

含卤高聚物记录材料的研究

——不同共聚单体对紫外光敏性的影响*

陈柳生 师如光**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

研究了与偏二溴乙烯(VDBr, M_1)共聚的不同单体(M_2)——丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)的性质和共聚物的序列分布对记录材料紫外光敏性的影响。结果表明,含St的紫外光敏性最高,含MA的较差。对同一类共聚物记录材料而言,光敏性与共聚物的序列分布,主要是 $P_2(M_1M_2)$ 有对应关系。本文还报道了VDBr与MA、MMA及St在 $55 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 以偶氮二异丁腈为引发剂的自由基共聚反应竞聚率(r)分别为, VDBr-MA: $r_1 = 0.72 \pm 0.05$, $r_2 = 0.72 \pm 0.05$; VDBr-MMA: $r_1 = 0.50 \pm 0.04$, $r_2 = 1.74 \pm 0.04$; VDBr-St: $r_1 = 0.40 \pm 0.04$, $r_2 = 1.12 \pm 0.04$ 。

含卤高聚物记录材料由含卤高聚物与酸敏指示剂组成,在电磁辐射如紫外光、X-光、电子束、高能粒子等作用下发生颜色变化,形成图象^[1]。它的特点是实时记录和显示,高灵敏度,使用简便,由于体系的非粒子性,所以它的分辨率高,此外适当选择指示剂可得各种色彩的图象。

我们曾根据碳-卤键离解能的不同,研究了在记录材料的聚合物中不同卤素和卤素取代度对紫外光及电子束记录灵敏度的影响^[2]。考虑到溶解度、成膜性和其它机械物理性能,光敏材料常用共聚物制成,而共聚物中近邻结构单元可影响同一种碳-卤键的光分解速度,因此共聚单体的性质及共聚物的序列分布对材料的光敏性也有一定作用,但其详细研究报道尚少。

本文从偏二溴乙烯(VDBr, M_1)与不同单体(M_2)——丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)的共聚反应出发,测定了它们的竞聚率 r_1 和 r_2 ,计算了共聚物的序列分布,进而研究了不同共聚单体的性质和共聚物的序列分布对记录材料紫外光敏性的影响。

* 曾在中国科学院1980年功能信息记录材料会议(杭州)上宣读,本刊于1981年3月16日收到。

** 现在江苏省化工研究所。

实 验 部 分

1. 单体

VDBr: 由 1, 1, 2-三溴乙烷脱溴化氢制备^[3,4], 经精制, 用 ^1H 和 ^{13}C NMR 鉴定结构, 未检出三溴乙烷和 1, 2-二溴乙烯等杂质^[5]。

MA、MMA 和 St: 按共聚反应要求精制, 折光率分别为 $(n_D^{20})_{\text{MA}} = 1.4028$, $(n_D^{25})_{\text{MMA}} = 1.4119$ 和 $(n_D^{25})_{\text{St}} = 1.5433$ 。

偶氮二异丁腈 (AIBN): 经乙醇重结晶两次, m. p. 102—104°C。

2. 聚合

采用本体聚合方法, 将不同克分子比的单体, 引发剂(单体总重的 0.1%) 装入安瓿, 除氧, 氮气保护下密封, 在 $55 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 水浴中转动聚合, 转化率控制在 5% 以内。聚合物经苯-甲醇体系重沉淀, 室温真空干燥至恒重。用汞盐滴定法测定共聚物中溴的百分含量(表 1)。

