

MMA 在胶束水溶液中的光敏聚合*

王尔鉴 朱德英 冯新德

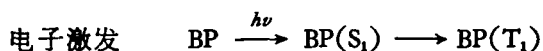
(中国科学院感光化学研究所) (北京大学化学系)

摘 要

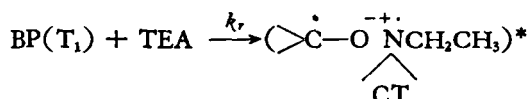
应用动力学方法研究了二苯甲酮/三乙胺引发 MMA 在胶束水溶液中的光敏聚合反应,结果表明表面活性剂的胶束对聚合反应具有催化作用,以离子型胶束的效果显著,可使反应的量子收率提高4—5倍。聚合速度和产物分子量随胶束浓度而增加,用紫外光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 测定了 BP/TEA/MMA 在离子型胶束中增溶位置,结果表明反应发生在胶束-水界面层。由于增溶于离子胶束中的单体分子具有一定取向性,提高了 PMMA 的立构有序性。

近年来,胶束作为模拟酶催化和光合作用的一种方式,以及它对一些化学反应显著的催化作用,引起了人们很大的注意。在有机光化学反应中已取得了一些颇有成效的结果^[1],但在高分子光化学方面报道较少。

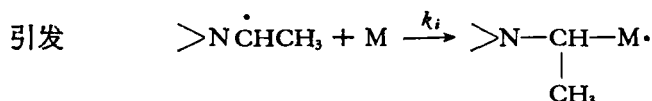
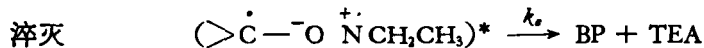
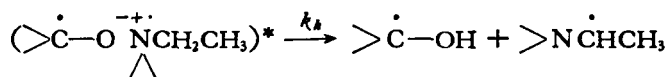
本文采用二苯甲酮(BP)和三乙胺(TEA)为光敏引发体系,研究在胶束水溶液中,胶束对光敏聚合的催化作用和产物构型的影响。该反应体系的光敏引发过程可以简单表示如下^[2]:



电荷转移和激基复合物(Exciplex)的形成



质子转移和自由基生成



式中 S_1 、 T_1 代表最低能级的单线态和三线态, M 代表单体。

* 1982年4月2日收到。

实 验 部 分

1. 表面活性剂

十二烷基硫酸钠 (SDS)、十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 经二次重结晶纯化, 聚氧乙烯对辛基苯醚 (Triton X-305) 为英国 BDH 色谱纯产品。其它试剂按常法纯化。溶液用二次蒸馏水配制, 暗置半小时后使用。

2. 光敏聚合反应

反应在特制的硬质玻璃管 (直径 10mm) 中进行, 反应管置于旋转木马式光化学恒温反应器中, 围绕光源旋转, 光源为 500W 高压汞灯 (GGZ 500), 低于 300nm 的光用硬制玻璃滤光皿切除, 照射光强度为 1.8×10^{16} 光子/厘米²·秒^[3]。反应温度 30℃。反应过程中溶液保持透明。甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的含量用溴化法测定^[4]。聚合物分子量用粘度法测定, 按 Fox 公式计算 $[\eta] = 8.69 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.76[5]}$ 。

3. 光谱分析

紫外光谱和磷光光谱分别用西德 Opton 分光光度计和日立 MPF-4 荧光仪测定。¹H 和 ¹³C NMR 波谱采用美国 Varian XL-100 核磁共振仪测定。

