质量浓度为 0. 03 $kg \cdot L^{-1}$ 的聚丁二烯的环化, 研究了反应过程和产物的特征以及反应机理。他们还用此体系进行了顺式-1, 4-丁二烯-异戊二烯无规共聚物的环化[10]。

SBR 是以丁二烯为主体与苯乙烯的共聚橡胶, 预期在合适的催化剂及环化条件下能导致其中的丁二烯链节环化, 从而生成一类新的环化产物。

日本专利[11] 介绍, 以卤代烃-卤代烷基铝为催化体系在低温、低质量浓度(0. 007 $kg \cdot L^{-1}$)下环化顺式-1, 4-聚丁二烯的方法, 其中提到也可同样环化 SBR。

Abdel-Razik E A[12] 提出, 以三氯化铝-三氯乙酸或苄基氯以及四氯化钛-三氯乙酸作催化剂在甲苯中于 40 ℃和更低质量浓度(0. 013 $kg \cdot L^{-1}$)下对 SBR 进行环化。但从报道的数据来看, 其反应是不成功的, 首先是产物特性粘度没有明显降低, 反而高于环化前的 SBR, 表明有交联反应发生; 其次产物的红外光谱与未环化的SBR 相比并无太大差别, 又无核磁共振数据做进一步表征, 说明所选用的催化剂和环化条件并不适于进行SBR 的环化。

3 在光致抗蚀剂中的应用[13]

环化橡胶本身几乎无感光性, 但在其中加入叠氮化合物, 则可赋予感光性, 进而根据需要再添加增感剂和稳定剂等, 组成感光树脂, 可以用作蚀刻时的光致抗蚀剂。感光树脂除环化橡胶系以外, 虽然还有许多, 但由于环化橡胶在对金属的粘接性和耐酸性方面有极其良好而稳定的性能, 并且操作上更容易, 因此被广泛应用。

以前, 仅有 NR 或聚异戊二烯的环化物用作光致抗蚀剂。聚丁二烯橡胶的环化比较困难, 但由于最近日本开发了它的合成技术, 因此环化聚丁二烯橡胶系光致抗蚀剂已在日本上市。

环化聚丁二烯橡胶系抗蚀剂与环化聚异戊二烯系抗蚀剂相比有以下优点: (1)耐热变形性良好; (2)高感度; (3)感光波长范围宽广; (4)密着性(特别对二氧化硅)良好; (5)耐等离子体性良好。

4 结语

不同二烯类聚合物环化反应能力及产物性

能各不相同, 因此广泛开展以不同的聚二烯烃为基础胶的环化反应研究, 具有理论及现实意义。由于环化反应受阳离子机制控制, 因此 1, 4-聚丁二烯橡胶的环化比 1, 4-聚异戊二烯橡胶困难, 预计聚氯丁二烯的环化会更困难, 这可从异戊二烯、丁二烯、氯丁二烯 3 种单体结构上的差别(在第二个碳上分别带有 CH_3, H 和 Cl 不同取代基)推断出来。

中国科学院长春应用化学研究所在长期进行聚丁二烯环化研究的基础上, 探索出一条合成环化 SBR[14] 以及 CR[15] 的方法, 但是环化 SBR 和 CR 的性能和应用有待进一步的研究。他们还研制成功一种新的合成环化橡胶的方法[16]: 利用稀土催化剂, 在二烯单体的顺式聚合过程中引入活泼卤代烃进行聚合物的环化和单体的环聚。

今后, 无论是从环化橡胶合成的生产实践需要出发, 还是从环化橡胶科研发展趋势出发, 均有必要探索出一条新的、有效的从单体出发生产环化橡胶特别是环化 BR 的合成路线。

参考文献:

[1] 榛田善行. 环化のゴム[J]. 日本ゴム协会誌, 1980, 53(7): 393.

[2] 布赖德森 J A. 橡胶化学[M]. 王梦蛟, 戴耀松, 曾泽新, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1985. 170.

[3] Cunneen J I, Porter M. Encyclopedia of polymer science and technology [M]. New York: John Wiley and Sons, 1970. 318-320.

[4] Golub M A. Polymer chemistry of synthetic elastomers, Part Ⅱ[M], New York: Interscience, 1969. 939-990.

[5] Harita Y, Ichikawa M, Harada K, *et al*. New photoresists of cyclized butadiene polymers[J]. Polym. Eng. Sci., 1977, 17(6): 372.

[6] Priola A, Bruzzone M, Mistrali F, *et al*. Cationic cyclization of cis-1, 4-polybutadiene Ⅰ: synthesis and technological evaluation of the polymer[J]. Angew. Makromol. Chem., 1980, 18: 1.

[7] Priola A, Bruzzone M, Mistrali F, *et al*. Cationic cyclization of cis-1, 4-polybutadiene Ⅱ: physico-chemical characterization of the polymer[J]. Angew. Makromol. Chem., 1980, 18: 21.

[8] 杨继华, 逄束芬, 孙　涛. 在 $AlEt_2Cl-CH_2{=}CHCH_2Cl$ 体系作用下顺式-1, 4-聚丁二烯的环化研究[J]. 特种橡胶制品, 1992, 13(6): 24.

[9] 杨继华, 逄束芬, 徐正炎, 等. 顺式-1, 4-聚丁二烯在不同溶剂中的环化反应及其机理的研究[A]. 全国高分子年会预印集[C]. 广州: [出版者不详], 1995. 581.

[10] 杨继华, 逄束芬, 徐正炎, 等. 顺式-1, 4-丁二烯-异戊二烯无规共聚物的表征[J]. 高分子学报, 1993, 6: 745.

[11] 蓝立文, 姜胜年, 张秋禹. 功能高分子材料[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1995. 35.

[12] Abdel-Razik E A. Cyclization of butadiene rubber with Lewis acid/cocatalyst systems[J], Polymer, 1988, 29(9): 1 704.

[13] 角田隆弘. 感光性树脂[M]. 丁　一译. 北京: 科学出版社, 1972. 91-105.

[14] 杨继华, 王朝阳, 逄束芬, 等. 环化丁苯橡胶的制备方法[P]. 中国专利, CN 98116977. 5. 1998-11-12.

[15] 杨继华, 王朝阳, 逄束芬, 等. 环化氯丁橡胶的制备方法[P]. 中国专利, CN 98116976. 7. 1998-11-12.

[16] 王朝阳, 杨继华, 逄束芬, 等. 丁二烯稀土催化顺式聚合过程中的环化改性[J]. 应用化学, 1998, 15(6): 57.

收稿日期: 2000-02-17

Cyclized rubbers used as photoresists

WANG Zhao-yang[1], *HUANG Xue-pin*[1], *YANG Ji-hua*[2]

(1. South China University of Technology, Guangzhou　510641, China; 2. Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS, Changchun 130022, China)

Abstract: The development, synthesis and characterization of cyclized rubbers, as well as their application to photoresists are described. The cyclized rubbers are prepared by cationic cyclization, in which the linear molecule chains of rubbers with the unsaturated double bonds are transformed into those with the polycyclic structures. The polymerization of cyclized rubbers directly from monomer is to be developed in future.

Keywords: cyclized rubber; cationic cyclization; photoresist