表 1 偏二溴乙烯共聚物的表征

样 品	第二单体 M_2	共 聚 物 组 成		二 单 元 组 几 率		
		Br (%Wt.)	M_1 (克分子分数)	$P_{M_1M_1}$	$P_{M_1M_2} + P_{M_2M_1}$	$P_{M_2M_2}$
I-1	MA	11.89	0.069	0.008	0.214	0.778
I-2		22.09	0.138	0.011	0.249	0.740
I-3		45.69	0.344	0.089	0.517	0.394
I-4		57.94	0.489	0.233	0.578	0.189
I-5		71.20	0.691	0.460	0.482	0.068
II-1	MMA	4.35	0.028	0.001	0.082	0.917
II-2		8.87	0.059	0.004	0.165	0.831
II-3		26.32	0.192	0.038	0.417	0.545
II-4		44.12	0.362	0.119	0.565	0.316
II-5		59.83	0.552	0.289	0.576	0.135
III-1	St	8.30	0.056	0.001	0.070	0.929
III-2		14.55	0.102	0.003	0.111	0.885
III-3		30.69	0.237	0.035	0.314	0.651
III-4		47.27	0.407	0.122	0.466	0.413
III-5		60.56	0.572	0.305	0.503	0.192

3. 光敏材料的制备

将表 1 所列共聚物配成甲苯溶液, 与二甲基黄甲苯溶液混合, 共聚物/二甲基黄(重量比)为 20/1。用甩胶法在玻片上成膜, 室温真空干燥二天, 样品在 410nm (最大吸收)的光密度控制在 0.60 ± 0.015 范围, 以保证所有样品厚度一致。

4. 光敏性测定

用 10 瓦低压汞灯(主峰波长 253.7nm) 为光源。辐射距离为 25 厘米, 进行不同时间的光照。光照前后材料的吸收光谱用 Zesiss Specord UV-Vis 分光光度计测定。

结 果 与 讨 论

1. 共聚单体的性质对紫外光敏性的影响

光敏材料受紫外光辐照前后的可见吸收光谱变化如图 1 所示。辐照前呈黄色, 最大吸收峰在 410nm 附近, 辐照后呈红色, 最大吸收峰约在 520 和 555nm (双峰)。测定表 1 所列样品的二甲基黄光敏材料的感光特性, 所得曝光量 (H)-光密度 (D) 感光特性曲线如图 2—4。

以获得不同净光密度 (ΔD) 所需辐照时间与共聚物组成的关系曲线如图 5 所示。可以看出, 对于这三类共聚物记录材料, 当 VDBr (M_1) 含量相同时, 它们的紫外光敏性却不同, 如 M_2 含量各为 0.9 和 0.5 克分子分数时, 若 ΔD 达到 0.1, 含 St 的光敏材料约需辐照 23 秒和 9 秒, 而含 MMA 或 MA 的材料则各需 54 秒和 12 秒及 60 秒和 12 秒。其它 ΔD 时, 趋势相同, 由此说明, 含 St 的光敏性最高, 含 MA 的光敏性最低。

Haldon 等对偏二氯乙烯 (VDC)-苯乙烯及偏二氯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物热分解动力学的研究指出^[6,7], 由于第二共聚组分的引入, 热分解时脱氯化氢的活化能均比聚偏二氯乙烯为低, 当引入 MMA 时, 活化能由 31