结 果 与 讨 论

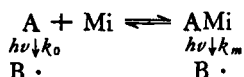
1. 动力学研究

在胶束水溶液中, BP/TEA 引发 MMA 光聚合的速度与表面活性剂的类型和浓度、BP/TEA 的浓度、单体的浓度密切相关, 分别叙述如下。

(1) 不同类型表面活性剂的作用

图 1 列举了不同类型表面活性剂水溶液 (>CMC) 中 MMA 聚合的转化率曲线。可以看到各类表面活性剂均有不同程度的加速作用, 其中尤以离子型显著。图 2 进一步指出, 表面活性剂的催化作用直接与胶束形成相关, 当溶液中表面活性剂的浓度达到临界胶束浓度 (CMC $1.9 \times 10^{-3}M$ SDS, 0.9×10^{-3} CTAB) 时^[1,6], SDS 和 CTAB 的速度都出现急剧增加, 但非离子型的 Triton X-305 没有这种现象, 这是由于形成的离子型胶束的电场作用, 促进 BP/TEA 形成 CT 的缘故。随后溶液中表面活性剂进一步增加, 胶束浓度不断升高, 聚合速度也逐步增加。

胶束水溶液中的反应可简单表示如下:



式中: A 为反应物, B· 为生成自由基, Mi 为胶束, AM· 为胶束-反应物分子群, k_0 、 k_m 为水中和胶束中反应速度常数。

在 BP/TEA/MMA 反应体系中, $k_m \gg k_0$, 所以聚合速度随溶液中胶束浓度而增加。图 3 表示聚合速度和胶束浓度 ($[Mi] = [\text{表面活性剂}] - \text{CMC}/\text{缔合数}$) 的关系, 从斜率得到的 SDS、CTAB 和 TritonX-305 的胶束浓度指数分别为 0.41、0.22 和 0.06。其中 CTAB 由于 Br⁻ 对三线态 BP 的淬灭作用^[7], 所以效果不如 SDS 好。

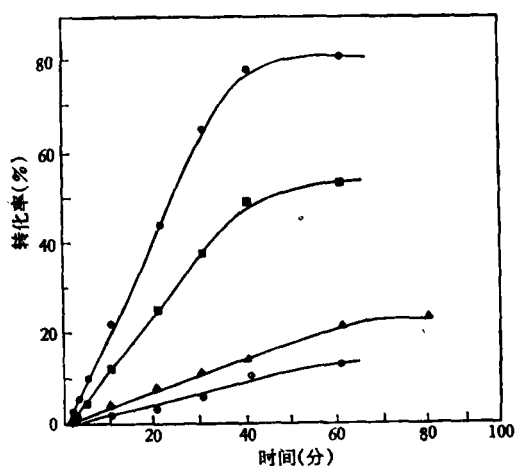


图1 MMA 光聚合转化率曲线

[BP] = $8.6 \times 10^{-3} M$; [TEA] = $2.7 \times 10^{-2} M$;
[MMA] = $1.4 \times 10^{-2} M$; [表面活性剂] = $1.0 \times 10^{-2} M$
● SDS; ■ CTAB; ▲ Triton X-305; ○ H₂O

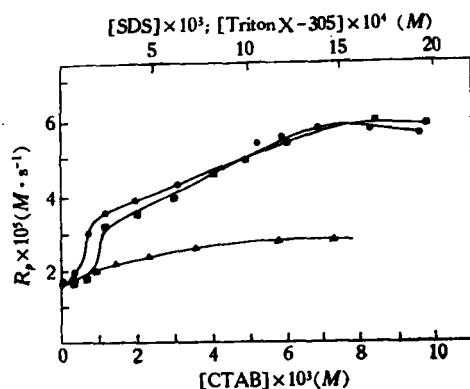


图2 聚合速度与表面活性剂浓度的关系

[BP] = $1.2 \times 10^{-4} M$; [TEA] = $2.8 \times 10^{-2} M$;
[MMA] = $1.4 \times 10^{-2} M$
● SDS; ■ CTAB; ▲ Triton X-305

