

专 论

光敏性聚电解质重氮树脂及其自组装

曹维孝

(北京大学 化学学院, 北京 100871)

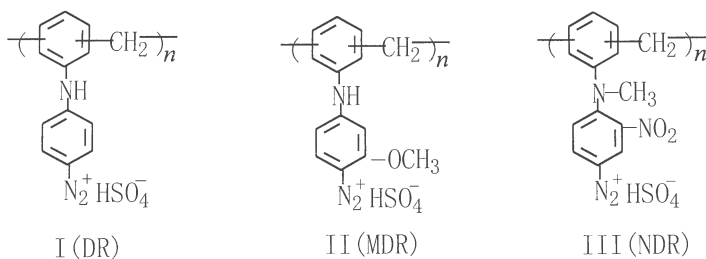
摘要: 二苯胺-4-重氮盐与甲醛的缩合产物是一种正离子性光敏聚电解质重氮树脂, 本文主要结合我们自己的研究工作, 对重氮树脂的性质尤其是它的光、热反应, 与阴离子表面活性剂所形成复合物的性质, 及基于这种带重氮基的光敏物质的各种自组装进行了比较详细的介绍, 并简要介绍了光敏性自组装超薄膜的应用。

关键词: 重氮树脂; 正离子聚电解质; 自组装; 超薄膜

二苯胺重氮树脂是二苯胺重氮盐与多聚甲醛在浓硫酸的缩合产物, 是一种数均分子量在 2000g/mol 左右的树脂状物质, 主要用作阴图胶印版(阴图 PS 版)的感光剂^[1~5]。我们对重氮树脂感光剂进行了比较深入的基础性研究, 得到了一些有意义的结果。作者对基金委的资助表示深切感谢, 并就这期间进行的有关重氮树脂感光剂及其作为感光性聚电解质以及在自组装方面的研究作一简要的归纳。

1 二苯胺重氮树脂(简称重氮树脂)

我们用的重氮树脂主要有三种, 它们的结构式为:



I 是普通型重氮树脂(DR), II 是甲氧基取代的重氮树脂(MDR), III 是硝基取代的重氮树脂(NDR)。他们分别由各自的重氮盐(DS, MDS 和 NDS)和甲醛在浓硫酸中缩聚制备。DR 的制备可参阅文献[6], MDR 和 NDR 的制备可参阅文献[7, 8]。重氮盐 DS 可从 Aldrich 公司购买, 但名称比较特别, 为 Variamine Blue RT Salt。MDS 和 NDS 合成亦可参阅文献[7, 8]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59373126, 29874001, 59633110);

作者简介: 曹维孝(1935—), 北京大学化学学院教授, 博士生导师。近期主要从事光敏聚电解质复合物及其自组装研究。

2 二苯胺重氮盐和重氮树脂的光、热反应

重氮树脂作为感光剂应用时,主要考虑的是其感光性和热稳定性。在基金执行其间,我们比较系统地研究了上列三种重氮盐和重氮树脂的感光性和热稳定性^[9,10]。结果为:(1)三种重氮盐和树脂的光分解速度都很快,并差别不大,光分解都遵循一级反应动力学。热分解速度差别很大,在溶液中的热分解,甲氧基取代的重氮树脂 MDR 明显比 DR 和 NDR 要慢,其热稳定性最好(重氮盐亦同)。原因是甲氧基的给电子性使重氮基的亲电性变小,与乙醇、水等亲核试剂的作用下降,热稳定性提高。但在在固体薄膜状态时,NDR 的热稳定性明显比 DR 要好,原因是硝基取代的重氮树脂 NDR,亲水性最小,固体薄膜中的水浓度相应也最小,与水汽的反应降低,从而热稳定性提高(重氮树脂热分解主要由水汽引起)。(2)从 DS、MDS 光、热分解产物分析表明,DS 和 MDS 在乙醇中的光分解主要生成乙氧基取代产物(二苯胺、取代二苯胺的乙氧基化合物)而热分解只形成还原产物即二苯胺或取代二苯胺。NDS 由于硝基的电子效应,它的光、热分解产物是一样的,都是取代产物,而无还原产物^[11,12]。

