

胶束体系中光敏聚合的研究

VII. 微泡水溶液体系中光聚合的研究*

杨卫东 李妙贞 王尔瑾

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

摘 要 研究了在双十六烷基二甲基溴化铵 (DCDAB) 形成的微泡溶液中, 二苯酮 (BP)/三乙胺 (TEA) 体系的光化学初级反应和引发 MMA 光聚合反应。动力学实验结果表明, DCDAB 微泡对聚合反应有显著的催化作用, 使聚合速度提高近 4 倍左右, 其效果和离子型胶束的催化作用结果相近。由 DCDAB 微泡中光聚合得到的产物 PMMA, 具有较高的结构规整性, 它的间同和全同结构可达 70% 左右。

关键词 微泡, 光引发, 光敏聚合

近年来, 作者报道了不同类型胶束体系中光敏聚合的研究工作, 发现离子型胶束对聚合反应有显著的催化作用^[1]。微泡 (Vesicle) 和胶束类似, 是一类两亲分子聚集体, 但微泡具有双分子层膜结构、稳定性和有序性较高, 并具有很大的分子聚集数 ($>10^7$) 和体积, 可增溶底物的数量多^[2]。微泡可用作膜模拟模型, 用于控制有机反应, 如模拟酶催化反应^[3]和进行不对称有机合成^[4]等。在聚合反应方面, 注意力主要放在两亲分子中引入可聚合基通过聚合反应改善各种分子膜结构的稳定性, 而利用微泡作为聚合反应场、提高反应效率方面的工作, 目前尚少见报道。本工作采用双十六烷基二甲基溴化铵 (DCDAB) 为成膜化合物, 二苯酮 (BP) 和三乙胺 (TEA) 为光引发剂, 研究由 DCDAB 形成的微泡中的光敏聚合反应。

1 实验部分

1.1 两亲化合物

双十六烷基二甲基溴化铵 (DCDAB) 由 N, N-二甲基十六胺和溴代十六烷为原料, 按常规法制备。

1.2 光化学反应

反应在特制的硬质玻璃管 ($\phi 10$ mm) 中进行, 试样放在恒温反应器中, 围绕光源旋转, 光源为 300W 高压汞灯 (GGZ-300), 用硬质玻璃滤去小于 300nm 的光, 光强计测定光强为 4.5×10^{15} 光子/cm²·sec。

1.3 光谱测定

紫外和荧光光谱分别用日立 330 型紫外光谱仪和 MPF340 型荧光光谱仪测定, ¹³C-NMR 谱用 Varian EM-360 L100 核磁共振仪测定。

* 1993-01-12 收稿; 本项目得到国家自然科学基金资助

2 结果和讨论

2.1 微泡的制备和表征

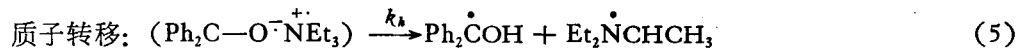
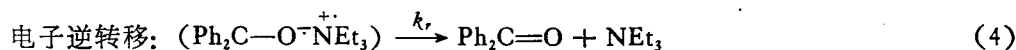
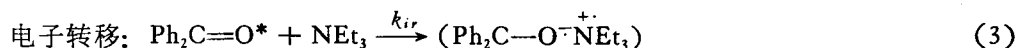
微泡水溶液, 采用二次蒸馏水配制。DCDAB 化合物的悬浊液, 在 50℃ 用超声波 (CQ-250 型 250W) 分散 20 分钟, 得透明溶液, 在 20℃ 放置 30 分钟后使用。

用核磁共振技术测定微泡结构中分子排列的有序程度, 实验结果如图 1 所示。对比 DCDAB 在微泡 D_2O 溶液和分子游离的 $CDCl_3$ 溶液中的 ^1H -NMR 谱, 可以清楚地看到前者的各特征吸收峰显著展宽, 该现象比在 CTAB 胶束中更为明显, 这表明 DCDAB 分子聚集形成的微泡结构具有较高的有序排列程度^[7]。

采用芘作为荧光探针^[6]测定 DCDAB 微泡体系中分子聚集体的相变温度 (T_c), 当分子聚集体从晶态向液晶态转变时, 介质的刚性发生骤然降低, 影响介质中的激基缔合物 (Excimer) 的形成, 从荧光光谱可看到芘激基缔合物的荧光强度和单体荧光强度比值 (I_e/I_m) 相应发生突然下降。实验测得 DCDAB 微泡的相转变温度 (T_c) 为 26℃, 这与文献值相近^[7]。

