

·研究简报·

一种四臂聚苯乙烯凝胶的激光光散射研究*

霍 红** 杜夕彦

(北京师范大学化学学院高分子化学与物理研究所 北京 100875)

摘 要 采用原子转移自由基方法(ATRP)合成窄分布的末端基为巯基的四臂星型聚苯乙烯(4-PS-SH). 巯基容易被空气中的氧气氧化生成二硫键, 会引起四臂星型聚苯乙烯分子间交联. 利用激光光散射研究了四臂聚苯乙烯在亚浓溶液中氧化交联生成大的胶束进而生成宏观化学凝胶的过程. 静态激光光散射测量结果表明四臂聚苯乙烯亚浓溶液以及凝胶样品的时间平均散射光强不随测量位置的变化而涨落, 说明此凝胶是结构均一的化学凝胶. 动态光散射结果表明在四臂聚苯乙烯亚浓溶液氧化生成凝胶的过程中, 动态强度-强度时间相关函数的慢运动衰减的贡献最初随着氧化时间的增加逐渐增强, 当氧化反应进行到一定程度时慢运动的贡献又逐渐减弱, 最终慢运动消失. 生成的化学凝胶的相关函数与最初亚浓溶液的相关函数几乎重合. 静态和动态激光光散射结果表明生成的四臂聚苯乙烯凝胶是结构均匀的化学凝胶.

关键词 四臂聚苯乙烯, 激光光散射, 亚浓溶液, 凝胶

近年来, 高分子凝胶的基础理论和应用研究发展成为一个令人瞩目的领域^[1,2]. 高分子凝胶是大分子链通过化学交联或物理交联而形成的三维或互穿网络与溶剂组成的体系. 相对于高分子溶液, 高分子凝胶往往具有更复杂的结构和动力学特性. 高分子凝胶可分为物理凝胶和化学凝胶两大类: 物理凝胶通常是由氢键、静电力等物理作用形成交联, 一般是可逆的^[3]; 而化学凝胶的交联点是由共价键连接, 一般是不可逆的^[4]. 传统化学凝胶通常是由单体和交联剂共聚而成, 因此常常伴有结构不均匀的特点, 带来脆性大, 宏观力学性能较差的缺点. 微观内部结构对凝胶的光学性能也有影响, 结构均匀的凝胶透明程度高, 对高分子凝胶的应用有很大的意义. 随着材料科学的飞速发展, 高分子凝胶结构均匀性的研究受到人们高度重视. 但是人们通过大量科学研究发现实验中很难制备出结构均匀的高分子凝胶网络, 多年来科学家们一直致力于高分子凝胶微观结构的研究, 寻求提高高分子凝胶结构均匀性的方法^[5].

激光光散射具有不破坏样品的优点, 是研究高分子凝胶的理想方法之一^[6,7]. 大部分高分子凝胶结构都不均匀, 具有非各态历经性, 静态激光光散射是测量高分子凝胶是否具有非各态历经性的有力工具. 通过研究散射光强随不同测量位置的

涨落情况即可得知高分子凝胶是否具有非各态历经性^[3]. 动态光散射由于测定时间短、获得结构信息多, 因此倍受人们重视. 动态光散射从测量相关函数入手, 通常可观察到高分子凝胶相关函数有慢运动衰减或者呈幂指数曲线^[4]. 本文通过对所得到的四臂聚苯乙烯凝胶经过静态和动态激光光散射研究发现, 这是一种比较少见的结构均匀的化学凝胶, 它的相关函数与最初的亚浓溶液相关函数几乎重合, 这在国内外皆鲜见报道.

1 试剂与仪器

苯乙烯, 纯度为 99.5%, Aldrich 公司, 减压蒸馏去除阻聚剂后冰箱存放备用; 溴化亚铜, 纯度为 99%, Aldrich 公司, 用乙酸和甲醇冲洗后在 40℃真空烘箱中干燥 24 h; 2,2'-联吡啶(bPy), 纯度为 99.9%, Aldrich 公司, 用正己烷重结晶; 1,2,4,5-(四溴甲基)苯, Aldrich 公司, 用苯重结晶; 以上 3 种试剂处理后在惰性气氛中置于暗处保存备用. 四氢呋喃(THF), 纯度为 99.8%, 在氩气保护下回流精制; DL-1,4-二硫苏糖醇(DTT), 纯度为 99%, Aldrich 公司; 硫代 *N,N*-二甲基甲酰胺(TDMF), 纯度为 98%, Aldrich 公司; 甲醇, 纯度为 99.9%; 二氯甲烷, 纯度为 99.8%; 盐酸, 浓度为 37%; 以上试剂未进行进一步处理直接使用.

¹H-NMR 核磁共振仪 Varian Avance 400, 氘代

氯仿为内标;凝胶色谱仪 Waters PL-GPC220, 四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为标样;激光光散射仪 ALV5000, 波长 $\lambda = 632 \text{ nm}$, 扫描角度为 $20^\circ \sim 150^\circ$, 实验温度为 25°C .

