

邻甲酚酞甲醛缩合物及其纤维素膜的 pH 敏感性*

刘志宏^{1,2} 刘俊峰³ 陈天禄^{1,2**}

(¹中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(²中国科学院研究生院 北京 100039)(³武汉理工大学材料科学与工程学院 武汉 430070)

摘 要 介绍了一种制备 pH 值致变色的纤维素膜材料的新方法,其关键技术在于首先将邻甲酚酞与甲醛反应生成邻甲酚酞甲醛低分子量缩合物(CPF),然后再沿用物理“包埋”的方法将其固定在二醋酸纤维素膜中。最后,放入 0.1 mol/L NaOH 溶液中水解 24 h,以增加亲水性,减少响应时间,得到的是一种固定有 CPF 的水解二醋酸纤维素膜(CPF-HCDA)。测试表明该膜在 pH = 8.0 ~ 13.0 范围内具有很好的 pH 值致变色性能;平衡响应时间快,约为 2 ~ 30 s;在碱液中贮存 6 个月后,吸光度损失仅为 5%,长期稳定性好。该膜可以用作 pH 值光纤传感膜材料和重复使用的 pH 值指示材料,以替代传统的小分子酚酞及一次性的酚酞指示试纸。

关键词 邻甲酚酞, 甲醛, 纤维素膜, pH 值敏感材料

人们已经研究了多种 pH 值响应性聚合物和凝胶^[1,2],例如,聚丙烯酸钠和聚丙烯酰胺,它们都是弱的聚电解质或共聚物,响应机理是环境 pH 值的变化导致高分子链构象的变化。我们则研究一类在 pH 值刺激下变色的新型高分子材料,它们的响应机理是分子链中有 pH 值致变色的基团,即 pH 值的变化使生色基团的结构发生变化,并最终导致其吸收光谱(吸收型)或发射光谱(荧光型)的变化。这类材料在如下领域,例如光纤 pH 值传感膜材料,可重复使用的 pH 值指示材料,滤光材料,颜色材料,以及离子交换和离子选择性透过材料等领域有很好的应用前景。

我们以低分子 pH 值指示剂为原料,例如,酚酞,酚红及其衍生物等在碱性条件下与甲醛反应生成一系列高分子 pH 值指示剂,并将其用于制备光纤 pH 值传感膜和 pH 值指示试纸^[3~5]。该方法一步合成适用的高分子 pH 值指示剂,操作简单,产物易分离,且收率高。只要将 pH 值指示剂高分子化且反应条件加以控制,就能获得比原来的低分子指示剂更为优异的性能和更广泛的用途。由于高分子化和引入的活性羟甲基,更有利于通过物理“包埋”的简单方法将其固定在水解二醋酸纤维素膜中,通过“掺杂”的方法固定在溶胶凝胶二氧化硅膜中,或通过“共价键链接”的方法固定于聚乙烯醇和聚丙烯酰胺膜中,以制备成 pH 值致变色的透明薄膜材料。

前文中已经报道了酚酞甲醛缩合物,邻甲酚酞甲醛缩合物指示剂的合成与表征^[5];酚酞甲醛缩合物及其纤维素膜的 pH 值敏感性^[3];酚酞甲醛缩合物,邻甲酚酞甲醛缩合物及其聚乙烯醇膜在浓碱溶液中的褪色动力学^[4]。本文则着重报道邻甲酚酞甲醛缩合物通过物理“包埋”的简单方法固定在水解二醋酸纤维素膜中,以制备成 pH 值致变色的透明薄膜材料及其 pH 值敏感性的一系列结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酚酞由北京化工厂提供,邻甲酚酞由中国医药公司提供,百里酚酞购于 Sigma-Aldrich(德国, A.C.S. 试剂);甲醛水溶液($W_{\text{甲醛}}/W_{\text{水}}$ (37 ~ 40)/100,优级纯),二醋酸纤维素(CDA, $M_w = 2.5 \times 10^5$, MWD 2.35, 乙酰基含量 38.3% ~ 39.8%),均购于国内公司;其它试剂都是分析纯,使用前未纯化。