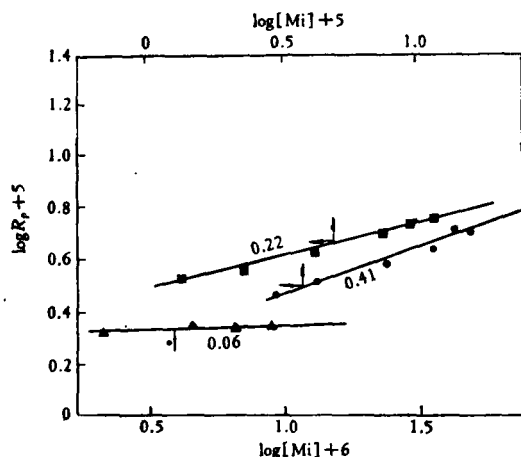


图3 聚合速度和胶束浓度的关系

条件同图2

● SDS; ■ CTAB; ▲ Triton X-305

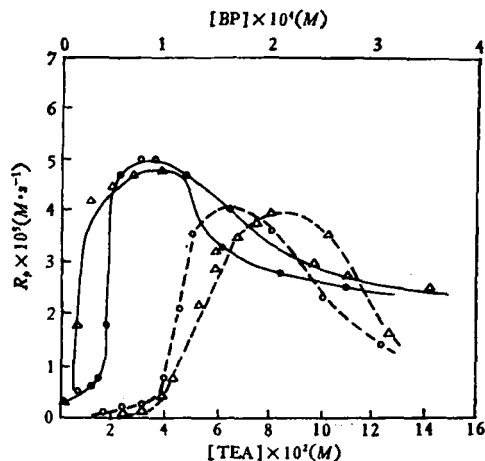


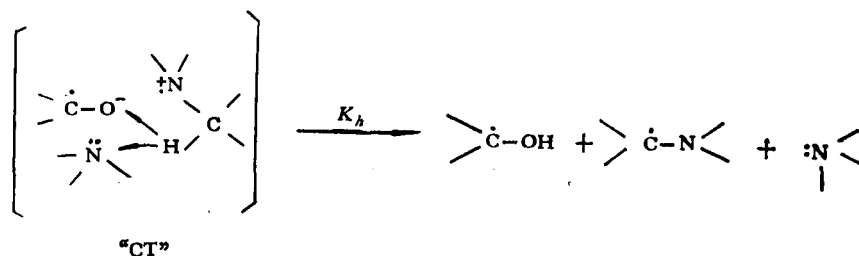
图4 聚合速度与引发剂浓度的关系

a: —; [SDS] = $9.2 \times 10^{-3} M$; ○ [TEA] = $2.8 \times 10^{-2} M$;
▲ [BP] = $1.2 \times 10^{-4} M$; [MMA] = $1.4 \times 10^{-2} M$
b: —; [CTAB] = $2.1 \times 10^{-3} M$; ○ [TEA] = $4.8 \times 10^{-2} M$;
▲ [BP] = $1.6 \times 10^{-4} M$;
[MMA] = $1.4 \times 10^{-2} M$

(2) BP/TEA 浓度的影响

从图4可见,无论在阳离子或阴离子胶束溶液中,当BP和TEA浓度增加到一定程度时,聚合速度都有迅速增加的现象,并很快达到最大值,然后发生下降。当没有单体存在时,在胶束水溶液中则进行BP/TEA光氧化还原反应,得到类似上述的结果,在高浓度时,反应速度与反应物浓度变为二次方的指数关系^[8]。可以认为产生上述现象的原因,是由于胶束的增溶作用,使反应物分子在胶束中的局部浓度达到较大的程度,当反应物达到一定浓度时,反应物分子间产生协同作用,加速了BP/TEA光化学反应。Cohen认为

这种浓度协同效应,有助于 BP/TEA 反应过程中质子的转移^[9]。



当 BP/TEA 浓度过大时,由于脱活反应,初级自由基复合反应和内消光作用的迅速增加,造成聚合速度很快下降。这种现象在一般光敏引发聚合反应时常常可以观察到^[10]。

以上结果表明, BP/TEA/MMA 在离子型胶束溶液中的反应,要求 BP/TEA 的浓度控制在一个适当的浓度范围内,才能取得良好的结果。

(3) 单体浓度的影响

图 5 的结果表明,聚合速度和单体浓度存在一定的指数关系, SDS 和 CTAB 溶液中指数值分别为 1.66 和 1.33。这种比较高的单体浓度指数表明, MMA 分子可能以某种中间态形式参予了光引发反应,并随胶束电性不同而有所差异。