2 四臂聚苯乙烯(4-PS-SH)的合成

向 50 mL 聚合管中加入 0.4 mmol 1, 2, 4, 5-(四溴甲基)苯、2 mmol 溴化亚铜、4 mmol 联吡啶、15 mL 苯乙烯和 15 mL 四氢呋喃, 在真空线上进行“冷冻—真空—解冻”处理 3 次之后将聚合管封闭并在 110°C 下反应 12 h. 反应停止后将反应液溶于 50 mL 二氯甲烷中, 以中性氧化铝层析色谱柱过滤 2~3 次去除铜盐和联吡啶, 然后用 300 mL 甲醇沉淀, 真空干燥后得到白色粉末 4-PS-Br. 经 GPC 测定 $M_n = 2.5 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.21$, 收率为 78%. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.25 \sim 6.30 [\text{ph-H}]$, $4.47 \sim 4.24 [-\text{CH}(\text{ph})\text{Br}]$, $2.13 \sim 1.19 [-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{ph})-]$.

向 Schlenk 瓶中加入 1.32 g 4-PS-Br, 6 mL TDMF, 在真空线上进行“冷冻—真空—解冻”处理 3 次之后将 Schlenk 瓶封闭. 在 80°C 搅拌反应 24 h 后, 在氩气保护下向反应体系内加入 2 mL 除氧甲醇, 然后在 50°C 反应 5 h. 将 0.1 g DTT 溶解在 40 mL 除氧甲醇中, 然后将其加入反应体系, 在室温下搅拌 48 h. 反应停止后, 将聚合物过滤, 溶解于除氧四氢呋喃中; 用少量盐酸将甲醇调至酸性, 在手操箱中将聚合物在酸性甲醇中沉淀, 真空干燥 24 h, 得到带有臭味的白色粉末状产物, 即 4-PS-SH.

3 激光光散射样品的制备

将 4-PS-SH 溶于四氢呋喃当中, 配成 10% 的溶液, 在氩气保护下搅拌使其溶解均匀. 用疏水的孔径为 $1.0 \mu\text{m}$ 的 PTFE 过滤膜将其过滤到光散射的样品瓶中, 制得无灰尘的光散射样品. 随后迅速将样品瓶密封, 防止氧化反应过程中四氢呋喃挥发以及落入灰尘. 4-PS-SH 溶液约占样品瓶体积的 1/6, 以确保样品瓶中氧气的含量足以提供巯基氧化交联所需要的氧气.

4 四臂聚苯乙烯凝胶的静态光散射研究

所合成的窄分布四臂星型聚合物 4-PS-SH 末端官能团为巯基, 在空气中非常容易被氧化生成二硫键, 因此四臂聚苯乙烯亚浓溶液会缓慢氧化交联生成凝胶. 我们利用静态光散射研究了凝胶散射光强随测定位置的涨落. 图 1 分别是四臂聚苯乙烯亚浓溶液和凝胶的散射光强在不同测定位

置的涨落行为. 右边的照片表明经过在空气中长时间的氧化交联反应, 可流动的四臂聚苯乙烯亚浓溶液转变成了宏观上不流动的化学凝胶. 高分子溶液具有各态历经性, 图 1 表明, 当四臂聚苯乙烯亚浓溶液在空气中氧化反应 8 天之后, 其溶液的散射光强与样品测定位置没有必然关系, 即不随位置的变化而涨落. 当化学凝胶形成之后, 发现它的散射光强仍然不随位置的变化而波动, 不具有普通高分子凝胶所表现的非各态历经性^[3]. 这个结果表明这种四臂聚苯乙烯化学凝胶结构均匀, “冻结”的交联结构尺寸均一^[8,9].

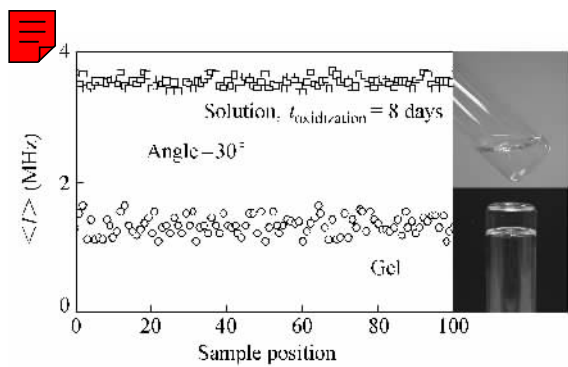


Fig. 1 Sample position dependence of time-averaged scattering intensity

5 四臂聚苯乙烯凝胶的动态光散射研究

研究了四臂聚苯乙烯凝胶的形成过程, 并利用动态光散射分别研究了四臂聚苯乙烯亚浓溶液以及四臂聚苯乙烯化学凝胶的结构特点. 图 2 所示, 没有氧化反应的亚浓溶液的相关函数只有一个快运动衰减, 表明四氢呋喃是聚苯乙烯的无热溶剂^[10,11]. 随着氧化反应时间的增加, 亚浓溶液的相关函数出现了慢运动, 表明大的交联胶束生成. 由于四臂聚苯乙烯链末端巯基氧化成二硫键的交联反应是在亚浓溶液中进行的, 分子链高度缠结, 因此认为氧化交联反应是分子间交联, 而非分子内交联, 所以会生成尺寸较大的交联胶束. 然而, 随着氧化反应的进行, 相关函数的慢运动贡献减少, 进而消失, 生成的化学凝胶只有一个快的衰减, 并且跟最初的亚浓溶液的相关函数几乎重合.