红外光谱测试采用 Bio-Rad FTS7 光谱仪,压片法;¹H-NMR 采用 AV300 核磁共振仪(Bruker, Switzerland),DMSO- d_6 为溶剂,四甲基硅烷为内参比;分子量的测定采用 Shimadzu LC-4A 凝胶渗透色谱仪,装配 3 根 PLgel MIXED-B Column X3 柱子和紫外检测器(254 nm),溶剂为四氢呋喃,标样为六峰聚苯乙烯;UV-Vis 光谱测试采用 Varian CARY

* 2004-12-17 收稿,2005-03-01 修稿;国家自然科学基金(基金号 50273037)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: tlchen@ciac.jl.cn

1E UV-VIS 光谱仪(Australia Pty. Ltd.),微机控制,操作软件为 Cary Application 3.01 Version;pH 测定采用 Model-DF808 digital pH/ion 计,用 pH 值标准缓冲溶液 pH 9.23(仪器自带)和 pH 12.00(购于 Sigma-Aldrich Laborchemilalien GmbH)在 20℃ 校准。

1.2 邻甲酚酞甲醛缩合物 pH 值指示剂的制备(CPF)

前文中已涉及邻甲酚酞甲醛缩合物的合成方法^[5],其合成步骤如下,邻甲酚酞 1.03 g (3.0 mmol),甲醛溶液 1.0 mL (12.3 mmol 甲醛),氢氧化钠 0.50 g 和 8.0 mL 去离子水,加入到带有回流冷凝管的三口烧瓶中,通入氮气,加热到沸腾,并保持反应 5 h,冷却后,滴加盐酸沉淀,过滤,洗涤,干燥,即得褐色产品(CPF)1.13 g,收率为 95%。¹H-NMR (300M, DMSO-*d*₆, δ), 3.83 ~ 3.71 (m, —CH₂—), 4.47 ~ 4.40 (m, —CH₂OH), 5.25 (宽峰, —CH₂OH) 和 7.89 ~ 6.71 (m, aromatic), 8.60 (m, phenolic —OH), 2.10 (m, CH₃—). FTIR (KBr, ν , cm⁻¹), 3423 (—OH), 2953 ~ 2854 (脂肪族 —CH—), 1748 (C=O), 1648 ~ 1598 (苯环骨架 C—C). 凝胶渗透色谱表明,邻甲酚酞甲醛缩合物是一系列的低聚物(以四聚体为主)和一部分高分子量组分组成。¹H-NMR, FTIR 和 GPC 表征图谱见参考文献[5]。

1.3 pH 值致变色透明薄膜的制备

0.1 g 高分子 pH 值指示剂(CPF)溶于 10 mL 丙酮中,取其中 2.0 mL 的丙酮溶液加入到 10.0 mL 62.5 g/L 二醋酸纤维素丙酮溶液中,室温下搅拌 30 min,使其达到充分混合,静置,脱气处理,然后倾倒在洗净的玻璃板表面,溶液挥发成膜后在烘箱中 120 ~ 130℃ 加热 2 h,取出冷却后再放入 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中 24 h 让乙酰基团水解,即得到水解二醋酸纤维素膜包埋 CPF 的 pH 值敏感膜(CPF-HCDA)。该膜厚度为 10 μ m,其既不溶于水,也不再溶于丙酮,实际上是包埋有 CPF 的纤维素膜。水解是增加膜的亲水性,减少响应时间,通过对比水解前后的红外光谱图,发现水解后羰基的振动吸收峰(1757 cm⁻¹)完全消失,而 3436 cm⁻¹处出现了宽广且强的羟基吸收峰。

1.4 pH 值致变色薄膜的表征

将 CPF-HCDA 膜截条(1 cm × 4 cm),用粘合剂粘贴在 PET 框架上(镂空的 PET 透明薄片),再把框架垂直放入 1 cm 的比色池中,然后把比色池放

在紫外可见光谱仪待测样品的光路上,让光束正好从薄膜中穿过。当比色池中换用不同 pH 值缓冲溶液时,测定薄膜的吸收光谱。

针对邻甲酚酞的 pH 值指示范围,配制了两种 pH 值缓冲体系,第一种缓冲体系的 pH 值从 7.8 到 10.0,由 0.1 mol/L NaOH 和 0.2 mol/L H₃BO₃-KCl 配制而成的,第二种的 pH 值从 pH 10.0 到 13.0,由 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L NH₂CH₂COOH(甘氨酸)-NaCl 配制而成。第一种缓冲体系的 pH 值采用 pH 计的测定值,第二种缓冲体系的 pH 值采用文献的报道值^[6],以避免 pH 计在测量高 pH 值时引入的碱误差。pH 值测定和紫外可见光谱测定时的环境温度均保持在(20 ± 1)℃。