2.2 微泡体系中的光化学反应

二苯酮 (BP)/三乙胺 (TEA) 引发体系的光化学反应, 包括电子转移形成激发态电荷转移复合物 (Exciplex), 随后发生质子转移生成自由基产物, 同时存在 BP 激发态的失活和电子逆转移过程, 反应主要过程可简单表示如下^[8]:



因此, BP/TEA 体系光化学反应产生自由基的过程中, 比较容易受到反应环境的影响。在 DCDAB 微泡体系中, 从微观上来看, 微泡作为反应场时, 反应底物增溶的位置可以有不同区域, 并且各区域微观环境性质有很大差别, 比较二苯酮 (BP) 在 DCDAB 微泡中和在其它介质中的吸收光谱数据如表 1 所示, BP 吸收峰位置和十二烷基磺酸钠 (SDS) 离子型胶束相同, 即 BP 并不增溶在微泡的疏水内核, 而是位于微泡-水界面层, 类似于甲醇的环境。

实验结果证实, 二苯酮在 DCDAB 微泡中的光密度 (OD) 依然遵守 Lambert-Beer 定律, 因此, 二苯酮和三乙胺光反应速度 (R_i) 可由 BP 的吸收峰 ($\lambda_{max} = 256nm$,

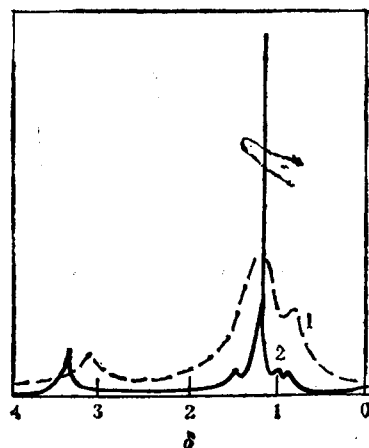


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of DCDAB
1. D_2O ; 2. $CDCl_3$

Tab. 1 Absorption spectra of BP in different systems

Media	Water	methanol	CH ₂ Cl ₂	SDS/H ₂ O	CTAB/H ₂ O	DCDAB/H ₂ O
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	258	254	240	256	254	256

Tab. 2 BP/TEA photoreaction constants in different systems

Reaction systems	[TEA](mol·l ⁻¹)	<i>f</i>	k_d/k_{ir}	k_{ir}
Vesicle DCDAB/H ₂ O	<0.02	0.17	3.0×10^{-3}	0.57
	>0.02	0.625	2.1×10^{-3}	2.2
Micelle SDS/H ₂ O	<0.02	0.126	2.2×10^{-3}	2.1
	>0.02	0.65	1.8×10^{-3}	2.5
Solution C ₅ H ₅ N/H ₂ O	>0.3	—	3.5×10^{-3}	0.86

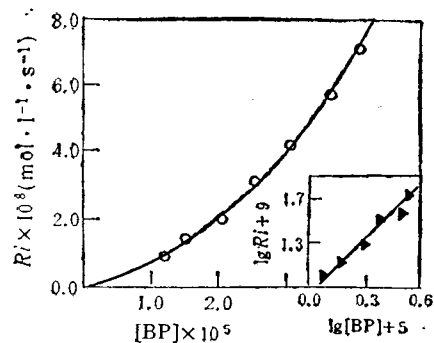
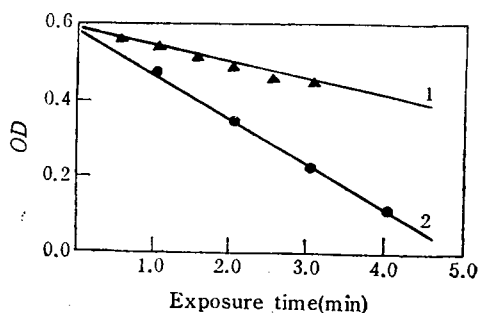
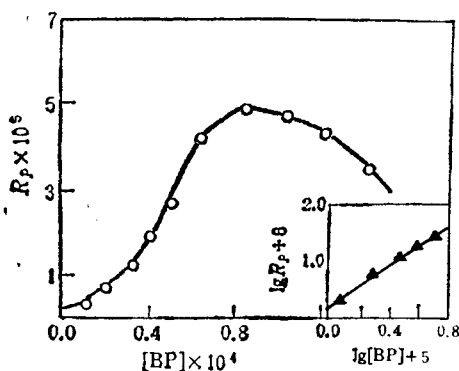
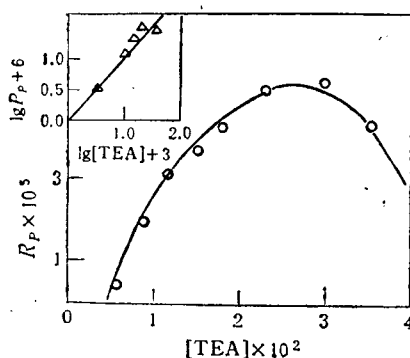
Fig. 2 Relationship between R_i and $[BP]$
 $[TEA] = 1.43 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[DCDAB] = 1.74 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Fig. 3 Plots of absorption intensity vs. time in DCDAB vesicles with MMA (1) and without MMA (2)

