

· 研究简报 ·

重氮树脂—聚磷酸复合物*

李 琪 陈金玉 李子臣 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, 聚磷酸, 聚电解质复合物, 自组装

带有相反电荷(通常在侧链)的聚电解质, 通过静电相互作用形成的复合物, 称聚电解质复合物(PEC). PEC已有很多研究^[1-3], 也有一些应用的报道^[4,5]. 重氮树脂(DR), 一种由二苯胺-4-重氮盐与多聚甲醛在浓硫酸中缩合得到的缩聚物^[6], 因侧链带重氮基, 所以是正离子聚电解质. 它能与各种负离子聚电解质生成感光性的 PEC, 并可用作光成像体系的感光剂^[7,8].

DR 与聚磷酸(PPA)生成重氮基为正离子, 磷酸基为负离子的复合物, 这种复合物文献上未有报道. 本文初步研究了这种复合物的制备与性质.

1 重氮树脂-聚磷酸复合物(DR-PPA)制备

重氮树脂(DR)合成见文献^[6], $\eta_{sp}/C = 0.15 \text{ g dL}^{-1}$, $M_n \sim 2500 \text{ g mol}^{-1}$. 聚磷酸(PPA, ACROS 产品, M_n 为 600, M_w 为 5900, GPC 测水体系, 葡聚糖为标准物), 无色粘稠物(84% P_2O_5). 将 1.86 g DR(0.005 mol 重氮基)溶于 40 mL 水, 1.0 g PPA(0.012 mol 磷酸基)也溶于 40 mL 水, 再将 PPA 水溶液加到 DR 的水溶液中, 得到棕色粘稠物, 用水多次洗涤后在室温避光下预干燥, 研碎后再用水多次洗涤, 真空干燥.

2 DR-PPA 在十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液的溶解

DR-PPA 几乎不溶于水, 在 SDS 水溶液中有一定的溶解度. 溶解试验进行如下: 取过量的 DR-PPA 加到不同浓度(0.05 ~ 0.15 mol/L) SDS(乙醇重结晶)的水溶液中, 室温下搅拌 12 h, 过滤后测水溶液中重氮基(370 nm)的吸光度, 从 DR-吸光度曲线计算 DR-PPA 的溶解量.

3 DR-PPA 在 SDS 水溶液的光分解

在不同浓度的 SDS 水溶液中配制 10^{-4} ~ 10^{-5} mol/L DR-PPA 溶液, 从 UV-vis 分光光度计

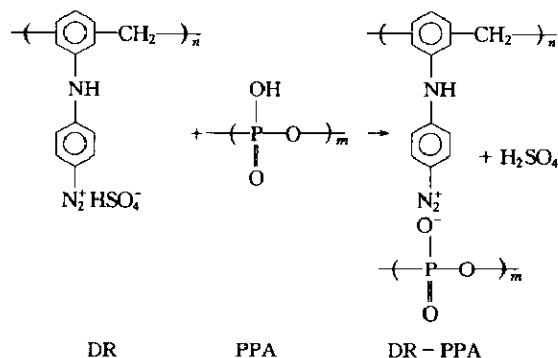
(Schimadzu-250)测定光照前 DR 在 370 nm(重氮基的特征吸收)的吸光度 A_0 , 及光照 t 时间后的吸光度 A_t , 以及分解完时的残留吸光度 A_e . 由于吸光度与吸光物质的浓度成正比(Beer-Lambert 定律), 从吸光度的下降即可计算出光分解的量($D\%$), 即 $D\% = 1 - (A_t - A_e)/(A_0 - A_e) \times 100\%$.

4 DR 及 PPA 的自组装

每个 DR, PPA 链上各带有多可反应基团, 所以通过静电力可以自组装. 分别配制浓度为 2 mg/mL 的 DR 和 PPA 的水溶液, 取一新剥离的云母片(其表面在水中带负电荷)为片基, 先将片基在 DR 水溶液中浸 5 min, 用水冲洗后凉风吹干, 再于 PPA 的水溶液浸 5 min, 同样用水冲洗后凉风吹干, 完成一次组装循环. 每一组装循环在云母片的两个面上各组装上一层 DR-PPA 层. 也可以在经阳极氧化的铝版(印刷用铝版)上组装, 此时每一组装循环在铝版的氧化面上组装上一层 DR-PPA 层. 铝版上组装膜的吸光度, 可用反射法测定.