2 结果与讨论

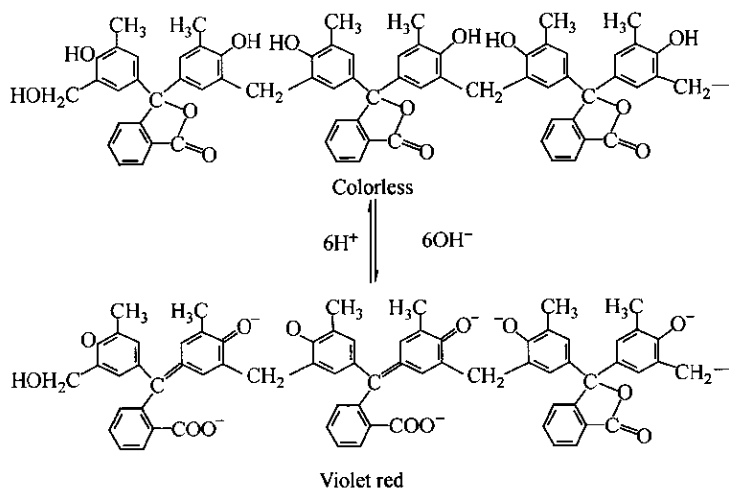
2.1 酚酞反应与 pH 值敏感性

酚酞是常见的 pH 值指示剂之一,其显色机理已经阐明清楚^[7],邻甲酚酞与其显色机理一样,紫红色被认为是二阴离子的颜色,其中酚羟基在 pH 值敏感性能中发挥着至关重要的作用,一旦酚羟基(两个酚羟基或其中任何一个)被反应掉,都将失去 pH 致变色性,如酚酞侧基的聚芳醚酮;然而酚酞反应中,甲醛只与酚羟基的邻位和对位反应,而不会与酚羟基本身反应,因而邻甲酚酞与甲醛反应后不会影响其 pH 值致变色性,邻甲酚酞甲醛缩合物的 pH 值变色反应见示意式 1。

2.2 分子量大小与物理“包埋”的效果

所谓的“包埋”效果好就是指初期泄漏量小,且包埋的部分能长期保持稳定。在前期报道酚酞甲醛缩合物及其纤维素膜的 pH 值敏感性中^[3],已发现它与小分子的酚酞相比,其可以通过简单的物理“包埋”的方法固定在纤维素膜中,并保持长时间不泄露出来,即具有很好的长期稳定性;而小分子的酚酞在同样的条件下制得的膜,浸泡在碱液中不足 24 h,即在醋酸纤维素膜水解的过程中,酚酞就全部泄露出来。同样,我们发现邻甲酚酞甲醛缩合物“包埋”在纤维素膜中,具有更好的长期稳定性。究其原因,应该是发生缩缩反应后,分子量提高,分子体积变大,有利于通过物理“包埋”的方式固定在纤维素膜中而获得很好的长期稳定性。

而且发现,聚合度愈高,分子量愈大,包埋的效果就愈好。实验发现,当指示剂用量和处理步骤相同(见实验部分)的条件下,得到的包埋有前者



Scheme 1 The equilibrium involving protonated and deprotonated forms of CPF

缩合物的纤维素膜,其吸光度值为 0.36 (在 pH 13.0 缓冲溶液中, 572 nm 处), 而 CPF-HCDA 膜的吸光度值则为 0.52 (在 pH 13.0 缓冲溶液中, 577 nm 处). 说明后者的相对包埋量多, 初期泄露量少. 这是因为酚酞与甲醛反应时酚酞是四官能度的, 所以酚酞甲醛缩合物的分子量较小, 多是二聚体, 三聚体和少量高分子量组分, 但其末端羟甲基较多, 所以特别有利于通过“共价键”链接的方式固定在聚乙烯醇膜中^[5]; 而邻甲酚酞与甲醛反应时邻甲酚酞是二官能度的, 邻甲酚酞甲醛缩合物分子量较大, 多是四聚体和分子量组分较多, 所以特别有利于通过“包埋”的方式固定在纤维素膜中, 且包埋稳定时间至少在 6 个月以上, 关于这个问题, 后面还将进一步讨论. 实际上, 我们发现 CPF 也能“掺杂”在溶胶凝胶二氧化硅薄膜中, 获得很好的长期稳定性.

