

文章编号 :1009-038X(2000)04-0365-04

光敏重氮树脂与阴离子表面活性剂的相互作用

刘晓亚 , 杨 成 , 贺 蓉 , 王宇芹 , 陈明清
(无锡轻工大学化学与材料工程学院 ,江苏无锡 214036)

摘 要 :采用紫外光谱仪动态研究了光敏重氮树脂与十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 在水溶液中的相互作用 ,证实了光敏重氮树脂在水溶液中的溶解性与 SDS、SDBS 浓度有关 ,阴离子表面活性剂 SDS、SDBS 可加速光敏重氮树脂在水溶液中的光分解反应速度 ,提高光敏性 ,且可降低光敏重氮树脂在水溶液中的热分解反应速度 ,大大提高光敏重氮树脂的热稳定性 ,并确认了光敏重氮树脂在水溶液中的光分解和热分解反应为一级反应。

关键词 :光敏重氮树脂 ;十二烷基硫酸钠 ;十二烷基苯磺酸钠 ;相互作用 ;光分解 ;热分解 ;反应动力学

中图分类号 :TQ59 文献标识码 :A

The Interaction between Photosensitive Diazo-resine and SDS/SDBS

LIU Xiao-ya , YANG Cheng , HE Rong , WANG Yu-qin , CHEN Ming-qing
(School of Chemical and Material Engineering , Wuxi University of Light Industry , Wuxi 214036)

Abstract : The interaction between photosensitive diazo-resine and SDS /SDBS in aqueous solutions was studied by UV spectrum. The result is confirmed that the dissolubility of diazo-resine has relation to the consistency of SDS/SDBS. It is discovered that the photodecomposition rate of diazo-resine in SDS/SDBS aqueous solutions is faster than in aqueous solutions , but the thermaldecomposition of diazo-resine in SDS/SDBS aqueous solutions is slower than in aqueous solutions. The result shows that the photo-sensitivity of diazo-resine is increased and the heat steadibility is increased much. In addition , all of the photodecomposition and thermaldecomposition of diazo-resine in aqueous solutions are the first order reactions.

Key words : photosensitive diazo-resine ; SDS ; SDBS ; interaction ; photodecomposition ; thermaldecomposition ; reaction kinetics

大分子与小分子在溶液中的相互作用 ,尤其是大分子与表面活性剂的相互作用因具有很多特别的性质而倍受关注^[1~3]。目前 ,这方面的研究主要涉及两部分 :1) 不带电聚合物与表面活性剂体系 ,如聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等与十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 的相

互作用。研究表明 ,表面活性剂分子不是以单个分子的形式结合在聚合物上 ,而主要是以聚集体的形式同大分子结合。2) 聚电解质与表面活性剂体系 ,以负离子聚电解质与阳离子表面活性剂相互作用体系的研究多见^[4] ,如聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 是研究得最多的负离子聚电解质 ,其与四级胺盐阳离子

表面活性剂的相互作用已有很多报道.相比之下,正离子聚电解质与阴离子表面活性剂相互作用研究较少^[5].光敏重氮树脂是二苯胺-4-重氮盐与多聚甲醛缩聚而得的一种低聚物,属低分子式量聚正离子,是一种光敏剂^[6].对光敏重氮树脂与十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的相互作用进行了研究,发现水溶液中 SDS、SDBS 与光敏重氮树脂间存在强的相互作用,SDS、SDBS 的存在使得光敏重氮树脂在水溶液中的光分解速率提高、热分解速率下降.此外,还研究了 SDS、SDBS 对光敏重氮树脂水溶液的种种影响,以及 SDS、SDBS 及光敏重氮树脂水溶液的光反应和热反应动力学.

1 材料与方法

1.1 主要试剂

光敏重氮树脂 按文献[7]所述方法合成并精制;十二烷基硫酸钠(SDS) 进口分装,提纯后使用;十二烷基苯磺酸钠(SDBS) 进口分装,提纯后使用;石油醚 分析纯,沸点 30~60℃,解放军第 9066 工厂生产;体积分数 95%的乙醇 分析纯,上海振兴化工一厂生产;无水乙醇 分析纯,上海振兴化工一厂生产;超纯水 无锡华晶集团公司生产.