5 DR-PPA 复合物的感光性与光反应

DR 与 PPA 水溶液混合, 生成 DR-PPA 复合物沉淀, 反应如下:



* 2000-01-13 收稿, 2000-03-10 修稿; 科学基金资助课题(基金号 29774001, 29874001); ** 通讯联系人

DR-PPA 复合物不溶于水,在十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液中有一定的溶解,20℃时,在 100 mL 0.05, 0.10, 0.15 mol/L 的 SDS 水溶液的溶解量分别为:0.25, 1.10 和 1.80 g. 溶解机理与 DR-PSS(聚苯乙烯磺酸钠)复合物在 SDS 水溶液的溶解^[8]是一样的,在此不再讨论.

DR-PPA 由于含有重氮基,在光照下重氮基分解,继而发生交联等反应,所以是一类光敏性物质.将 DR-PPA 溶于 0.15 mol/L 浓度的 SDS 水溶液,或将它们涂布在片基(印刷用铝版)上形成的薄膜,在紫外光下光解,光解反应均符合一级反应动力学(图 1).

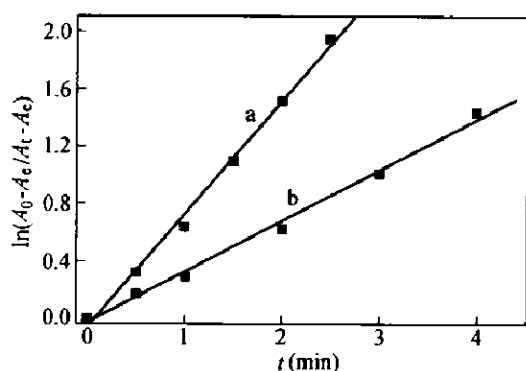
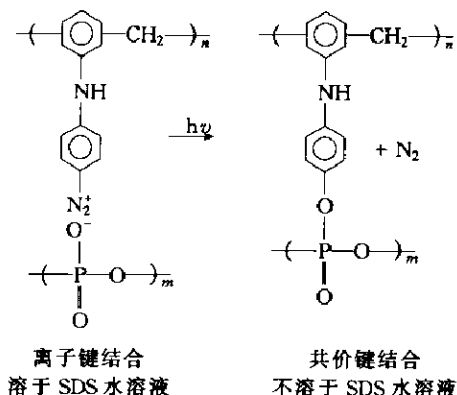


Fig. 1 The photodecomposition of DR-PPA in 0.15 mol/L SDS aqueous solution (a) or its solid film (b)

Irradiation intensity (360nm): $260 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

将 DR-PPA/SDS 溶液涂布在基片的膜,上面覆盖一张有文字或图象的照相底片,紫外灯下曝光后再 SDS 水溶液显影,光照部分因发生光交联反应,不能被 SDS 水溶液溶解,未光照部分因溶解而除去,从而得到与照相底片相反的图象.所以 DR-PPA/SDS 水溶液可以作为一种光成象感光液使用.参照 DR-PSS 复合物膜的光反应机理^[7], DR-PPA 膜的光反应可表示如下:



光照中 DR-PPA 的重氮基分解,随着 N_2 的离去,DR-PPA 的离子键结合转变为共价键结合,离子键交联转变为共价键交联,从而光照部分不再溶于 SDS 水溶液。

6 DR, PPA 的自组装膜及其光反应

按实验描述的方法,先将云母片基在 DR 水溶液(1~2 mg/mL)浸泡、水洗、吹干,然后在 PPA 水溶液(1~2 mg/mL)浸泡,水洗,吹干。每一循环,在片基的正反面各上一层 DR-PPA,反复操作,得到所需的自组装多层膜。从 UV-vis 光谱可以测出单层膜的吸光度约为 0.02。图 2 表示多层膜的吸光度与层数的关系。从图 2 可见,每增加一层,吸光度增加 ~0.02,表明 DR,PPA 的自组装是很均匀的。

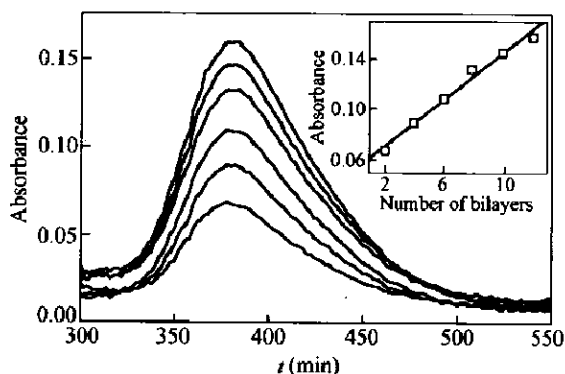


Fig. 2 The UV-Vis spectra of multilayer films with different DR-PPA layer numbers Layer number: (bottom to top): 2, 4, 6, 8, 10; The inset plot represent the relationship of the absorbance and layer numbers