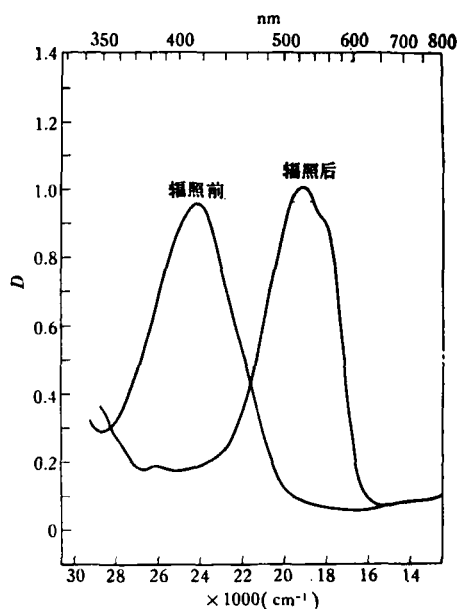


图 1 光敏材料的可见吸收光谱

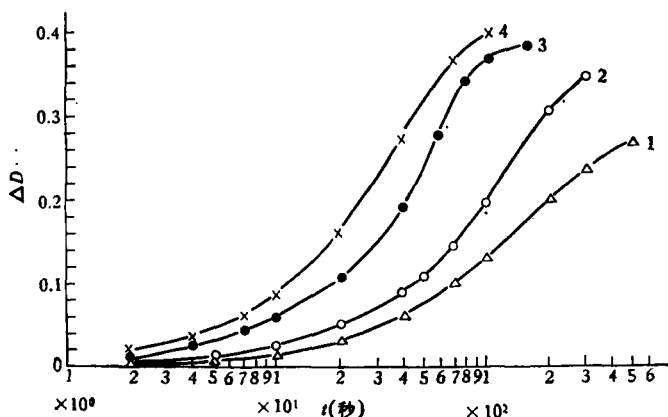


图 2 VDBr-MA 样品的 H-D 感光特性曲线

共聚物中 VDBr 的克分子分数: 1, 0.069; 2, 0.138; 3, 0.344; 4, 0.489

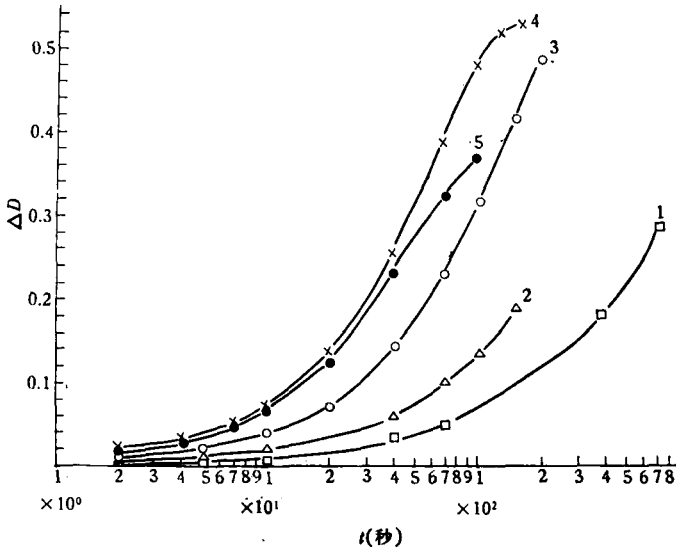


图3 VDBr-MMA 样品的 $H-D$ 感光特性曲线

共聚物中 VDBr 克分子分数: 1, 0.028; 2, 0.059; 3, 0.192; 4, 0.362; 5, 0.552

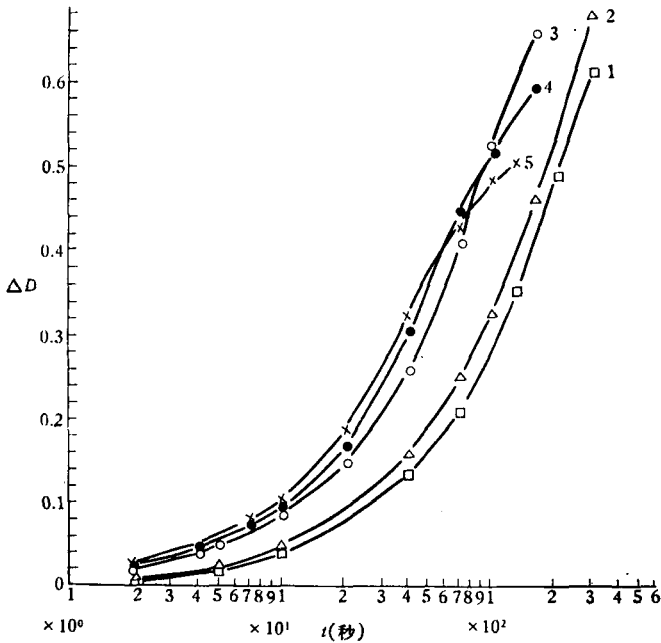


图4 VDBr-St 样品的 $H-D$ 感光特性曲线

共聚物中 VDBr 1, 0.056; 2, 0.102; 3, 0.237; 4, 0.407; 5, 0.572

Kcal/mol 降低到 27Kcal/mol, 当引入 St 时, 随 St 含量增加, 活化能可降至 24Kcal/mol. 本文所用共聚物与此类似, 从所得结果看, 不同共聚单体对光解脱卤化氢的影响与热解反应的趋势是一致的. 这可能是在 VDBr-St 共聚物中, 含有能够吸收 253.7nm 波长的苯基基

