

## 末端化聚酰胺和交联剂及光酸产生剂所组成的 三元负型光敏支化聚酰胺\*

肖继君<sup>1\*\*</sup> 早川晃镜<sup>2</sup> 柿本雅明<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 河北科技大学高分子系 石家庄 050018)

(<sup>2</sup> 东京工业大学有机高分子物质专攻 目黑区大岗山 152-8552-S8-26 日本)

**摘 要** 研究了由末端化支化聚酰胺、交联剂(MBHP)和光酸产生剂(PTMA)所组成的三元负型光敏聚合物体系. 其中, 不对称 ABB' 型单体 4-(2,4-二氨基苯氧基)苯甲酸 3 在亚磷酸三苯酯(TPP)和吡啶(Py)的存在下, 通过缩合聚合得到支化聚酰胺 a, 由其 <sup>1</sup>H-NMR 数据计算得支化度(DB)为 0.36. 接着用肉桂酰氯对支化聚酰胺进行末端化. 采用 IR, <sup>1</sup>H-NMR, GPC, TG/DTA 对支化聚酰胺和末端化支化聚酰胺 b 的结构和性能进行了表征. 由 85 wt% 末端化支化聚酰胺 b、10 wt% 交联剂(MBHP)和 5 wt% 光酸产生剂(PTMA)所组成的光敏聚合物体系, 在 100℃ 预烘 10 min, 采用 436 nm (g-line) 紫外光曝光, 随后在 25℃ 于二甲基甲酰胺中显影 10 s, 用水漂洗, 110℃ 后烘 3 min 后, 得到负型图案, 边界清晰且分辨率达 40 μm.

**关键词** 负型光敏聚合物, 支化聚合物, 支化度, 肉桂酰氯

新型超支化聚合物具有独特的结构和性能, 其合成和潜在的应用研究越来越受到人们的关注<sup>[1~5]</sup>. 其中芳香族聚酰胺因其高的热性能和优异的力学性能而著称, 是一类重要的高性能材料. 由于其不溶和高的软化点等特点, 而难于加工, 从而限制了应用. 关键的原因是缺乏链的柔韧性, 以及因结构的对称性、强的极性基团和氢键而具有强的分子之间的作用力. 为了改善这种情况, 人们已经做了大量的研究<sup>[6~15]</sup>, 比如通过引入庞大侧基、在聚合物分子主链中引入柔性链及非共面结构、用非对称的芳环结构代替对称结构等方法. 另一方面, 目前利用树枝状大分子可以避免大分子之间的缠结以及引入各种功能性基团的方法尤其具有重要的意义. 树枝状聚合物有 3 种类型, 它们因具有支化或球形结构而具有许多不同的独特性质, 如良好的溶解性、低粘度、多种用途等. 尤其, 从合成的观点来看, 其中一种超支化聚酰胺比起球形树枝状物更容易大规模化生产. 然而用高度支化、分子之间缺乏缠绕的超支化聚酰胺制备物理性能优异的膜仍然是富有挑战性的一项工作.

根据文献[16, 17]报道, 有 ABB' 类型的单体可以制备支化度低达 0.1~0.2 的超支化聚酰胺, 其中 ABB' 为 4-(2,4-二氨基苯氧基)苯甲酸, A 是

羧基、B 和 B' 是具有不同活性的氨基. 低支化度的支化聚酰胺不仅在二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮等极性溶剂中具有良好的溶解性, 而且适用于制备具有一定抗张强度的铸膜. 而且可作为正性光敏材料使用.

本文报道了一种负性热稳定的三元组成光敏聚合物, 此光敏聚合物由聚合物 b 为 85 wt%、交联剂(4, 4'-methylenebis[2, 6-bis(hydroxymethyl)phenol], 缩写为 MBHP)为 10 wt%、和光酸产生剂((5-propylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-ylidene)-(methylphenyl)acetonitrile 缩写为 PTMA)为 5 wt% 所组成, 其中聚合物 b 是以 ABB' 为 4-(2,4-二氨基苯氧基)苯甲酸为单体, 制备支化聚酰胺, 然后得到具有肉桂酰端基的支化聚酰胺.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料

N-甲基吡咯烷酮(NMP)用氢化钙干燥, 并通过减压蒸馏, 交联剂(MBHP)和光酸产生剂(PTMA)由东京工业大学 Ueda 实验室友好提供, 未做进一步处理. 其他试剂均未处理直接使用.

#### 1.2 单体合成

根据文献[16, 17]制备不对称单体 ABB' 为 4-(2,4-二氨基苯氧基)苯甲酸 3.