1.2 实验仪器

722 光栅分光光度计 上海第三分析仪器厂制造;紫外曝光仪(50 W) 自制;紫外曝光机(1 000 W) 无锡化工研究设计院制;紫外辐射计 北京师范大学光电仪器厂制;紫外分光光度计 日本岛津公司制.

1.3 实验方法

1.3.1 光敏重氮树脂的提纯 将光敏重氮树脂溶于水制成饱和溶液,然后在不断搅拌下慢慢加入到无水乙醇中,析出黄绿色沉淀,抽滤至干,重复上述操作一次,得黄绿色粉末.

1.3.2 SDS 的提纯与纯度测定

1)提纯:用索氏提取器将 SDS 经石油醚(沸点 30~60℃)油提 48 h,用体积分数 95%的乙醇重结晶一次,再用无水乙醇进行第二次重结晶,真空干燥脱除溶剂,将产品存放于干燥器中备用.

2)纯度测定:称 0.145 g 精制 SDS 配成 250 mL 水溶液,移 10 mL 到具塞量筒中,加入 4 mL 水、6 mL 氯仿、4 mL 混合指示剂,用 5.002×10^{-3} mol/L 的洁而灭(活性物质质量分数为 33.27%)作阳离子滴定剂,采用两相滴定法测定 SDS 纯度,结果为 93.5%.

1.3.3 SDBS 的提纯与纯度测定 提纯与纯度测定方法同 1.3.2.

1.3.4 溶解性实验 精确配制 $[N_2^+]$ 浓度为 4×10^{-5} mol/L 的光敏重氮树脂水溶液并倒入数支试管中,向试管内滴入饱和的 SDS 或 SDBS 溶液,用 722 光栅分光光度计跟踪检测各溶液的吸光度.

1.3.5 光分解实验 分别配制单一体系和复合体系溶液.

单一体系:配制 $[N_2^+]$ 浓度为 4×10^{-5} mol/L 的光敏重氮树脂水溶液.

复合体系:用浓度为 0.15 mol/L 的 SDS 或 SDBS 水溶液,配制 $[N_2^+]$ 浓度为 4×10^{-5} mol/L 的光敏重氮树脂水溶液.

固定分光光度计波长在 $\lambda = 372$ nm (重氮基 $\lambda_{\max}$) 处,将上述溶液分别倒入样品池,用紫外曝光仪直接照射样品池进行光分解反应.曝光面光照强度为 $1\,273\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$,动态跟踪各体系的吸光度随光照时间的变化.

1.3.6 热分解实验 溶液配制方法同光分解实验.避光条件下,将上述溶液分别置于 50℃ 和 60℃ 恒温槽中加热,动态跟踪各体系在 372 nm 处的吸光度随加热时间的变化.

2 结果与讨论

2.1 SDS、SDBS 对光敏重氮树脂溶解性的影响

光敏重氮树脂溶液在加入 SDS 饱和溶液后即开始变浑浊,继续加入 SDS 饱和溶液会产生光敏重氮树脂沉淀,再继续加入 SDS 饱和溶液,光敏重氮树脂沉淀慢慢溶解直至溶液完全澄清.测定不同 SDS 摩尔分数的光敏重氮树脂溶液的吸光度,吸光度随着 SDS 摩尔分数的增加而下降,至最低值后又迅速上升,如图 1 所示.