DR、MDR 和 NDR 主要以固相膜的形式使用(例如阴图胶印版的感光层),而阴图胶印版能否进入市场,主要决定于它是否有长的贮存期(一年以上)。在自然存放期间的热分解主要源自水汽对重氮基的反应,NDR 的固相膜由于疏水性好,所以贮存性明显地优于 DR 固相膜。这一点在应用上是非常重要的,因为我国的阴图 PS 版(由 DR 组成的固相膜)难于进入市场的主要问题是贮存期太短。

3 重氮树脂/表面活性剂复合物

以硫酸氢根为负离子的重氮树脂(无机重氮树脂)虽可以用水为溶剂配制感光液,但稳定性不好,无实用性。配制感光液通常用有机重氮树脂,即结合有机负离子的重氮树脂,这样的重氮树脂不溶于水而溶有机溶剂。我们的研究表明重氮树脂可与阴离子表面活性剂形成复合物。与十二烷基硫酸钠(SDS)形成的复合物即是以 SDS 为负离子的有机重氮树脂,是一种胶质状沉淀,可以溶解在 SDS 过量的水溶液中,从而形成以水为溶剂的感光液。进一步证明这种水性感光液中的重氮树脂的热稳定性大幅度提高,而光敏性无明显影响^[12,13]。这一结果很有实用意义,为制备水为溶剂而又稳定的有机重氮树脂感光液提供了一个方法。

4 基于重氮树脂的自组装

自 1991 年 Decher 等^[14]从正、负离子聚电解质在基片上通过交替沉积(现称为静电自组装)制备超薄膜以来,自组装技术因其方法简单,环境友好以及膜的稳定性优于 L-B 膜等优点,近十年来发展迅速^[15]。除静电自组装外,还有氢键、电荷转移、配位、包结、原位共价等自组装方法。由于自组装膜层-层间的结合力是弱相互作用(原位共价膜除外),大多数自组装膜不耐极性溶剂的侵蚀。我们发现重氮树脂的感光性聚电解质复合物光照下,其离子键转变为共价键^[6],从而发展了一种通过光反应制备稳定的纳米级自组装超薄膜的方法。继而发现重氮树脂与含有酚羟基的高分子通过氢键,与含有马来酸酐的高分子通过电荷转移,与包结染料小分子的磺化杯芳烃通过静电,以及在亚硫酸钠水溶液通过电荷反转等的方法进行自组装,制备了多种含有重氮树脂的感光性纳米级超薄膜。然后将得到的超薄膜进行光照,随重氮基的分解,膜层间的弱键变为共价键,得到共价结

合的稳定超薄膜。下面就由这些方法制备的感光性纳米级超薄膜作一简要的归纳。

4.1 基于重氮树脂的静电自组装^[17~19]

用重氮树脂为阳离子聚电介质,与各种阴离子聚电介质如聚苯乙烯磺酸钠、聚乙烯磺酸钠、聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钠、聚磷酸钠等,或它们的共聚物,在水溶液中通过静电作用组装起来,得到多层超薄膜。光照下组成多层膜的离子键,因重氮基的分解、离去,转变为共价键。

用类似的方法,与其它水溶性聚负离子、多离子水溶性物质如四磺酸基卟啉、四磺酸基酞菁以及表面带负电荷的有机或无机纳米微粒都可以通过静电自组装,结合光照的方法,制备稳定的纳米级超薄膜。

4.2 基于重氮树脂的氢键自组装^[20,21]

我们发现重氮树脂能与酚醛树脂及其它含酚羟基的高分子如4-羟基苯乙烯的共聚体或均聚体,自组装形成多层超薄膜,初步证实层层间的作用力是氢键力。重氮基上一个氮原子的一对电子能与酚羟基(强氢给体)形成氢键,光照下,此键也转为共价键,得到稳定的多层超薄膜。氢键自组装是1997年才发展起来的一项很新的研究,由于氢键在自然界普遍存在,所以对氢键自组装的研究非常重要。

4.3 基于重氮树脂的电荷转移自组装^[22]

苯乙烯/马来酸酐的交替共聚物与重氮树脂通过形成电荷转移复合物的方式,进行层-层交替的自组装。电荷转移发生在马来酸酐与二苯胺基团之间,但在光照下,重氮基的分解同样会引起组装膜的共价交联,形成稳定的超薄膜。

4.4 包结小分子的自组装^[23]