\* 2007-01-29 收稿, 2007-04-22 修稿; \*\* 通讯联系人, E-mail: xiaojijun20022002@yahoo.com.cn

4-(2,4-二硝基苯氧基)苯甲酸甲酯 1 的制备是将 2,4-二硝基氟代苯 (22.49 g, 0.12 mol) 加到 4-羟基苯甲酸甲酯 (18.11 g, 0.12 mol), 碳酸钾 (16.45 g, 0.12 mol) 和二甲基亚砜 (DMSO) (210 mL) 中, 在室温下搅拌 24 h. 然后将此溶液倒入 1 L 水中, 并搅拌 1 h. 收集沉淀物并水洗, 然后在 50℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h. 得到产物 (1) 是浅黄色粉末. 产率为 98%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1714 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1539 和 1345 ( $\text{NO}_2$ ), 1246 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 8.91 (m, 1H), 8.49 (m, 1H), 8.06 (d, 2H), 7.36 (m, 3H), 3.86 (s, 3H).

4-(2,4-二氨基苯氧基)苯甲酸甲酯 2 的制备是将 10% Pd/C (3.52 g) 加入到含有 4-(2,4-二硝基苯氧基)苯甲酸甲酯 1 (20.80 g, 0.061 mol) 的 390 mL 的乙酸乙酯中, 反应烧瓶用氢气反复置换 5 次. 混合物在室温搅拌 120 h. 然后用 Celite 545 过滤除去催化剂 Pd/C. 把溶剂蒸掉, 获得一种棕色结晶产物 2, 产率为 92%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3361, 3342 (N—H), 1771 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1237 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.87 (d, 2H), 6.9 (d, 2H), 6.55 (d, 1H), 6.03 (d, 1H), 5.83 (q, 1H), 4.75 (s, 2H), 4.58 (s, 2H), 3.79 (s, 3H).

4-(2,4-二氨基苯氧基)苯甲酸 3 的制备是将氢氧化钾 (19.89 g, 0.068 mol) 加入到含 4-(2,4-二氨基苯氧基)苯甲酸甲酯 2 (15.5 g, 0.068 mol) 的 200 mL 的水中. 然后将混合物加热到 80℃ 并在此温度下维持 24 h. 冷却到室温后, 倒入 200 mL 的水中, 并用 6 mol/L HCl 酸化到 pH 为 5. 过滤沉淀物, 用冷水洗涤, 在 50℃ 的真空干燥箱中干燥. 产物 3 为浅棕色的粉末, 产率为 95%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3385, 3472 (N—H), 1688 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1234 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.85 (d, 2H), 6.85 (d, 2H), 6.53 (d, 1H), 6.02 (d, 1H), 5.83 (q, 1H), 4.60 ( $\text{NH}_2$ ).

### 1.3 支化聚酰胺 a 的合成

将氯化锂 (1.200 g) 加入到烧瓶中, 并用热枪干燥, 然后将 4-(2,4-二氨基苯氧基)苯甲酸 3 (2.928 g, 0.013 mol)、NMP (120 mL)、亚磷酸三苯酯 (TPP) (9.60 mL) 和吡啶 (Py) (6.75 mL) 加入到上述烧瓶中, 将此混合物加热到 100℃, 搅拌 3 h. 降到室温, 用 750 mL 甲醇沉淀、过滤, 用甲醇洗涤, 在 65℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h. 所得聚

合物为浅棕色粉末, 产率为 96%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ), 1652 (酰胺基团中的  $\text{C}=\text{O}$ ).

### 1.4 模型化合物的合成 3-苯基-N-苯基丙烯酸酰胺 6

将苯胺 (0.436 mL)、NMP (10 mL)、三乙胺 (0.7 mL) 加入到带有电磁搅拌、冷凝器、氮气进口、冰浴的烧瓶中, 然后将肉桂酰氯滴加到上述体系. 并在室温下维持反应 24 h. 用 1 wt% 碳酸氢钠水溶液沉析、过滤, 用水反复洗涤, 在 50℃ 的真空干燥箱中干燥. 产物 6 为白色粉末, 产率为 95%.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 6.80 ~ 6.85 (d, 1H), 7.05 ~ 7.08 (t, Ar, 1H), 7.29 ~ 7.35 (t, Ar, 2H), 7.39 ~ 7.44 (t, Ar, 2H), 7.46 ~ 7.55 (d, 1H), 7.50 ~ 7.60 (d, 1H), 7.60 ~ 7.63 (d, Ar, 2H), 7.67 ~ 7.7 (d, Ar, 2H), 10.21 (s, amide, 1H).