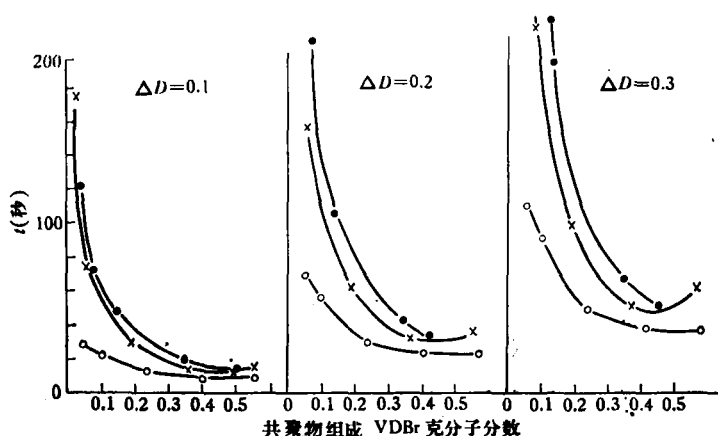
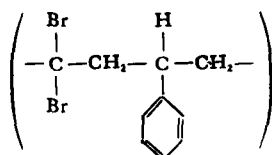


图5 共聚物组成-灵敏度关系曲线

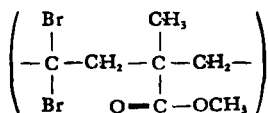
● MA 共聚物, × MMA 共聚物, ○ St 共聚物

团(图6), 其次, 如 Sykes^[8] 所提出的还可能是与偏二溴乙烯链节相邻的苯基



和β-碳原子可能形成 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+$ 桥型结构的中间过渡态(即苯基的近邻效应), 从而活化

了邻近链节, 有利于脱卤化氢反应, 因此, 其光敏性较其它两者为高。对于含 MA 和 MMA 两种共聚物, 由于溴代烷的退减反应按单分子历程进行, 共聚物中与 VDBr 相邻的 MMA 上的甲基的拒电子性



可能有利于单分子退减反应^[9], 从而提高了脱卤化氢速度, 因而含 MMA 的光敏性较含 MA 为高。

2. 共聚物的序列分布对材料光敏性的影响

对于 $M_1(\text{VDBr})$ 和 $M_2(\text{MA, MMA 或 St})$ 两组分的共聚物, 以两单元组计, 序列分布有 M_1M_1 、 M_1M_2 (和 M_2M_1) 及 M_2M_2 , 共聚物组成不同, 各种序列分布几率 $P_1(M_1M_1)$ 、 $P_2(M_1M_2)$ 和 $P_3(M_2M_2)$ 也发生相应变化。从共聚方程有:

