

·研究简报·

重氮树脂与十二烷基硫酸钠相互作用研究*

罗 峰 杨 磊 曹维孝**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 重氮树脂, 十二烷基硫酸钠, 负性 PS 版

随着化学与生命科学领域的发展,大分子与小分子在溶液的相互作用越来越受到关注.表面活性剂因其具有自组装能力,它与大分子的特殊作用更引起人们的兴趣^[1~4].目前这方面的研究主要可归纳为两个方面,一是不带电聚合体与表面活性剂,如聚乙烯醇与十二烷基苯磺酸钠^[5]、聚(N-异丙基丙烯酸酰胺)^[6]、聚(环氧乙烷-环氧丙烷)嵌段共聚体^[4]以及天然高分子明胶^[7]和骨胶原^[8]等与十二烷基硫酸钠(SDS)的相互作用.研究表明,表面活性剂分子并不以单个分子结合到聚合体上,而主要是以聚集体的形式同大分子结合.二是聚电解质与表面活性剂体系.此方面的研究以负离子聚电解质与阳离子表面活性剂体系为主,如聚苯乙烯磺酸钠与辛基三甲基溴化铵^[9],聚丙烯酸钠与十六烷基三甲基溴化铵^[10],纤维素硫酸钠与阳离子表面活性剂^[11],以及聚氨基酸如聚赖氨酸与十六烷基三甲基溴化铵^[12]等.

聚正离子电解质与阴离子表面活性剂相互作用相对研究较少, Fundin 等研究了聚(丙烯酸三甲胺基乙酸盐)与 SDS 体系,表明 SDS 在正离子聚合链聚集并使聚合体的流体动力学半径减小^[13].最近俞淑艳等在研究主链型聚正离子电解质如 $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}_n$ 与 SDS 相互作用时,观察到在聚电解质溶液中加入 SDS 时,先是产生聚电解质-SDS 复合物沉淀,但当继续加入 SDS 时,沉淀又溶解,并从聚合物链与 SDS 间的疏水相互作用对此现象作了解释^[14].

二苯胺-4-重氮盐/甲醛树脂即重氮树脂是一种侧链带重氮盐基团的聚正离子,它与阴离子表面活性剂的相互作用文献报道较少.以重氮树脂为聚正离子的聚电解质复合物具有特殊性,因为该复合物中含有感光性重氮盐基团($-\text{N}_2^+$),它在光照下能发生光解并最终导致重氮树脂交联.本文报道重氮树脂与 SDS 相互作用并试图将其用于阴图 PS 版感光液的制备.

1 实验

重氮树脂从二苯胺-4-重氮盐酸盐与多聚甲醛在浓硫酸介质中缩聚制备^[15].重氮树脂与 SDS 在水溶液中的相互作用由分光光度法检测,测定溶液中 380 nm(重氮树脂中重氮盐基团的特征吸收)的吸光度来表征溶液中重氮树脂的量.重氮树脂在水溶液中的光解

* 1997-11-15 收稿, 1998-01-22 修稿;国家自然科学基金资助课题(基金号 59633110); ** 通讯联系人

在高压汞灯光照下进行,从 380 nm 吸光度的下降表征光解的程度.重氮树脂在 SDS 水溶液中的热分解,在避光下 67 °C 恒温槽中进行,每加热一定时间后,检测被加热溶液的吸光度,从 380 nm 吸光度值的下降表征热分解程度.

2 重氮树脂与 SDS 相互作用

在 SDS 加量比较少时,随 SDS 加入,重氮树脂从水溶液中沉出,380 nm 处溶液的吸光度(经体积校正后的吸光度)下降,直至吸光度降至最低值.继续加 SDS 时,沉出的重氮树脂会逐渐溶解,溶液的吸光度重又上升.直至完全溶解时升至接近溶液最初的吸光度(图 1)