### 1.5 支化聚酰胺 a 的末端化聚合物 b 的合成

将 2.26 g 支化聚酰胺 a、160 mL 的 NMP 和 5 mL 三乙胺加入到带有磁力搅拌、氮气入口的 250 mL 的圆底烧瓶, 搅拌使之溶解. 用冰浴冷却, 将 3.3 g 的肉桂酰氯上述溶液中, 在冰浴下维持 1 h. 冰浴撤除后, 将反应在室温下维持 24 h. 用 300 mL 甲醇沉析出肉桂酰基封端的支化聚酰胺 b, 过滤, 用甲醇反复洗涤, 干燥得到浅灰色粉末, 产率为 97%.

### 1.6 光敏支化聚酰胺溶液的配制

将聚合物 b、交联剂 (MBHP) 和光酸产生剂 (PTMA) 溶解在二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 得 10% 的溶液以备涂膜时使用.

### 1.7 表征

采用 FT-IR 460 型红外光谱仪 (Nicolet 公司, 美国, KBr 压片) 和 JNM-AL 300 型核磁共振仪 (JEOL 公司, 日本) 对聚合物、单体及中间体的结构进行表征. 聚合物失重 5 wt% 和 10 wt% 的温度通过 TG/DTA 6200 (Seiko 公司) 来测定, 在氮气气氛中, 升温速度为 10 K/min. 聚合物的分子量由凝胶渗透色谱 (GPC) 测定, 采用溶剂 DMF, 在 50℃ 下, 流动速率为 1.0 mL/min. 聚合物的粘度采用乌氏粘度计, 30℃ 下的 DMF 溶液. 采用紫外光分光光度计 U-3400 (Hitachi 公司, 日本) 测定聚合物紫外吸收光谱. 曝光源为 436 nm 的 g-line 紫外光源, Dektak 台式表面轮廓仪 (Veeco 公司, 美国) 测定膜厚, 扫描电镜 (SEM) S-800 (Hitachi 公司, 日本) 观察图形的结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体 3 的合成

如图 1 所示,不对称性单体 4-(2,4-二氨基苯

氧基)苯甲酸 3 根据文献[16,17]已合成. 单体 3 及中间体的结构分别由 IR,  $^1\text{H-NMR}$  谱图所证实. 单体的 $^1\text{H-NMR}$  谱图如图 2 所示. 结果表明单体 3 是我们所需要的结构,而且无副产物.

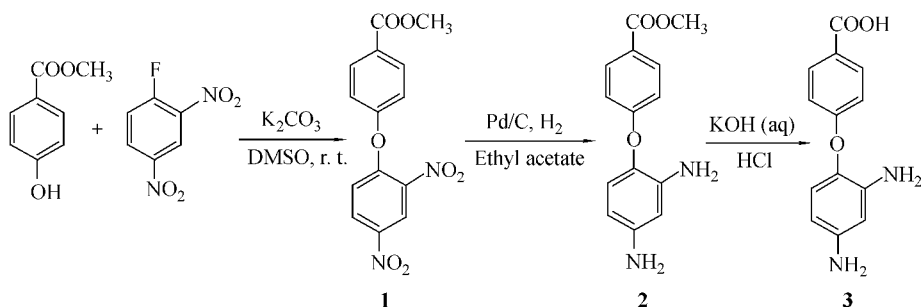


Fig. 1 Synthesis of monomer 4-(2,4-diaminophenoxy)benzoic acid 3

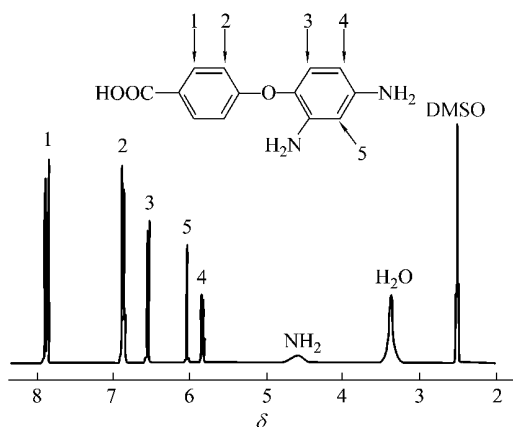


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of monomer 4-(2,4-diaminophenoxy)-benzoic acid 3 in  $\text{DMSO}-d_6$

### 2.2 支化聚酰胺 a 的合成

支化聚酰胺的合成是以 TPP/Py 为催化剂在  $100^\circ\text{C}$  下进行的. 其合成路线如图 3 所示.