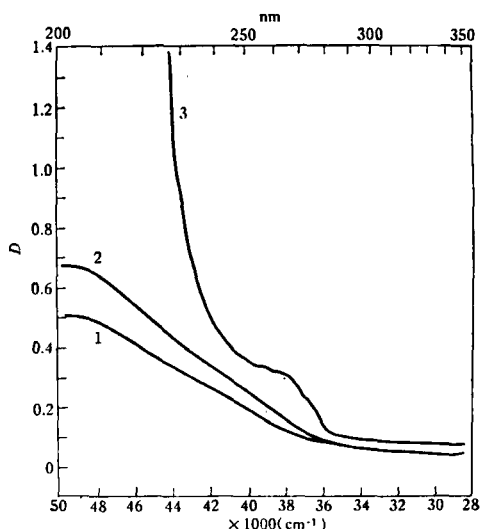


图6 偏二溴乙烯共聚物的紫外吸收光谱

1, VDBr-MMA; 2, VDBr-MA; 3, VDBr-St

$$P_2(M_1M_1) = r_1f/(r_1f + 2 + r_2/f)$$

$$P_2(M_1M_2) = 2/(r_1f + 2 + r_2/f)$$

$$P_2(M_2M_2) = r_2f/(r_1f + 2 + r_2/f)$$

式中 r_1 和 r_2 分别为共聚单体 M_1 和 M_2 的竞聚率, $f = [M_1]/[M_2]$ 为单体 M_1 和 M_2 的克分子进料比。我们测定了低转化率共聚物的溴含量 ($W, \%$), 分别用简易法 (Fineman-Ross) 和直线交叉法 (Mayo-Lewis) 求得它们的竞聚率, 两者结果一致 (表 2)。据此计算序列分布见表 1 及图 7—9。在此基础上, 考察了它们对光敏性的影响, 结合图 5 可以

表 2 偏二溴乙烯共聚反应参数

M_2	MA	MMA	St
r_1	0.72 ± 0.05	0.50 ± 0.04	0.40 ± 0.04
r_2	0.72 ± 0.05	1.74 ± 0.04	1.12 ± 0.04

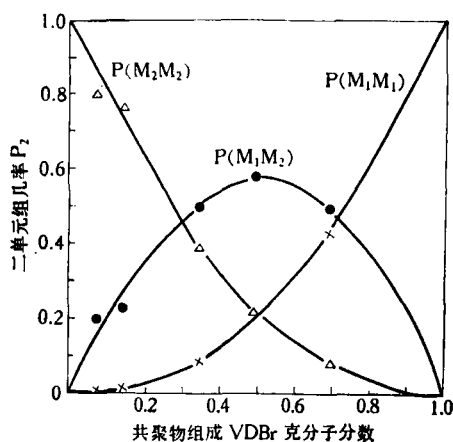


图 7 VDBr-MA 共聚物的序列分布

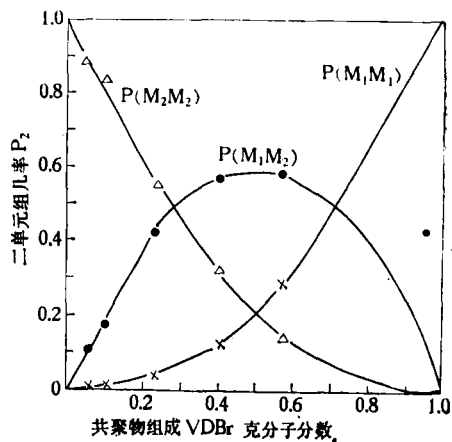


图 8 VDBr-MMA 共聚物的序列分布

看出, VDBr(M_1) 含量较低时, 随共聚物中 M_1 的增加, $P_2(M_1M_2)$ 和 $P_2(M_1M_1)$ 都随之增大, 记录材料的紫外光敏性也很快上升, 当共聚物中 M_1 的克分子分数约达 0.5 时, $P_2(M_1M_2)$ 已达最大值, 若 M_1 继续增加, $P_2(M_1M_2)$ 将开始下降, 但 $P_2(M_1M_1)$ 仍继续增加, 记录材料光敏性的增高趋势也较为平缓; 当 M_1 含量很高时, $P_2(M_1M_2)$ 较少, 材料的紫外光敏性反而有所下降。还可看出, 随 M_2 含量逐渐减少, 共聚单体影响随之减弱, 因此各类共聚物记录材料的光敏性逐步接近。我们进一步用 X-射线光电子能谱 (ESCA) 方法对偏二氯乙烯的均聚物和共聚物在大气环境及惰性气氛下固体表面的光解进行了研究^[10], 也证明, 共聚物的碳-氯键