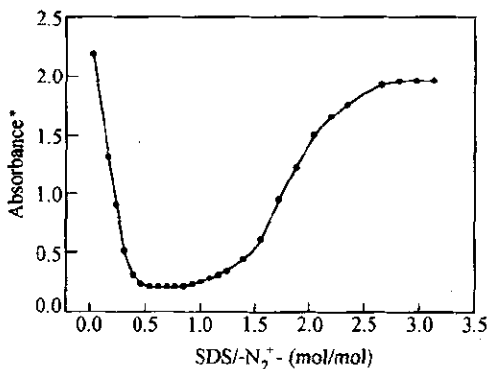
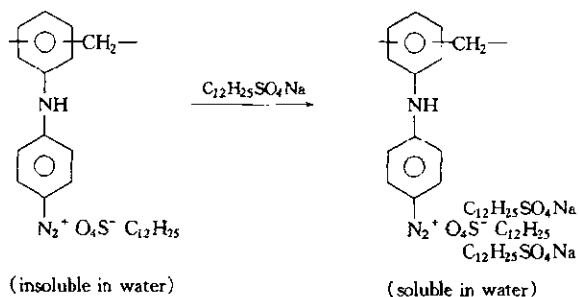


Fig.1 Variation of the solution absorbance as a function of molar ratio of SDS/ $-N_2^+$

已经沉出的重氮树脂重新溶解是由于 SDS 的疏水相互作用,示意如下:



从图 1 可见,大约一半的 HSO_4^- 被 SDS 负离子置换时,重氮树脂将从水溶液中沉淀出来.继续加 SDS,使已经结合到重氮树脂上的 SDS 与新加进去的 SDS,由于存在疏水相互作用而聚集,此作用在 $\text{SDS}^-/-N_2^+$ 摩尔比 > 1.0 时更加明显.聚集有过量 SDS 的重氮树脂,因亲水性增加而重又溶进水中,在 $\text{SDS}^-/-N_2^+$ 约 3.0 时达到最大,此时溶液的吸光度几乎与起始溶液相同,表明差不多全部重氮树脂溶到了水中.

SDS 对重氮树脂的这种沉淀—溶解双重性质,对于重氮树脂作为阴图 PS 版感光剂的应用非常有益:为了增加重氮树脂的亲油墨性和抗气候性,实际应用中,必须将无机负离子转换到有机负离子,此时的重氮树脂不再溶于水,只能用乙二醇单甲醚等有机溶剂来配制感光液.今证实由于 SDS 水溶液能溶解有机负离子型重氮树脂,从而能用 SDS 水溶液来配置阴图 PS 版感光液.

3 重氮树脂—SDS 水溶液的光、热分解性质

图 2 为重氮树脂-SDS 水溶液的光分解谱图.

从图可见,重氮树脂在 SDS 水溶液中的分解是很快的,在实验条件下,一分钟内,溶液中的重氮树脂几乎完全分解,表明在 SDS 水溶液中,重氮树脂仍维持其高的光敏性.

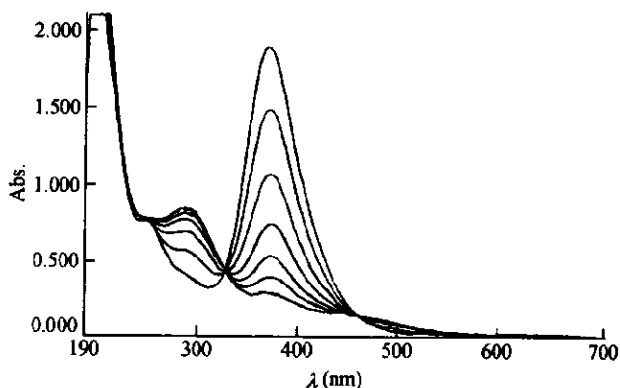


Fig. 2 The absorption spectra of diazo-resin-SDS aqueous solution under irradiation of UV light
 $[-N_2^+] = 7.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[SDS] = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, Irradiation intensity: $1.6 \times 10^{-1} \text{ mW/cm}^2$, Irradiation time(s) (top to low): 1.0; 2.10; 3.20; 4.30; 5.40; 6.50; 7.60

出乎我们预料而十分重要的结果是重氮树脂在 SDS 水溶液中的热分解比在乙二醇单甲醚中慢得多, 表 1 列出此两种情况下的热分解.