所得支化聚酰胺的比浓对数粘度 ( $\eta_{\text{inh}}$ )、重均分子量为 ( $M_w$ )、多分散指数 ( $M_w/M_n$ ) 分别为  $0.39 \text{ dL/g}$ 、 $7.49 \times 10^4$  和 1.88. 聚合物的结构由 IR,  $^1\text{H-NMR}$  谱所确定. 由 IR 测试结果知,在  $1652$  或  $1655 \text{ cm}^{-1}$  处出现了酰胺基团中的羰基特征峰,而  $1688 \text{ cm}^{-1}$  处的羧酸羰基峰消失,同时观察到  $3361 \text{ cm}^{-1}$  处的氨基特征峰. 然而聚合物的 $^1\text{H-NMR}$  谱图(图 4)清楚地显示了末端结构单元、线形结构单元和支化结构单元中的酰胺基团上的氢的化学位移. 其中  $\delta = 9.97$  为单体对位氨基与羧基反应形成的线形结构单元中酰胺基团上的氢的

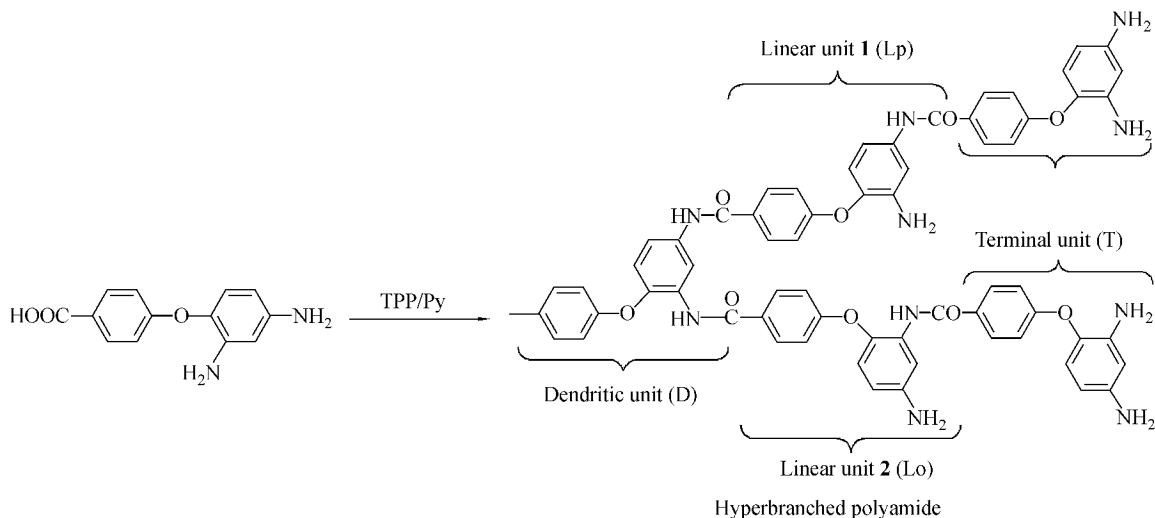


Fig. 3 Synthesis of branched polyamide a

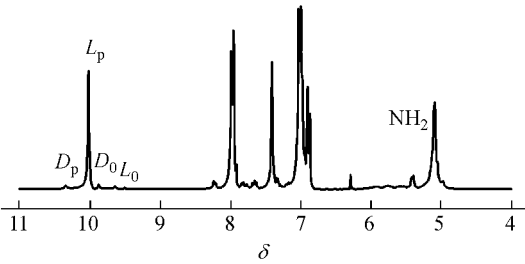


Fig. 4 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of branched polyamide a

化学位移 ( $L_p$ ), 为较大的一个峰 3 个小峰 ( $\delta = 10.29, 9.80$  和  $9.43$  分别为对位氨基反应所形成的支化结构单元中酰胺基团上的氢的化学位移 ( $D_p$ )、邻位氨基反应所形成的支化结构单元中酰胺基团上的氢的化学位移 ( $D_o$ ), 和邻位氨基反应所形成的线形结构单元中酰胺基团上的氢的化学位移 ( $L_o$ ). 根据 Frey 关于支化度 (DB) 的定义, 基于单体  $AB_n$  的高支化聚合物而与分子量无关的