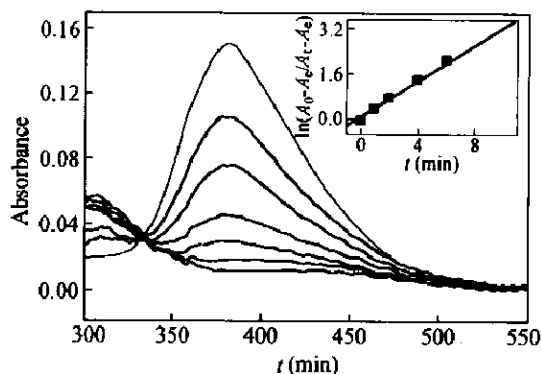


Fig. 3 The UV-Vis spectra of multilayer films (6 layers DR-PPA) at different irradiation times

Irradiation intensity(360 nm):260 μ W/cm²

Irradiation time: (min, top to bottom): 0, 1, 2, 4, 6, 10, 30; The inset plot represents the relationship of the $\ln(A_0 - A_e/A_i - A_e)$ and irradiation time

DR-PPA 多层膜是光敏性的,图 3 是 6 层膜不同光照时间的 UV-vis 光谱.从其右角的插入图可见,DR-PPA 多层膜的光解,符合一级动力学的关系.

通过静电相互作用形成的超薄膜,层-层间以

离子键结合,所以稳定性尤其是耐溶剂性不好,是此类膜普遍存在的问题.但 DR-PPA 多层膜,经紫外光照处理时,层-层间的离子键转为共价键,膜的稳定性提高,所以经过光照处理的膜,不再被极性溶剂溶解.

REFERENCES

- 1 Petrek K. Polyelectrolytes. Hers M D Ed. New York: John Wiley & Sons, 1993. 265 ~ 297
- 2 Tsuchida E, Kokufuta E, Dubin P. J. Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1994, A31: 1 ~ 6
- 3 Mark H F. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1988 (Vol 11). 720 ~ 737
- 4 Kotz J, Kosmella S. J. Colloid and Interface Sci, 1994, 168: 505 ~ 509
- 5 Kasperchik V P, Bilyukovich A V, Svyatchenko V V, Soldatov V S. USSR, SU1, 789, 254. 1993-01-23
- 6 Cao S, Zhao C, Cao W. Polymer International, 1998, 45: 142 ~ 146
- 7 Cao W, Ye S, Cao S, Zhao C. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 983 ~ 986
- 8 Cao W, Yang L, Luo H. J. Appl Polym Sci, 1998, 70: 1817 ~ 1821

DIAZOESIN-POLYPHOSPHORIC ACID COMPLEX

LI Qi, CHEN Jinyu, LI Zichen, CAO Weixiao

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

Abstract The DR-PPA polyelectrolyte complex was formed via the interaction of diazo resin (DR) and polyphosphoric acid (PPA) in aqueous solution. The DR-PPA complex does not dissolve in water but dissolves considerably in sodium dodecyl sulfate (SDS) aqueous solution. The solubility of DR-PPA in 0.05, 0.10, 0.15 mol/L SDS aqueous solution (100 mL) was determined at 20°C to be 0.25, 1.10 and 1.80 g respectively. The DR-PPA/SDS film on a substrate (modified PET film or anodized Al plate) is photosensitive and can produce an image under the exposure of UV light through a photographic film. The photodecomposition of DR-PPA in 0.15 mol/L SDS aqueous solution or in its solid film was carried out and confirmed to be, both in solution and in film, in accordance with the first order reaction in kinetics. An ultra-thin multilayer film from DR and PPA has been prepared by self-assembly technique. It was verified that the self-assembly process progresses smoothly with an absorbance increasing of ~0.02 per DR-PPA layer at 370 nm. The multilayer film is also photosensitive and its decomposition is also in agreement well with first order reaction. Under UV irradiation the ionic bond both in the coating and in self-assembly films converts to covalent bond. As a result the dissolution behavior of the DR-PPA film changes dramatically i. e. from soluble in SDS aqueous solution to insoluble because the crosslinking nature of the film changes from ionic before irradiation to covalent after irradiation.

Key words Diazo resin, Polyphosphoric acid, Polyelectrolyte complex, Self-assembly