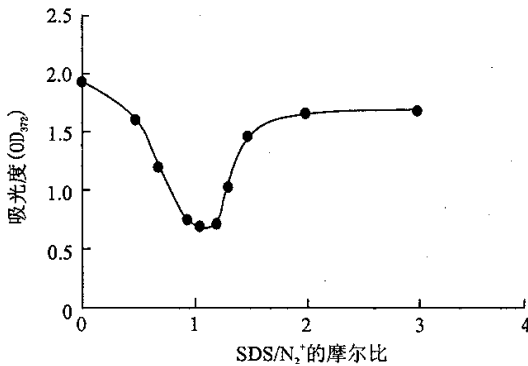


图 1 吸光度随 SDS/N₂⁺(摩尔比)的变化

Fig. 1 Variation of the solution absorbance as a function of molar ratio of SDS/N₂⁺

从图 1 可知 ,SDS 与光敏重氮树脂在水溶液中的相互作用与 SDS 的摩尔分数有关 .初始阶段 SDS 摩尔分数较低 ,SDS 负离子与聚正离子光敏重氮树脂中的正离子基 $[N_2^+]$ 产生一对一的电荷作用而生成沉淀 .随着水溶液中 SDS 摩尔分数的增加 ,已结合到光敏重氮树脂上的 SDS 与新加入的 SDS 之间产生疏水作用而聚集^[5] ,此作用在 SDS/ N_2^+ 的摩尔比 >1 时更加明显 .聚集有过量 SDS 的光敏重氮树脂 ,因亲水性增加又溶入水中 ,在 SDS/ N_2^+ 的摩尔比 ≥ 3 时 ,这种聚集作用最大 ,此时溶液的吸光度几乎与起始溶液相同 ,表明绝大多数光敏重氮树脂又溶到水中 .光敏重氮树脂沉淀的产生和重新溶解与 SDS 的摩尔分数有关 .

2.2 SDS、SDBS 对光敏重氮树脂光分解反应的影响

用分光光度计动态跟踪测定 25 ℃ 条件下 , $[N_2^+]$ 浓度为 4×10^{-5} mol/L 的光敏重氮树脂水溶液、光敏重氮树脂-SDS 溶液和光敏重氮树脂-SDBS 溶液受紫外光照不同时间的吸光度 λ ,并计算 $[N_2^+]$ 浓度下降至一半的时间 ($t_{1/2}$) ,以及光分解速率常数 (K_d) ,列于表 1 .

表 1 不同体系光敏重氮树脂水溶液的光分解速率常数 K_d 、半衰期 $t_{1/2}$

Tab.1 The K_d and $t_{1/2}$ of photodecomposition of diayoresin aqueous solution

体系	K_d/s^{-1}	$t_{1/2}/s$
重氮树脂水溶液	0.036 1	19.20
重氮树脂-SDS 溶液	0.054 14	13.48
重氮树脂-SDBS 溶液	0.060 1	11.55

从表 1 可知 ,SDS、SDBS 与光敏重氮树脂在水溶液中的相互作用使得光敏重氮树脂的光分解速率提高 ,即光敏性得以提高 .

2.3 SDS、SDBS 对光敏重氮树脂热分解反应的影响

用分光光度计动态跟踪测定 $[N_2^+]$ 浓度为 4×10^{-5} mol/L 的光敏重氮树脂水溶液、光敏重氮树脂-SDS 溶液和光敏重氮树脂-SDBS 溶液在 50、60 ℃ 下的 λ ,并计算 $[N_2^+]$ 浓度下降至一半的时间 $t_{1/2}$,以及热分解速率常数 K_d ,列入表 2、3 .

从表 2、3 可知 ,SDS、SDBS 与光敏重氮树脂在水溶液中的相互作用使得光敏重氮树脂的热分解速率大大降低 ,也就是说光敏重氮树脂的储存稳定性将大大提高 ,这对于作为光敏剂的光敏重氮树脂来说是很有意义的 .