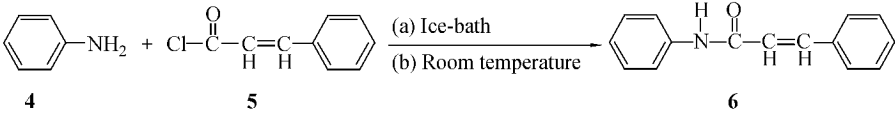


Fig. 5 Synthesis of model compound 6

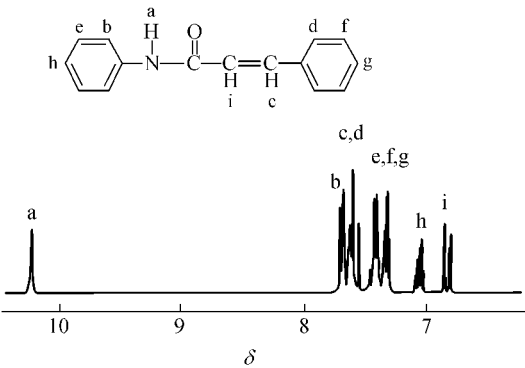


Fig. 6 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of model compound 6

2.4 支化聚酰胺 b 的末端化

基于上述模型化合物形成的条件, 支化聚酰胺的末端化按图 7 所示的方法进行. 所得末端化的支化聚酰胺的  $\eta_{inh}$ 、 $M_w$ 、 $M_w/M_n$  分别为 0.64、 $13.1 \times 10^4$  和 3.5. 从 <sup>1</sup>H-NMR 谱图的结果 (图 8) 知, 末端化支化聚酰胺中主要是支化结构单元的酰胺基氢的化学位移  $D_p$  和  $D_o$ , 证明已末端化.

2.5 聚合物的性质

支化聚酰胺 a 和末端支化聚酰胺 b 的性质如表 1 所示.

一个 DB 的一个表达式  $DB = 2D/(2D + L)^{[18]}$ . 在现有的体系中, DB 的形式为  $DB = 2D/(2D + L_p + L_o) = (D_p + D_o)/(D_p + D_o + L_p + L_o)$ .  $D_p$ ,  $D_o$ ,  $L_p$  和  $L_o$  四个峰的积分面积值代入得聚合物的 DB 为 0.36.

2.3 模型化合物 6 的合成

由于支化聚酰胺结构中含有大量的氨基, 氨基的存在会影响支化聚酰胺后续所发生的反应 (光交联反应), 必须进行末端化, 末端化试剂是肉桂酰氯. 模型反应由苯胺和肉桂酰氯之间进行, 目的是为了确定支化聚酰胺末端化的条件, 以及新形成酰胺基团中氢的化学位移. 其反应式如图 5 所示. 模型化合物的 IR 图表明在 3450, 3343, 1655, 和  $1534\text{ cm}^{-1}$  处均为酰胺基团中 N—H 的特征谱带. 从 <sup>1</sup>H-NMR 谱图 (图 6) 可知, 在 ( $\delta = 10.21$  处为酰胺基中氢的化学位移. 结果表明肉桂酰氯基团能与氨基反应, 而无其他副产物形成.

Table 1 Thermal properties of polyamide a and end-modified polyamide b

| Polyamide | $T_{is} (^{\circ}C)$ | $T_{dl0} (^{\circ}C)$ |
|-----------|----------------------|-----------------------|
| a         | 356                  | 409                   |
| b         | 296                  | 360                   |

所有聚合物在室温下容易溶解在极性溶剂中, 如 NMP、DMAc、DMF 和 DMSO, 但不溶于丙酮、甲醇、四氢呋喃. 聚合物具有良好的溶解性, 是由于存在可降低分子链之间的缠结的支链.

2.6 光敏性的评价

对末端化聚酰胺 b 进行了紫外光谱分析, 发现在 360 nm 以上没有吸收, 选择 450 nm 以下有吸收的 PTMA 作为光酸产生剂<sup>[19]</sup>, 此外选择高活性并可酸催化交联的 MBHP 为交联剂. 根据文献 [20, 21] 可知, 此体系的交联机理可表示为图 9.

通过初步优化交联剂 MBHP 的量以及预烘温度, 考察了聚合物 b 为 85 wt%、交联剂 MBHP 为 10 wt%、和光酸产生剂 PTMA 为 5 wt% 所组成的光敏性聚合物体系. 此光敏性聚合物体系的光敏曲线如图 10 所示, 从图中可见, 对 436 nm 的光源来说, 其感度 ( $D_{0.5}$ ) 和对比度 ( $\gamma_{0.5}$ ) 分别为  $250\text{ mJ/cm}^2$  和 1.4.