2. 反应量子收率

采用量子收率综合评价胶束水溶液中 BP/TEA 引发 MMA 光聚合反应,从表 1 结果可见:(i) 不同类型的表面活性剂构成的胶束反应场,使聚合反应量子收率都有不同程度的增加,其中尤以离子型胶束为佳,量子收率提高 4—5 倍,按照 ϕ_m/ϕ_{H_2O} 值: SDS > CTAB > Triton X-305 > H_2O 。(ii) 空气中氧的阻聚作用使量子收率普遍下降,但在离子型胶束的环境下相对下降较少,说明氧的作用在离子型胶束中受到一定程度的抑制^[11]。

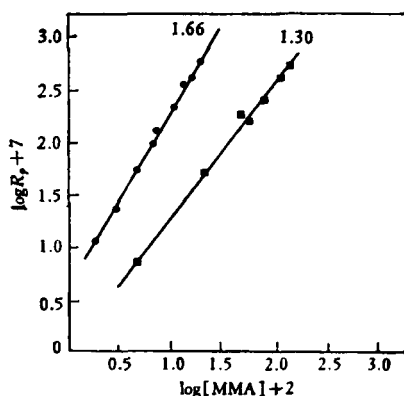


图 5 $\log R_p$ 与 $\log[MMA]$ 的关系

● SDS ■ CTAB

条件同图 2 和图 4

表 1 不同条件下 MMA 光聚合的速度和量子收率

反应条件*	聚合速度 $R_p \times 10^7 (M \cdot s^{-1})$		量子收率 ϕ_m^{**}		相对量子收率 ϕ_m/ϕ_{H_2O}		$\phi_{N_2}/\phi_{空气}$
	氮气	空气	氮气	空气	氮气	空气	
纯水溶液	1.5	0.2	12.8	1.8	1	1	7.1
SDS 胶束水溶液	5.8	2.2	68.0	25.4	5.3	14	2.6
CTAB 胶束水溶液	5.9	2.1	53.4	19.0	4.0	10	2.7
TritonX-305 胶束水溶液	2.3	0.2	20.6	1.8	1.6	1	11.4

* $[BP] = 8.6 \times 10^{-3}$ (SDS); $[BP] = 1.17 \times 10^{-4} M$ (CTAB, TritonX-305)。

** ϕ_m 吸收一个光子发生聚合反应的单体分子数。

3. 胶束对反应机理的影响

离子型胶束对反应的加速作用,不仅使反应物分子富集,造成局部浓度增高,更值得

注意的是它的微观环境对反应的影响。

离子型表面活性剂形成的胶束, 由于疏水链组成核, 带电的端基离子和少量对离子组成很窄的界面层 (Stern 层)。因此反应物增溶的位置不同, 反应环境相差很大。对于 BP/TEA/MMA 反应体系, 根据测定 BP 紫外吸收光谱(表 2)的峰值位移, 可以确定 BP 分子处于胶束-水界面层, 这与 Fendler 的 NMR 氢谱结果相一致^[12]。当 MMA 存在时, 未观察到 BP 吸收光谱明显变化。TEA 和 MMA 分子在胶束中增溶的位置, 根据 ¹H-NMR 谱的化学位移(表 3)确定, 也处于界面层中, 并且 MMA 分子排列有一定的取向性。根据以上结果可以认为, BP/TEA/MMA 的光引发聚合反应发生在胶束的界面层。

表 2 二苯甲酮的紫外吸收光谱

条 件		水	乙烷	SDS/水	CTAB/水
最大吸收峰 (nm)	$n\pi^*$	323	345	321	329
	$\pi\pi^*$	258	240	256	254

表 3 氢核的化学位移 (100M Hz)