由于采用低分子量聚合物的包埋技术使包埋的稳定性得到很大提高, 所以这是指示剂高分子化的一种新途径, 它克服了传统的小分子包埋技术中小分子容易缓慢泄露的弊病, 同时又继承了其操作步骤相对简单的优势, 而且对酚酞, 酚红类指示剂的高分子化具有普适性.

2.3 薄膜的 pH 值致变色性能

邻甲酚酞在不同的 pH 值缓冲溶液中的可见吸收光谱见图 1(a), 其最大吸光度值随 pH 值的变化曲线见图 1(b). 因为邻甲酚酞在酸性和中性条件下不溶于水, 所以先配制乙醇溶液, 然后分别取等量的极少量该乙醇溶液加到等量的不同 pH 值缓冲溶液中, 测定其吸收光谱. CPF-HCDA 膜在不同的 pH 值缓冲溶液中的可见吸收光谱见

图 2(a), 其最大吸光度值随 pH 值的变化曲线见图 2(b). 每次当 CPF-HCDA 膜放入新的 pH 值缓冲溶液中时, 要等待 1 min 后才测定其可见吸收光谱, 以保证膜内外的 pH 值达到平衡, 测得稳定的吸收光谱. 图 2(a) 中, pH 值 8.05 所对应的吸收曲线是一条近乎于零的水平曲线, 可见 CPF-HCDA 膜在可见光区 (400 ~ 900 nm) 是完全透明的.

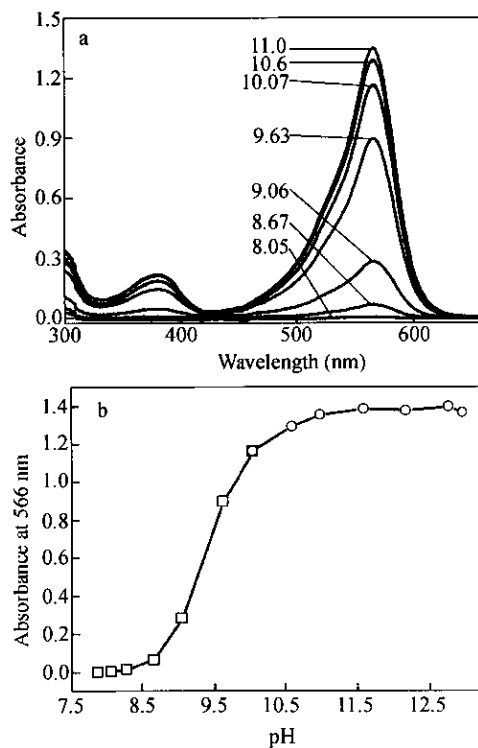


Fig. 1 Spectral characteristics of free *o*-cresolphthalein in buffer solutions

a) Absorption spectra at different pH; b) Relationship between the maximal absorbencies and pH (—□— in the first buffer system; —○— in the second buffer system; The followings are the same unless other stated.)

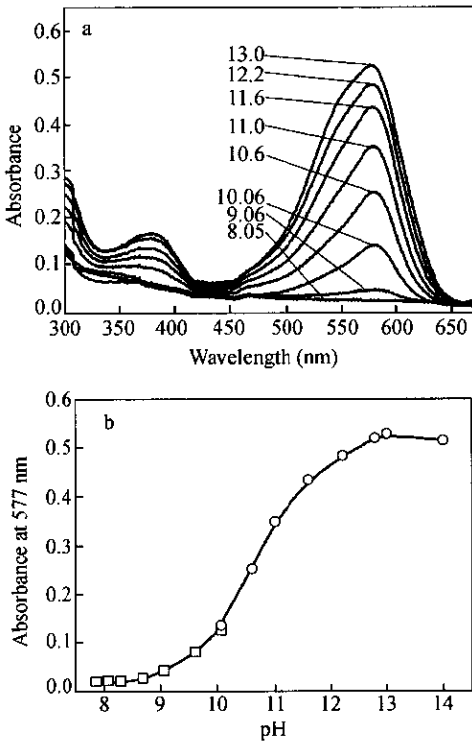


Fig. 2 Spectral characteristics of CPF-HCDA in buffer solutions
a) Absorption spectra of CPF-HCDA at different pH values; b) Relationships between the maximal absorbances and pH value