染料等小分子可以包结到杯芳香烃中,将包结染料分子的带有磺酸基的杯芳烃,与聚正离子组装,就可以得到带染料分子的超薄膜。这种方法原则上可以将包进杯芳香烃的不能组装的小分子组装到膜中。如果与之组装的聚正离子带有重氮基,结合光照,就可以得到组装有小分子的稳定超薄膜。

4.5 基于重氮树脂的原位形成共价键自组装^[24]

我们用硝基重氮树脂(即结构式II),在乙醇中与酚醛树脂组装,直接制备了共价键的多层超薄膜。由于硝基的强电负性,此时与酚醛树脂上的酚苯基在中性形条件也发生了偶联反应,直接生成 $-N \equiv N-$ 共价键的有色超薄膜。

4.6 基于重氮树脂的电荷反转自组装^[25]

重氮基有一项性质即与亚硫酸钠反应生成偶氮磺酸的钠盐,结果是聚合物上的正电荷转变为负电荷,非常容易地实现组装过程中的电荷反转。偶氮磺酸钠盐亦具光敏性,光照时,经过重氮基中间体,再形成共价键的稳定组装膜。这种含有偶氮磺酸基的高分子骨架是带负电荷的,可以与聚正离子组装。形成的组装膜也是光敏性的。

4.7 重氮树脂与C₆₀的自组装^[26,27]

C₆₀很容易接上多个 $-COOH$ 或 $-OH$ 功能团,这样的C₆₀衍生物很容易与重氮基反应,从而实现与重氮树脂的组装。由于C₆₀具有光-电转换功能,这种膜-球结构的多层膜在光照之后,重氮树脂与C₆₀间形成共价键,从而非常稳定并且是光活性的,可以直接在如KCl等电解液中测定光-电转换性质和光电流。

5 光敏自组装膜的应用

自组装形成的超薄膜,每层的厚度约为 3nm,组装 10 层,厚度约为 30nm,为纳米级超薄膜。这种超薄膜由于层-层间组分的相互参插^[28],其结构很致密,已发展了多方面的应用^[13]。下面就关于基于重氮树脂自组装膜的潜在的应用作一简单的介绍。

5.1 硅胶表面改性^[29]

SiO₂ 是常用的色谱柱填料,亲水强而亲油弱,作为清除有机杂质,尤其是有机色料等应用时,需要作表面处理,增加亲油性。作者将硅胶在含重氮树脂的水溶液处理后再加热,让硅胶共价键结合一层重氮树脂,这样的硅胶,其亲油性和吸附有机杂质,有机色料的能力明显增加。

5.2 超薄阴图胶印版^[30,31]

利用自组装原理,将重氮树脂感光剂在印刷铝版上组装成超薄膜,膜厚仅十几致几十纳米,制成超薄型阴图 PS 版。光照下膜中的重氮基分解,离子键转变为共价键,光照部位不再溶于显影液,得到清晰印版图象,且亲墨性好,能不用润版液直接上机印刷,印件清晰,耐印力高。利用这种方法制备阴图胶印版工艺简单,用料少,水为溶剂,不需要涂布机,在应用上是很有前景的。

5.3 脂质体的稳定化。

脂质体是类脂在水溶液分散而形成的脂双层囊状物,直径在几百纳米,于人体无害,并参与代谢,是理想的能进入人体的药物储藏库。由于类脂形成脂质体的力很弱,致使脂质体非常不稳定。我们设想将含有重氮基的高分子(带正电荷)包裹在脂质体(带负电荷)表面,此时脂质体的磷酸基团与重氮基作用,再经过光照,让离子键转变为共价键,起到稳定脂质体的功能。

5.4 超薄功能图像。

在基片上形成光敏的超薄图像,图像的分辨率应该非常高。如果将功能性的组分组装进去,就可以形成稳定的功能性光敏超分辨图像。设想之一是将功能化聚苯胺,即在苯环引入磺酸基的或在氮原子上引入烷基磺酸的水溶性聚苯胺,与有重氮基的高分子组装;或用重氮树脂的偶氮磺酸钠与盐酸掺杂的聚苯胺直接组装,形成的光敏的功能膜在蒙片覆盖下曝光,水显影,非曝光部分被洗去,留下曝光区图像。这种图像是电导的,如果图纹的分辨率很高,所用的蒙片的线条达到亚微米,这种导电图像就相当于芯片上的布线,有可能在芯片制备方面找到应用。依照同样的原理制备具有光电转换功能、非线性光学功能等的高分辨图像。