化 合 物	位 置	CCl ₄ (ppm)	重水 (ppm)	SDS/重水
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}^d \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{C}^b \text{---} \text{OCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}^c \quad \quad \text{CH}_3^a \end{array} $	a	1.91	1.95	1.94
	b	3.69	3.80	3.78
	c	5.47	5.73	5.66
	d	6.00	6.13	6.11
$(\text{CH}_3^a \text{---} \text{CH}_2^b)_3\text{N}$	a	0.98	1.08	1.05
	b	2.42	2.56	2.54

进一步考察在胶束界面层的电场作用下 BP/TEA/MMA 光反应机理, 测定它们在 SDS 胶束水溶液中的磷光光谱(图 6)。发现 BP/TEA 和 BP/MMA 分别存在时, MMA 和 TEA 仅对 BP 的磷光发生淬灭作用, 而当 BP/TEA/MMA 三元共存时, 在 480nm 处出现了新的峰, 这表明可能存在某种多元激发络合物。可以设想在 SDS 胶束电场作用下, 形成一种三元激发络合物(MMA BP TEA)中间态。由于负电荷分布在两个受体基团上, 增进了激发络合物的稳定性, 有助于电荷转移反应而抑制了 BP(T₁) 的脱活反应, 使 k_t/k_d 值增加, 有利于自由基生成。增加了引发聚合速度。同时由于 MMA 参与了光化学初级反应, 表现在动力学关系式上, MMA 浓度指数 > 1。

另外用荧光法^[13]测定 PMMA 的端基叔胺值, 发现纯水溶液中为 1.1, 而在 SDS 胶束溶液中为 1.6。表明 BP/TEA/MMA 反应体系中, 聚合反应的链终止方式在水溶液中以歧化为主, 而在 SDS 胶束中初级自由基终止占显要地位。

图 7 结果指出, 聚合物的分子量 $\bar{M}_n$ 随溶液中胶束的浓度 [Mi] 而增加, 并具有一定指数关系, $\bar{M}_n \propto [\text{Mi}]^{0.3}(\text{SDS})$ 。

4. 胶束对 PMMA 构型的影响

为了鉴别在胶束溶液中和在水溶液中所得的 PMMA 立体构型的差异, 测定了其 ¹³C-NMR 谱图, 按 $\alpha\text{-CH}_3$ 裂分峰谱图^[14], 三元连接序列的结果列于表 4, 可见到 SDS 胶

束中所得到的 PMMA 间规立构有所增加, 无规立构相应减少。若按羰基裂分的精细结构得到五单元连接序列^[12] 也见表 4, 它清楚表明 SDS 胶束中得到的 PMMA 比水中产物的间规立构有明显提高。

以上结果表明在离子型胶束反应环境中, 由于增溶在 Stern 层的 MMA 分子排列具有一定的取向性, 提高了 PMMA 立构的有序性。

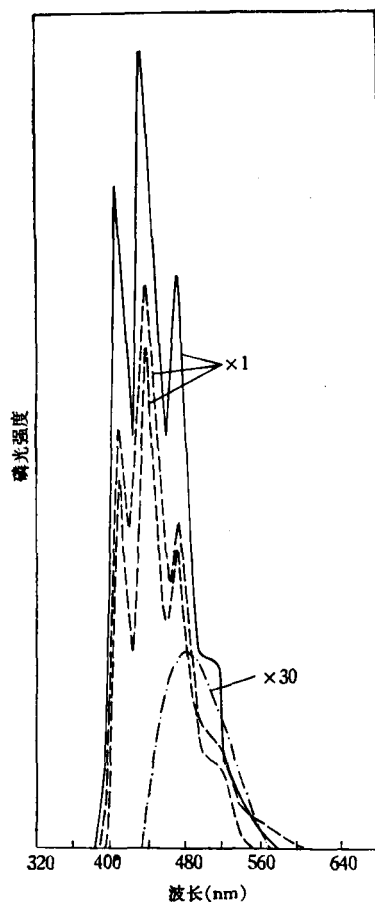


图 6 SDS 胶束水溶液中 BP/TEA/MMA 的磷光光谱 (77°K)