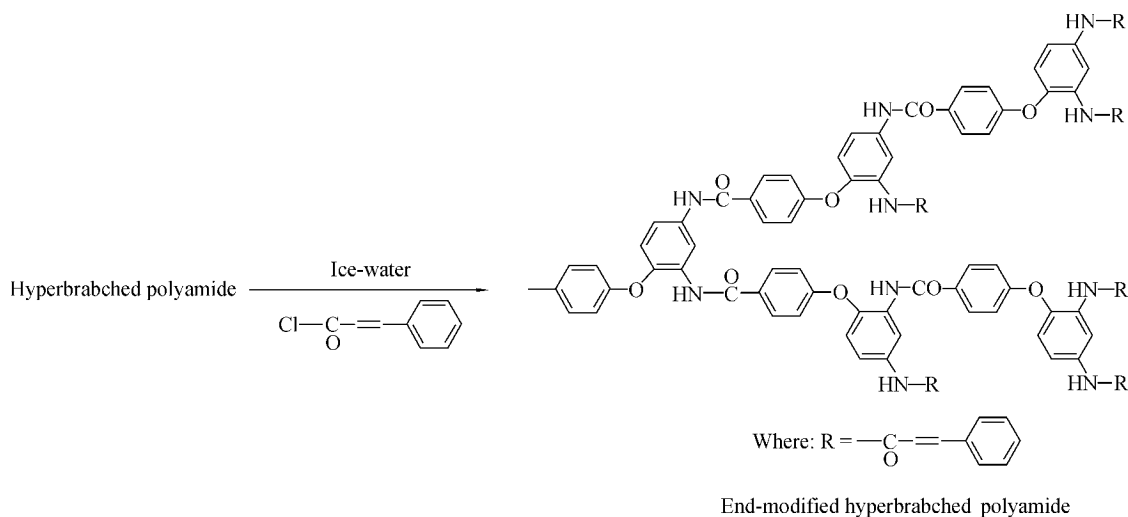
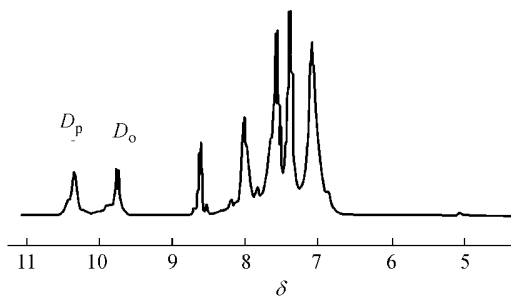
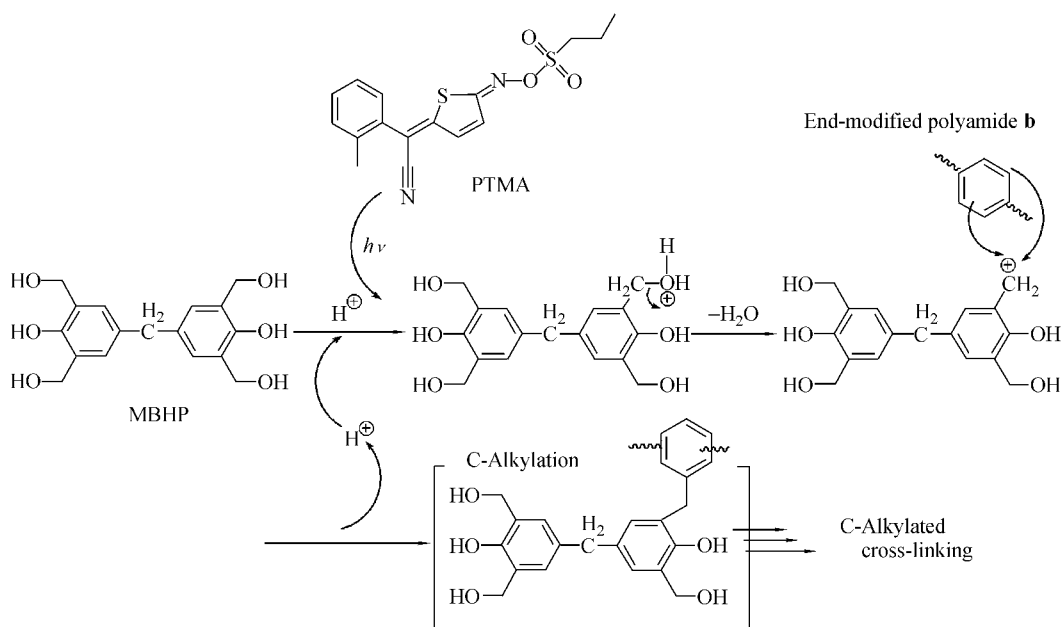
Fig. 7 Synthesis of branched polyamide with cinnomyl group **b**Fig. 8  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of hyperbranched polyamide **b**

图 11 给出了光敏性聚合物膜光刻后的电子扫描电镜照片. 其中曝光量为  $350 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , 显影液为 DMF, 显影时间为  $10 \text{ s}$ , 漂洗液为水. 其图形为负型, 因为曝光部分发生交联反应, 不溶于显影液 DMF 中, 而未曝光部分溶于显影液 DMF. 其分辨率达  $40 \mu\text{m}$  左右.