致谢:本文内容主要来自以下学生的博士和硕士论文,他(她)们是:杨伯暄,陈金玉,张拥军,曹廷炳,王仁详,赵超,曹曙光,罗噪,在此表示感谢。此外再次感谢基金委的经费资助。

参考文献:

- [1] Katz L, Rowe W, Gola E. US. 3,891,439,1975.
- [2] Bentley T, Walls J E, Dhillon M S. US. 4,554,236,1985.
- [3] Lutz W, Steppan H, Eldmann F. US. 4,492,748,1985.
- [4] Nakatsuka M. Jpn. JP. 95-05687,1995.
- [5] Shiraishi Y, Aoshima K, Aono S. Eur Pat Appl EP, 679950,1995.
- [6] Cao S G, Zhao C, Cao W X. Polymer International, 1998, 44: 142.
- [7] Zhao C, Cao J W, Cao W X. J Appl Polymer Sci, 1998, 69: 1975.
- [8] Wang R X, Chen J Y, Cao W X. J Appl Polymer Sci, 1999, 74: 183.

- [9] 赵超, 陈金玉, 曹维孝. 感光科学与光化学, 1998, 16: 348.
- [10] Chen J Y, Zhao C, Wang R X, Cao S G, Cao W X. J Photochem Photobiol, 1999, 125: 73.
- [11] 孙峰, 杨伯璠, 王仁祥, 曹维孝. 感光科学与光化学, 2001, 19: 192.
- [12] Luo H, Yang B X, Cao W X. Macromol Rapid Commun, 1998, 19: 291.
- [13] 杨伯璠, 曹维孝. 高校化学学报, 2000, 20: 969.
- [14] Decher G, Hong J D. Ber Bunsen-Ges, Phys Chem, 1991, 95: 1430.
- [15] Bertrand P, Jonas A, Laschewsky A, Legras R. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 319.
- [16] Cao W X, Ye S J, Cao S G, Zhao C. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 983.
- [17] Chen J Y, Huang L, Ying L M, Luo G B, Zhao X S, Cao W X. Langmuir, 1999, 15: 7209.
- [18] Chen J Y, Wang R X, Cao W X. Material Research Bulletin, 2000, 35: 1945.
- [19] Luo H, Chen J Y, Luo G B, Chen Y N, Cao W X. J Mater Chem, 2001, 11: 410.
- [20] Chen J Y, Cao W X. Chem Commun, 1999, 1711.
- [21] Cao T B, Chen J Y, Yang C H, Cao W X. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 181.
- [22] Zhang Y J, Cao W X. Langmuir, 2001, 17: 5021.
- [23] Zhang Y J, Cao W X. New Journal Chemistry, 2001, 25: 483.
- [24] Chen J Y, Luo G B, Cao W X. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 311.
- [25] Zhang Y J, Cao W X. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 842.
- [26] Cao T B, Guo Z N, Zhuo X H, Cao W X. Chemistry Letter, 2000, 1370.
- [27] Cao T B, Yang S M, Yang Y L, Cao W X, Langmuir, 2001, in press.
- [28] Chen J Y, Cao W X. Colloid and Interface Science, 2001, 238: 62.
- [29] Zhang Y J, Cao W X. Adsorption Science and Technology, 1999, 17: 459.
- [30] Chen J Y, Luo H, Yang B X, Cao W X, J Appl Polym Sci, 2001, 80: 1983.
- [31] Yang B X, Chen J Y, Cao W X. Macromol Chem & Phys, 202: 2168.

Photosensitive Polyelectrolyte Diazo-resin and Self-assembly Thereof

CAO Wei-xiao

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

Abstract: Diazo-resin (DR) synthesized from polycondensation of diphenylamine-4-diazonium salt with formaldehyde is a kind of photosensitive cationic polyelectrolyte. According to our studies carried out recently the behaviors of DR especially its thermo-and photo-reactions; the properties of complexes formed from DR with anionic surfactants; the various self-assemblies based on DR have been discussed and the applications of the ultra-thin films thereof was also discussed briefly.

Key words: Diazo-resin; Cationic polyelectrolyte; Self-assembly; Ultra-thin film