表 2 不同体系光敏重氮树脂水溶液 50 ℃ 时热分解速率常数 K_d 、半衰期 $t_{1/2}$

Tab.2 The K_d and $t_{1/2}$ of thermal decomposition of diagoresins aqueous solution at 50 ℃

体系	$K_d/\min^{-1}$	$t_{1/2}/\min$
重氮树脂水溶液	0.012 8	54.14
重氮树脂-SDS 溶液	0.003 1	223.60
重氮树脂-SDBS 溶液	0.001 9	366.72

表 3 不同体系光敏重氮树脂水溶液 60 ℃ 时热分解速率常数 K_d 、半衰期 $t_{1/2}$

Tab.3 The K_d and $t_{1/2}$ of thermal decomposition of diagoresins aqueous solution at 60 ℃

体系	$K_d/\min^{-1}$	$t_{1/2}/\min$
重氮树脂水溶液	0.221 0	31.36
重氮树脂-SDS 溶液	0.005 5	124.90
重氮树脂-SDBS 溶液	0.004 5	153.65

综合表 1~3 的结果 ,阴离子表面活性剂 SDS、SDBS 与光敏重氮树脂在水溶液中的相互作用 ,在提高光敏重氮树脂光分解速率的同时降低了其热分解速率 ,即在提高光敏性的同时也提高了热稳定性 ,这是一个出人意料的好结果 ,目前尚未见报道 .据此 ,可推测阴离子表面活性剂 SDS、SDBS 与光敏重氮树脂在水溶液中光分解反应机理与热分解反应机理肯定有所不同 .

3 结 论

1) 光敏重氮树脂与 SDS 之间存在静电和疏水作用 ,在 SDS 加入较少时 ,光敏重氮树脂中多个重氮基上的 Cl^- 被 SDS 负离子置换 ,使光敏重氮树脂从水溶液中沉淀出来 .继续加 SDS ,使已经结合到光敏重氮树脂上的 SDS 与新加入的 SDS 间产生疏水相互作用而聚集 .当 SDS/ $[N_2^+]$ 的摩尔比 >1.0 时 ,疏水相互作用明显 ,光敏重氮树脂沉淀重新溶解 ,在 SDS/ $[N_2^+]$ 的摩尔比为 3.0 时达到最大 ,光敏重氮树脂水溶液又变澄清 .

2) 光敏重氮树脂与阴离子表面活性剂 SDS、SDBS 在水溶液中发生相互作用 ,SDS、SDBS 的存在使光敏重氮树脂的光敏性提高 ,这使其有更好的竞争性^[8] .

3) 光敏重氮树脂与阴离子表面活性剂 SDS、SDBS 在水溶液中发生相互作用 ,SDS、SDBS 的存在使光敏重氮树脂热敏性降低 ,即热稳定性提高 ,这有利于光敏重氮树脂的储存稳定性 .

(下转第 388 页)

参考文献

- [1] 郑晓亮 , 曹维孝 . 4-乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物正离子与十二烷基硫酸钠相互作用[J]. 高分子学报 , 1998(3) : 377~380.
- [2] 吴云兰 . 聚合物与表面活性剂溶液的相互作用研究[D]. 无锡 : 无锡轻工大学 , 1998.
- [3] 曹维孝 , 杨磊 . 重氮树脂型聚电解质复合物与 SDS 相互作用研究[J]. 高等学校化学学报 , 1998 , 19(9) : 1529~1531.
- [4] FUNDIN J , BTOWN W . Polymer/surfactant interactions , Sodium poly(styrene sulfonate) and CTAB complex formation[J]. **Macromolecules** , 1994 , 27 : 5024~5031.
- [5] 罗皋 , 杨磊 , 曹维孝 . 重氮树脂与十二烷基硫酸钠相互作用研究[J]. 高分子学报 , 1998(4) : 494~497.
- [6] 刘晓亚 , 贺蓉 , 余尚先等 . 二苯胺型光敏重氮树脂光化学反应动力学研究[J]. 感光材料 , 1998 , 152(5) : 15~17.
- [7] MONYOE B M , WEEED G C . Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems[J]. **Chem Rev** , 1993 , 93 : 435~444.
- [8] LI L D , YANG W D , XU W , et al . Visible photopolymerization initiated by coumarinbiimidazole system[J]. **J of Photopolym Sci and Techn** , 1996(9) : 137.