尽管在目测条件下, CPF-HCDA 膜在碱性溶液下的颜色仍为紫红色, 但比较图 1 和图 2, 可知其吸收光谱发生了一些变化. (1) 最大吸收峰由 566 nm 红移至 577 nm, 这是由于新生成的羟甲基和亚甲基所引起的, 因为酚酞, 邻甲酚酞, 百里酚酞的最大吸收波长分别为 572, 566 和 594 nm, 所以随着酚环上的烷基数目增多, 最大吸收波长就会发生红移. (2) 最大吸收峰变宽, 这可能是邻甲酚酞与甲醛反应后, 结构变得多样化, 末端基团不确定, 分子量不一所引起的. (3) 热力学响应范围变宽, 邻甲酚酞的 pH 值响应范围是 8.0 ~ 11.0 (见图 1b), 而 CPF-HCDA 的响应范围为 8.0 ~ 13.0 (见图 2b). 许多文献都报道了指示剂固定后, 其热力学响应范围有变宽的现象, 普遍认为这是固定后的指示剂分子与基质膜之间存在多种不同的相互作用所致^[8].

2.4 响应时间和长期稳定性

平衡响应时间的快慢是影响 pH 值敏感膜能否实际应用的一个重要因素, 响应时间太长, 测定时会浪费时间, 甚至完全失去使用价值; 响应时间

短, 就会实现快速测定, 甚至在线连续测定. 许多文献采用水解醋酸纤维膜作为 pH 值光纤传感器的基质膜, 是因为纤维素膜具有很好的质子透过性和响应时间短的优点^[9,10]. 我们用自编的程序来记录可见光谱仪在固定的波长处每秒瞬间的吸光度值, 以达到跟踪溶液 pH 值发生变化时, CPF-HCDA 膜在 577 nm 处的吸光度随时间的变化过程, 结果如图 3. 可见, 当膜厚为 10 μm , 不管 pH 值朝正或负浓度方向变化, 响应时间都很快, 在 2 ~ 30 s 范围之内.

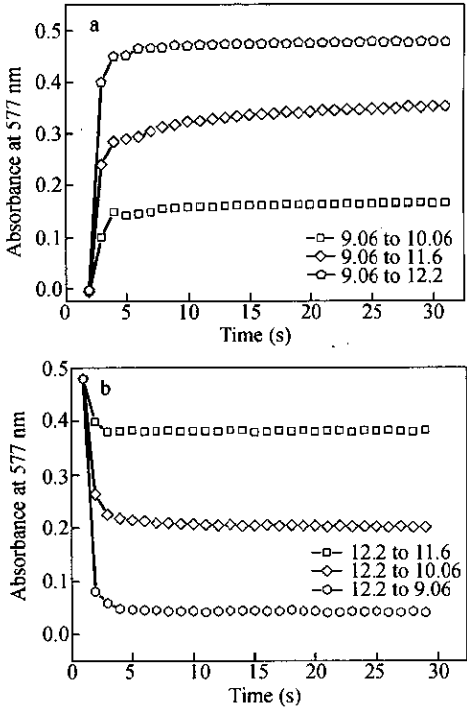


Fig. 3 Response changes versus time of CPF-HCDA (10 μm thickness)
a) Under positive concentration gradient; b) Under negative concentration gradient

影响 pH 值敏感膜的长期稳定性主要有 3 个方面的因素, (1) 指示剂分子本身的光和化学稳定性, (2) 基质膜在酸碱溶液中的稳定性, (3) 指示剂分子在基质膜中的固定稳定性. 其一, 酚酞等三苯基烷类指示剂和染料具有很好的光和化学稳定性; 其二, 二醋酸纤维素膜在 0.1 mol/L NaOH 溶液中水解 24 h 后得到的是纤维素膜^[11], 其既不溶于水, 也不溶于氯仿, 丙酮, 乙醇等常规溶剂. 尽管纤维素膜在 pH 值小于 1 时发生醚键断裂, 在 pH 值大于 13 时发生溶胀和溶解, 但在 pH 值 1 ~ 13 范围内具有很好的稳定性; 其三, 由于邻甲酚酞甲醛缩合物具有较高的分子量, 其在纤维素膜中具有

很好的包埋稳定性.把 CPF-HCDA 膜浸泡在 0.01 mol/L NaOH 溶液中密封保存长达 6 个月后,再次测定其在 577 nm 处的吸光度值,发现损失仅为 5%,且浸泡过的溶液仍为无色透明,经可见光谱检验,没有发现邻甲酚酞甲醛聚合物的吸收峰.这比我们早先报道的酚酞甲醛缩合物纤维素膜的固定稳定性(一个月损失 35%)要好得多.因而邻甲酚酞甲醛缩合物纤维素膜特别适用于制造长期稳定的 pH 值敏感膜元件.