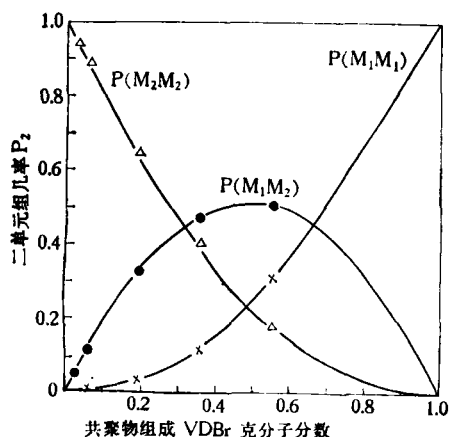


图 9 VDBr-St 共聚物的序列分布

断裂速度比均聚物快。因此, 从这个意义上说, 对于光解反应, 共聚单体起着类似于分子

链上“弱点”的作用,从而增加邻近 VDBr 链节光解脱溴化氢速度,所以 $P_2(M_1M_2)$ 对光敏性有显著影响,而脱溴化氢反应在引发以后还可通过“拉链”(Unzipping)历程继续进行,因此, $P_2(M_1M_1)$ 大时,有利于负增长反应,对光敏性也起一定作用。

从上述结果可见,不同共聚单体的偏二溴乙烯共聚物光敏材料其光敏性是不同的;对于同一类共聚物,当 VDBr 含量较高时,材料的光敏性不随 VDBr 含量的增加而继续增高,这对研究含卤高聚物的光分解反应和选择光敏材料是有实际意义的。

致谢: 冯广琴同志协助进行元素分析,结果与讨论第一部分得到蒋明谦教授、黄志镓副教授的指教,工作中得到王艳乔同志的帮助,谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院化学研究所一室三组,化学通报,1978, 141.
- [2] 陈柳生,师如光,郑广霖,徐国璋,“中国化学会高分子学术会议”报告(1980年4月,苏州).
- [3] Коршак, В. В. И Матвеева, Н. Г., Известия Академии Наук СССР Отделение Химических Наук. 1953, 344.
- [4] 永井一弘,岡田治男, Japan Kokai 52006 (1975).
- [5] 陈柳生,师如光,吕起镐,“1979年北京化学会年会”报告(1979年11月,北京).
- [6] Burnetl, G. M., Haldon, R. A. and Hay, J. N., Europ. Polym. J., 4, 83 (1968).
- [7] Haldon, R. A. and Hay, J. N., J. Polym. Sci., A-1, 6, 951 (1968).
- [8] Sykes, P., A Guide-Book to Mechanism in Organic Chemistry, Spettiswode, London, 1961, p. 78.
- [9] 高振衡《有机化学结构理论》(人民教育出版社,第三版) p. 194 (1962. 4).
- [10] 陈柳生,师如光,李少羽,陈传正,康秉杰,待发表.

STUDY OF RECORDING MATERIALS CONTAINING HELOGEN COPOLYMER

THE EFFECT OF DIFFERENT COMONOMER ON UV SENSITIVITY

Chen Liusheng and Shi Ruguang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Vinylidene bromide (VDBr, M_1) was copolymerized with different comonomers (M_2), including methyl acrylate (MA), methyl methacrylate (MMA) and styrene (St). The influences of properties and sequence distributions of the resulting copolymers on the UV sensitivity of the recording materials have been investigated. It has been shown that UV sensitivity is the highest for copolymer containing St and lowest for that containing MA. For recording materials prepared from same copolymer, their UV sensitivity are related to the sequence distribution of the copolymer, especially $P_2(M_1M_2)$. The reactivity ratios (r) of different monomers in the free radical copolymerization of VDBr with MA, MMA and St at $55 \pm 0.2^\circ\text{C}$, by using AIBN as initiator, were determined, i.e. for VDBr-MA, $r = 0.72 \pm 0.05$, $r_2 = 0.72 \pm 0.05$; VDBr-MMA, $r_1 = 0.50 \pm 0.04$, $r_2 = 1.74 \pm 0.04$; VDBr-St, $r_1 = 0.4 \pm 0.04$, $r_2 = 1.12 \pm 0.04$.