Fig. 4 Dependence of R_p on BP concentration
 $[MMA] = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[TEA] = 0.0143 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[DCDAB] = 1.74 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Fig. 5 The influence of TEA to R_p
 $[MMA] = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[BP] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[DCDAB] = 1.74 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

$\epsilon_{\max} = 1.74 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}$ 的光密度 OD 变化测定。

实验测得 BP 的光还原反应速度 (R_i) 和浓度的关系如图 2 所示, R_i 随 BP 浓度增大而显著地增加, 由斜率测得的浓度指数值为 1.74, 这比相应的离子胶束中的浓度指数值 (1.0) 大得多^[1]。

由动力学实验测得 BP/TEA 光化学反应的速度常数见表 2。它和其它体系的结果相比,可以看到在微泡中有利于电子转移反应,其反应速度常数 k_t 值和离子胶束相近,同时在胺浓度较高时,具有很高的质子转移反应量子效率。

在 DCDAB 微泡反应体系中加入烯类单体 MMA 时,由图 3 可以发现 BP 光还原反应速度有一定程度的下降,这由于 MMA 对 BP 的三线态 (T_1) 具有淬灭作用的缘故^[9]。这也说明 MMA 分子和 BP 分子处在同一区域,即 MMA 增溶于 DCDAB 微泡的外界面层。

2.3 微泡中 MMA 光敏聚合反应

在 DCDAB 微泡中的光敏聚合反应和其它体系中的结果一样,光敏引发剂的浓度起着重要作用,图 4 表示了改变二苯酮的浓度对聚合速度变化的影响,可以看到聚合速度随 BP 浓度增加而大幅度地提高,当达到最大值后,聚合速度开始显著下降,这是一种敏化剂的浓度反转现象,通常存在于一般光敏聚合反应体系^[1,10]。曲线上聚合速度增加阶段以双对数作图,可得到直线关系,如图 4 插图所示,从斜率获得 BP 的浓度指数为 1.83。这数值和 BP/TEA 的初级光化学反应的 BP 浓度指数的 1.74 相近,该结果证明,这种高指数值是由 BP 的光化学自由基生成的反应机制决定的。

反应体系中胺浓度的变化对聚合速度有很大影响,实验结果可见图 5,随胺浓度增大,聚合速度逐渐增加,出现最大值后,聚合速度迅速下降。这种现象也发生在其它 BP/TEA 引发光聚合体系^[1,10],这由于胺浓度高时容易产生吸光副产物(吸收光谱 300—700 nm)^[11],产生内消作用阻碍了其化学初级反应,减少了自由基生成产率,导致聚合速度下降。由图 5 曲线上升部分取对数作图(上插图),可求得胺的浓度指数值为 1.32。

由此可以得到在二苯酮、三乙胺浓度较低范围时,BP/TEA 引发 MMA 光聚合的反应方程:

$$R_p = K[BP]^{1.83}[TEA]^{1.32}$$

进一步比较微泡体系和胶束体系中 BP/TEA 引发 MMA 光聚合反应体系中,引发光聚合反应效果,从表 3 中可以看到,DCDAB 微泡对光聚合反应有较大的影响,对聚合反应有明显的催化作用,使聚合反应量子收率提高 4 倍左右,其催化效果和相应的 CTAB 阳离子胶束作用相同。