激发光 340nm; [BP] = $8.6 \times 10^{-3} M$;
[SDS] = $1.2 \times 10^{-2} M$; [TEA] = $2.1 \times 10^{-2} M$;
[MMA] = $2.7 \times 10^{-2} M$

——BP; ----BP + MMA; BP + TEA;
- · - · -BP + TEA + MMA

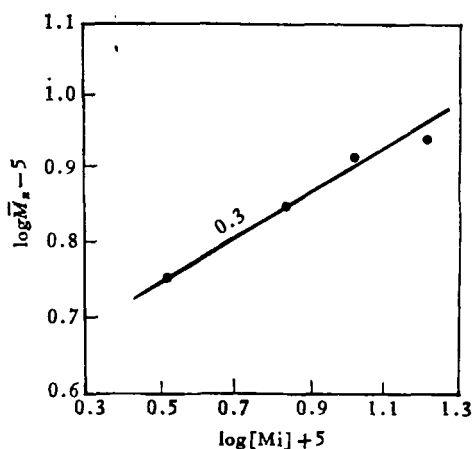


图 7 PMMA 分子量与胶束浓度的关系
条件同图 5

表 4 PMMA 立体构型的¹³C-NMR 谱测定值

聚合条件	$\alpha\text{-CH}_3$ 三单元序列(%)			C=O 五单元序列(相对值)		
	rr	mm	mr	rrrr	rmrr	mrrr
水	54.7	5.6	39.7	1.4	1.4	1
SDS/水	60.1	4.2	35.7	2.1	1.6	1

参 考 文 献

- [1] Fendler, J. H., Fendler, E. J., "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, 1975, Chap. 8.

- [2] Cohen, S. G., Parsons, G. H., *Chem. Rev.*, 1973, 80, 283.
- [3] 李妙贞、康红、王尔鉴, 化学通报, 1982, (5), 24.
- [4] Stanley, E. L., "Analytical Chemistry of Polymer", Kine, G. M. ed., New York, 1959, p. 1.
- [5] Fox, T. G., Kinsinger, J. B., Mason, H. F., *Polymer*, 1962, 3, 71.
- [6] Bennion, B. C., Eyring, E. M., *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, 32, 286.
- [7] Treinin, A., Hayon, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 3884.
- [8] 王尔鉴、朱德英、常志英、冯新德, 分子科学与化学研究, 待发表.
- [9] Parola, A. H., Rose, A. W., Cohen, S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 6202.
- [10] 王尔鉴、李妙贞、康红、冯新德, 高分子通讯, 1981, (5), 379.
- [11] Dorrance, R. C., Hunter, T. F., *J. Chem. Soc. Trans Faraday Soc.*, 1972, 68, 1312.
- [12] Fendler, J. H., Fendler, E. J., Infante, G. A., Shih Pong-Su, Patterson, L. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 89.
- [13] 李妙贞、常志英、王尔鉴, 高分子通讯, 1982, (6), 459.
- [14] Inoue, Y., Nishioka, A., Chujo, R., *Polym. J.*, 1971, 2, 535.
- [15] Randall, J. C., "Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method", Academic Press, New York, 1977, p. 111.

PHOTOPOLYMERIZATION OF MMA IN MICELLAR AQUEOUS SOLUTION

Wang Erjain Zhu Deying

(*Institute of Photographic Chemistry Academia Sinica*)

Feng Xinde

(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

Photopolymerization of MMA in micellar solution was studied kinetically using benzophenone/triethylamine system as initiator. Catalytic effects of micelle in the polymerization with different type of surfactants, such as SDS, CTAB and Triton X-305, have been observed, in which ionic micelles are more effective ones. The polymerization rate and molecular weight of polymer increases with increasing concentration of micelle in solution. The solubilization sites of BP/TEA/MMA system in ionic micelles have been established by UV and ^1H nmr spectra. The results indicate that the reaction takes place in the micelle-water interface (Stern layer). The orientation of the solubilized monomer molecules in the micelles will result in an increase of the regularity of configurational sequence in the PMMA.