2.5 指示滴定终点

在化学分析中,酚酞和邻甲酚酞常常用来指示碱滴酸的滴定终点,因为 CPF-HCDA 的响应时间很快,所以可以用来指示滴定分析的终点,而且可以反复使用,不污染分析溶液.在我们的实验中,锥形瓶中装有 100 mL 去离子水,滴加几滴酚

酞乙醇溶液,同时放入一小片 CPF-HCDA 膜,然后用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 相互多次滴定.结果发现,当用 0.1 mol/L NaOH 滴入到酸性溶液时,CPF-HCDA 可以与自由的酚酞溶液一样同时呈现紫红色,但是,当 0.1 mol/L HCl 滴入到碱性溶液中时,CPF-HCDA 完全褪色的时间要比自由的酚酞溶液滞后 30 ~ 60 s,或 0.1 mol/L HCl 溶液过量 0.15 mL 也可以使 CPF-HCDA 立即完全褪色.

综上所述,采用物理“包埋”指示剂低聚物的方法制备了固定有邻甲酚酞甲醛缩合物的纤维素膜材料.该膜在 pH 8.0 ~ 13.0 范围内具有很好的 pH 值致变色性能,而且平衡响应时间快,长期稳定性好.该膜可以用作 pH 值光纤传感膜材料以及重复使用的 pH 值指示试纸.

REFERENCES

- 1 Deng Yonghong(邓永红), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2003, (5): 709 ~ 713
- 2 Zhang Jianhe(张建合), Yang Yajiang(杨亚江). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2002, (1): 25 ~ 29
- 3 Liu Z H, Luo F L, Chen T L. *Anal Chim Acta*, 2004, 510: 189 ~ 194
- 4 Liu Z H, Luo F L, Chen T L. *Anal Chim Acta*, 2004, 519: 147 ~ 153
- 5 Liu Z H, Luo F L, Chen T L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 1019 ~ 1027
- 6 Zhou Tonghui(周同惠), Wang Erkang(汪尔康), Lu Wanzhen(陆婉珍). *Analytical Chemistry Manual*(分析化学手册). 2nd(第二版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 339
- 7 Tamura Z, Abe S, Ito K, Maeda M. *Anal Chim Acta*, 1996, 12: 927 ~ 930
- 8 Wang E J, Chow K F, Kwan V, Chin T, Wong C, Bocarsly A. *Anal Chim Acta*, 2003, 495: 45 ~ 50
- 9 Mohr G J, Wolfbeis O S. *Anal Chim Acta*, 1994, 292: 41 ~ 44
- 10 Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*. 3rd ed. New York: Wiley, 1989. 437
- 11 Thoms P J, Marc D P. *Anal Chem*. 1988, 60: 404 ~ 406

o-CRESOLPHTHALEIN-FORMALDEHYDE POLYMER IMMOBILIZED CELLULOSE MEMBRANE AND ITS pH SENSITIVITY

LIU Zhihong¹, LIU Junfeng², CHEN Tianlu¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022) (² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(³ School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract An *o*-cresolphthalein immobilized cellulose membrane as pH sensitive material was described. The *o*-cresolphthalein was first reacted with formaldehyde to produce a polymer. The polymer was abbreviated to CPF(*o*-cresolphthalein-formaldehyde). Then the CPF was physically entrapped in cellulose diacetate membranes. Finally the membranes were hydrolyzed in 0.1 mol/L NaOH solutions for 24 h to reduce the response time. Advantageous features of the pH-sensitive membrane(CPF-HCDA) include (a) easy of fabrication, (b) a large working range from pH 8.0 ~ 13.0, (c) rapid response (2 ~ 30 s) and (d) long-term stability for at least six months. So it is a promising material for optical pH sensors and pH test paper of repeated use.

Key words Phenolphthalein, Formaldehyde, Cellulose membrane, pH-sensitive material