综上所述, 带有肉桂酰基团的支化聚酰胺 **b** 与交联剂 (MBHP) 和光酸产生剂 (PTMA) 所组成的

Fig. 9 Mechanism for acid-catalyzed cross-linking of end-modified polyamide **b** with MBHP

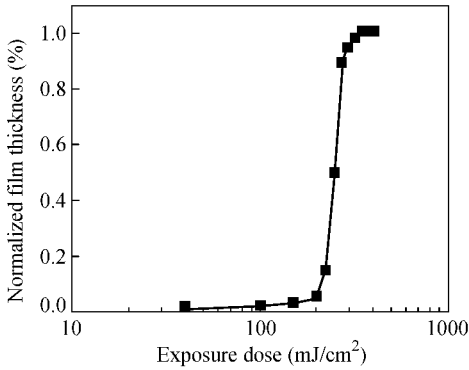


Fig. 10 Exposure characteristic curve of polymer **b** (85 wt%), MBHP (10 wt%) and PTMA (5 wt%)

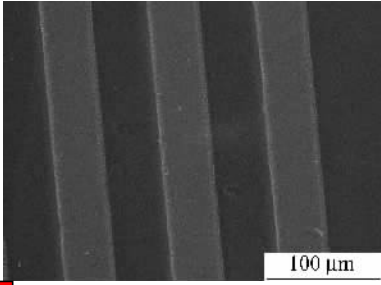


Fig. 11 Scanning electron micrograph of the pattern from polymer **b** (85 wt%), MBHP (10 wt%) and PTMA (5 wt%)

光敏性聚合物体系,对 436 nm 的光源来说,其感

度( $D_{0.5}$ )和对比度( $\gamma_{0.5}$ )分别为 250 mJ/cm<sup>2</sup> 和 1.4.所形成的图形为负型,且图案清晰,分辨率可达 40 μm 左右.

致谢 感谢东京工业大学有机高分子专攻上田充教授实验室在光敏性评价方面给予良好的建议和帮助.

REFERENCES

1 Kim Y H,Wdbster W O. *Macromolecules*,1992,25 5561 ~ 5572

2 Hawker C J,Chu F. *Macromolecules*,1996,29 4370 ~ 4380

3 Brigitte V. *J Polym Sci Part A Polym Chem*,2000,38 2505 ~ 2525

4 Yang G,Jikei M,Kakimoto M. *Macromolecules*,1998,31 5964 ~ 5966

5 Peng H,Dong H C,Dong Y P,Jia D M,Tang B Z. *Chinese J Polym Sci*,2004,22(6) 501 ~ 503

6 Imai Y. *High Perform Polym*,1995,7 337 ~ 345

7 Imai Y,Maldar N N,Kakimoto M. *J Polym Sci Polym Chem Ed*,1985,23 1797 ~ 1803

8 Liou G S,Hsiao S H. *J Polym Sci Part A Polym Chem*,2001,39 1786 ~ 1799

9 Liou G S. *J Polym Sci Part A Polym Chem*,1998,36 1937 ~ 1943

10 Kim Y H. *J Am Chem Soc*,1992,114 4947 ~ 4948

11 Yang G,Jikei M,Kakimoto M. *Macromolecules*,1999,32 2215 ~ 2220

12 Wang K L,Jikei M,Kakimoto M. *J Polym Sci Part A Polym Chem*,2004,42 3200 ~ 3211

13 Jian Xigao (蹇锡高),Wang Ruiling(王瑞玲),Zhu Xiuling(朱秀玲),Liu Cheng(刘程),Zhang Souhai(张守海). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2001,(5) 576 ~ 579

14 Zhu Xiuling(朱秀玲),Jian Xigao (蹇锡高),Wang Ruiling(王瑞玲),Liu Cheng(刘程),Zhang Yuanhong(张元红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2002,(1) 83 ~ 87

15 Liu Cheng(刘程),Liu Pengtao(刘鹏涛),Wang Mingjing (王明晶),Liang Qizhen(梁启振),Wang Guoqing(王国庆),Jian Xigao (蹇锡高). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2005,(4) 574 ~ 578