Table 1 The k_d and $t_{1/2}$ of thermal decomposition of diazo-resin in SDS aqueous solution or in 2-methoxyethanol at 70°C

	SDS aqueous solution (0.2 mol/L)	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$k_d (\text{min}^{-1})$	3.9×10^{-3}	2.3×10^{-2}
$t_{1/2} (\text{min})$	177.9	30.1

k_d : the rate constant of thermal decomposition; $t_{1/2}$: The half life period at which 50% decomposition has taken place

从表列数据可见, 重氮树脂在 SDS 水溶液中的分解比在乙二醇单甲醚中慢得多, 其分解速度常数几乎小了 5 倍, 分解半衰期从 30min 提高到了近 180min. 这一结果在理论上非常有意义, 在应用上也是十分重要的. 不仅表明用水可作为阴图 PS 版感光液的溶剂, 而且还大幅度地提高了感光液的贮存稳定性.

关于重氮树脂为何在 SDS 水溶液中热分解速度降低, 而稳定性提高的问题, 我们分析, 是与 SDS 的自聚集性质有关. 由于这种自聚集性质, 溶液中的 SDS 分子已经结合在重氮基正离子的 SDS 为起点, 在其周围聚集, 从而保护了重氮基免受亲核试剂的进攻而得到稳定.

4 重氮树脂-SDS 感光膜的光成像性能与印刷性能

室温下重氮树脂在 0.15 mol/L SDS 水溶液中的溶解可达到 5% (重量) 以上, 其溶液可直接用于涂膜进行光成像试验和制备印刷版. 在印刷用铝版上涂上述的重氮树脂-SDS 水溶液, 暗处热风吹干, 涂膜厚约 1μ 左右. 在已吹干的感光膜上复盖一张阴图底片, 于 300W 高压汞灯 (照距 30cm) 下曝光 1min 后在水中显影, 得到正好与底片黑白相反的清晰图像, 即曝光部位的重氮树脂因发生光交联而留在铝版上, 未曝光部位仍溶于水而被洗去. 由于留在铝版上的是有机负离子重氮树脂, 从而图像部分非常容易亲油墨, 非图像

部分(即铝版)亲水不亲油墨,这样上墨后即可进行印刷。

REFERENCES

- 1 Isogai N, Gong J P, Osada Y. *Macromolecules*, 1996, 29:6803~6806
- 2 Ponomarenko E A, Waddon A J, Bakeev K N, et al. *Macromolecules*, 1996, 29:4340~4345
- 3 Antonietti M. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197:2713~2727
- 4 Hecht E, Hoffmann H. *Langmuir*, 1994, 10:86~91
- 5 Taylor P. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274:1061~1071
- 6 Walter R, Ricka J, Quellet Ch, et al. *Macromolecule*, 1996, 29:4019~4028
- 7 Henriquez M, Abuin E, Lissi E. *Colloid Polym Sci*, 1993, 271:960~966
- 8 Henriquez M, Lissi E, Abuin E. *Macromolecules*, 1994, 27:6834~6840
- 9 Antonietti M. *Macromol Chem Phys* 1996, 197:2713~2727
- 10 Fundin J, Hasson P, Brown W, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:1118~1126
- 11 Richau K, Schwarz H H, Apostel R. *J Membr Sci*, 1996, 113:31~41
- 12 Furst E M, Pagac E S, Tilton R D. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35:1566~1571
- 13 Fundin J, Brown W, Vethamuthu M S. *Macromolecules*, 1996, 29:1195~1203
- 14 Yu Shuyan(俞淑艳). Doctoral thesis, Peking University, 1997
- 15 Cao Shugang(曹曙光), Wang Renxiang(王仁祥), Cao Weixiao(曹维孝). *Photographic Science and Photochemistry*, 1996, 14:44~46

THE INTERACTION OF DIAZORESIN AND SODIUM DODECYL SULFATE

LU Hao, YANG Lei, CAO Weixiao

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The interaction between diazo-resin and sodium dodecyl sulfate (SDS) was investigated in aqueous solution. The results show that with addition of SDS into the diazo-resin solution, the complex from diazo-resin and SDS forms a precipitate in the ratio of $\text{SDS}^-/\text{N}_2^+$ -(mol/mol) < 0.5, then the precipitate become soluble with the further addition of SDS. It was confirmed that the diazo-resin-SDS complex solution possesses excellent thermostability as well as high photosensitive behavior and exhibits a powerful latent use as a photosensitive agent in the preparation of negative PS plate.

Key words Diazo-resin, Sodium dodecyl sulfate, Negative PS plate