Tab. 3 Photopolymerization rates and quantum yields

Reaction system	Sensitizer [BP]·10 ⁴ mol·l ⁻¹	Polym. rate R_p ·10 ⁻⁵ mol/l·s	Rel. quantum yield* φ_{rel}
DCDAB vesicle	1.0	5.5	4.3
SDS micelle	0.86	5.8	5.3
CTAB micelle	1.17	5.9	4.2
Triton X-325	1.17	2.3	1.6
Water	1.17	1.5	1.0

* [MMA] 0.14mol·l⁻¹, under nitrogen

2.4 微泡对聚合产物 PMMA 构型的影响

在微泡溶液中,BP/TEA 引发 MMA 光聚合反应所得产物 PMMA,用 GPC 方法

Tab. 4 Stereochemical configuration of α -CH₃ in different systems

Polymerization media	rr(%)	mm(%)	mr(%)
Water	54.70	5.60	39.70
SDS micelle	60.10	4.20	35.70
DCDAB vesicle	61.57	7.64	30.79

测定其分子量 M_n 为 5.5×10^5 , 其值和该引发体系在一般有机溶剂中得到的产物分子量相近, 产物 PMMA 的立构规整度用 ^{13}C -NMR 测定, 以间同立构为主, 它与水中和胶束中聚合产物相比较, 从表 4 中可知, 在微泡中全同和间同立构皆增加, 而无规立构减少, 其效果比胶束更为显著。这种立构规整度的提高, 可以从胶束和微泡结构的不同得到解释。在胶束溶液中, 水相和胶束相存在表面活性剂分子动态平衡, 表面活性剂的运动必然导致增溶其中的单体分子的排列有序性降低, 而在微泡中, 一旦形成微泡, 表面活性剂分子在微泡和水相间的交换速度很慢, 基本上处于稳定状态, 使单体分子的排列不受影响, 所以聚合物的立构规整度得到提高。

参 考 文 献

- [1] 王尔镒, 朱德英, 冯新德. 高分子通讯, 1983, (4): 264, Wang Erjian, Fang Peiji, Feng Xinde. *Chinese J Polym Sci*, 1988, 6(4): 299; 1988, 6(4): 306
- [2] Fendler JH. *Chem Rev*, 1987, 87: 877
- [3] Fendler JH. *Chem Eng News*, 1984, 62:25
- [4] Ichimura K. *Spec Chem*, 1990, 10:18
- [5] Kalyanasundarm K, Graetzel, Thomas J K. *J Am Chem Soc*, 1975, 97: 3915 Chapman D Q. *Rev Biophys*, 1975, 8:185
- [6] Gaines G L Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Interscience; New York, 1966
- [7] Kunitake T, Nakashima N, Shimomura M, *et al.* *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 6642
- [8] Kunitake T, Nagai M, Yanagi H, *et al.* *J Macromol Soc Chem*, 1984, A21:1237
- [9] Fukuda H, Kawata K, Okuda H. *J Am Chem Soc*, 1990, 11:1635
- [10] 王尔镒, 李妙贞, 康红, 等. 高分子通讯, 1981, (5): 379
- [11] Cohen S G, Chao H C. *J Am Chem Soc*, 1968, 90:165

STUDY ON PHOTSENSITIZED POLYMERIZATION IN MICELLE SYSTEM

VII. STUDY OF PHOTOPOLYMERIZATION IN VESICLE AQUEOUS SOLUTION

YANG Weidong, LI Miaozen, WANG Erjian

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101*)

Abstract Photochemical primary reaction and photoinitiated polymerization of MMA with Benzophenone (BP)/Triethylamine (TEA) in dicetyldimethyl ammonium bromide (DCDAB) vesicle solution were studied in this paper. The kinetic experimental results showed that DCDAB vesicles exhibit a large catalysis on the polymerization, leading to an increase in the polymerization rate by four times which is near to the values catalyzed by the ionic micelles. Except the effect of the conventional high local concentration produced by the solubilization this result also should be attributed to the microenvironment effect of interface layer at DCDAB vesicles, where the reaction takes place. It promotes significantly the photochemical primary reaction of BP/TEA and results in increase in the rates of electron transfer (K_{ir}) and proton transfer (K_h) processes. The polymerization product (PMMA) formed in DCDAB vesicles has a relatively high tacticity and was estimated to be about 70% syndio- and isotactic.

Key words Vesicle, Photoinitiation, Photopolymerization.