16 Wang K L,Imai Y,Jikei M,Kakimoto M. *Polym J*,2004,36 804 ~ 811

17 Xiao J J,Imai Y,Li L,Teruaki H,Kakimoto M. *Polym J*,2006 38 827 ~ 834

18 Hölter D,Burgath A,Frey H. *Acta Polym*,1997,48 30 ~ 35

19 Asakura T,Yamato H,Ohwa M. *J Photopolym Sci Tech*,2000,13 223 ~ 230

20 Watanabe Y,Fukukawa K,Ando S,Ueda M. *Polym J*,2005,2005,37(4) 270 ~ 276

21 Watanabe Y,Fukukawa K,Shibasaki Y,Ueda M. *J Polym Sci Part A Polym Chem*,2005,43 593 ~ 599

## END-MODIFIED POLYAMIDE/PHOTOACID GENERATOR/CROSSLINKER THREE-COMPONENT NEGATIVE-TYPE PHOTSENSITIVE BRANCHED POLYAMIDE

XIAO Jijun<sup>1</sup>, HAYAKAWA Teruaki<sup>2</sup>, KAKIMOTO Masa-aki<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> Department of Polymer Material, Hebei University of Science and Technology, No.186 Yuhua East Street, Shijiazhuang 050018)

<sup>(2)</sup> Department of Organic and Polymeric Material, Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552-S8-26, Japan)

**Abstract** A three-component negative-type photosensitive branched polyamide based on an end-modified polyamide **b**, 4,4'-methylenebis [2,6-bis (hydroxymethyl) phenol] (MBHP) as a cross-linker and a photoacid generator (5-propylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-ylidene)-2-(methylphenyl) acetonitrile (PTMA) has been developed. The polymer **b** was prepared from a branched polyamide **a** having degree of branching of 0.36 and cinnamyl chloride, while polymer **a** was synthesized from an ABB' type monomer, 4-(2,4-diaminophenoxy) benzoic acid **3** in the presence of triphenyl phosphite/pyridine (TPP/Py) as a condensing agent. **3** was prepared in three steps starting from the displacement of 4-hydroxybenzoic acid methyl ester with 2,4-dinitrofluorobenzene in the presence of potassium carbonate, the nitro groups of 4-(2,4-dinitrophenoxy) benzoic acid methyl ester **1** were reduced to amino groups by hydrogenation in ethyl acetate, and subsequent alkaline hydrolysis of the resulting 4-(2,4-diaminophenoxy) benzoic acid methyl ester **2**. In order to avoid the effect of polymer **a** with amino groups on the subsequent reaction (light crosslinking) of the branched polymer, the end-modification of the amino groups was carried out by using cinnamyl chloride **5**. Prior to the end-modification of polymers, the reaction of aniline **4** and **5** for determining whether the desired model compound **6** was formed in quantitative yield to constitute a polymer-forming reaction and to confirm the structure of polymers was studied. The end-modification reactions of polymer **b** was performed based on the reaction conditions of the model compound above described. Followed by end-modified polymer **b** with cinnamoyl was successfully prepared with cinnamyl chloride. The monomer **3**, model compound **6** and the polymers were characterized by <sup>1</sup>H-NMR. The average molecular weights of the polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC). The thermal stability of the polymers was measured by thermogravimetric analysis (TGA) under a nitrogen atmosphere. The findings show that the monomer **3** and model compound **6** were successfully synthesized. Degree of branching of branched polyamide **a** was 0.36, calculated from <sup>1</sup>H-NMR, according to the definition of degree of branching given by Frey. Inherent viscosities ( $\eta_{inh}$ ), weight-average molecular weight ( $M_w$ ) and polydispersity ( $M_w/M_n$ ) of polymer **a** and **b** were 0.39 dL/g, 0.64 dL/g,  $7.49 \times 10^4$  and  $1.31 \times 10^5$ , 1.88 and 3.5, respectively. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to measure the thermal stability of the polymers, 5% weight loss temperature ( $T_{5\%}$ ) of polymer **a** was observed at 356°C, which is higher than that of polymer **b** (356°C). The difference in TGA traces may be caused by the terminal cinnamoyl groups. Almost resulting polyamide **a** and end-capping polyamide **b** showed excellent solubility and readily dissolved in various solvents such as *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), *N,N'*-dimethylacetamide (DMAc), *N,N'*-dimethylformamide (DMF). The photosensitive polymer containing polymer **b** (85 wt%), MBHP (10 wt%) and PTMA (5 wt%) showed a clear negative image featuring 40  $\mu$ m line and space pattern when it was pre-baked at 100°C for 10 min, subsequently exposed to a 436 nm light (*g*-line) and developed with a developer of DMF at 25°C for 10 s, rinsed with water (H<sub>2</sub>O), post-baked at 110°C for 3 min.

**Keywords** Negative-type photosensitive polymer, Branched polymer, Low degree of branching, Cinnamyl chloride