图 3 比较了四臂聚苯乙烯没有氧化交联反应的亚浓溶液和氧化交联生成的凝胶的多个散射角度的相关函数. 凝胶体系的相关函数没有出现普通凝胶所特有的幂指数曲线变化^[4,8]或者慢运动衰减^[9], 而是与亚浓溶液的相关函数几乎完全相同, 这是迄今为止鲜见相关报道的现象. 本文的四

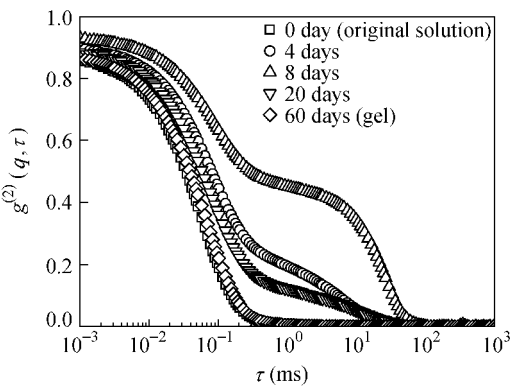


Fig. 2 Oxidization time dependence of intensity-intensity time correlation function during the sol-gel transition ($\theta = 30^\circ$)

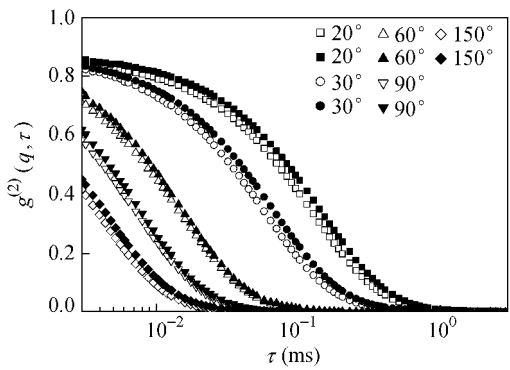


Fig. 3 Comparisons of the intensity-intensity time correlation functions between original semidilute solution (hollow) and final gel (solid)

臂聚苯乙烯凝胶的相关函数可以衰减到零,表明其它普通凝胶静态光散射中出现的散射光强随测量位置波动的现象并不是由交联胶束引起的,而是由于凝胶内部不均匀的大的“空洞”造成的^[9].相关函数结果再次表明生成的四臂聚苯乙烯化学凝胶是结构均匀的凝胶.我们以前的研究发现由四臂聚苯乙烯亚浓溶液在空气中缓慢氧化制得的胶束分布很窄^[12],主要原因是该四臂聚苯乙烯为窄分散的聚合物,并且氧化交联反应速度较慢.

在本工作中,从最初的亚浓溶液到生成聚合物凝胶要两个月的时间,交联反应时间及其漫长,容易生成网络尺寸结构均一的凝胶.另外,巯基氧化生成二硫键的化学反应是一个可逆反应,缠结链末端的巯基与周围巯基之间的氧化反应可以不断地调整,类似于聚集模型中的反应限制胶束-胶束聚集(RLCA),利于生成均一的交联结构,当氧化交联反应程度比较高的时候,结构均一的宏观凝胶生成.这在化学凝胶中比较少见,高分子化学凝胶通常是结构不均匀具有非各态历经性的聚合物网络.对于凝胶的相关函数与最初的亚浓溶液的相关函数几乎重合这个实验现象,我们认为可能的原因是在亚浓溶液中高分子链相互缠结,缠结点可以看作是一个“暂时的”交联点,由于四臂聚苯乙烯分散性较窄,并且分子量低,每一个臂的链长较短,因此亚浓溶液中的缠结点比较均匀;而生成的宏观凝胶交联网络尺寸均一,交联点分布均匀,内部结构与高度缠绕的亚浓溶液类似,所以得到几乎相同的动态相关函数.这是我们的初步推测,进一步的验证工作正在进行中.

6 结论

利用静态及动态激光光散射相结合的方法研究通过活性聚合得到的末端基为巯基的四臂聚苯乙烯溶液氧化交联生成凝胶的过程.静态光散射结果表明四臂聚苯乙烯凝胶的散射光强不随检测位置的变化而变化,不具备普通高分子凝胶所表现出的非各态历经行为;动态激光光散射结果表明四臂聚苯乙烯溶液氧化缓慢,先生成大的交联胶束,进而生成交联网络;凝胶的相关函数与最初四臂聚苯乙烯溶液的相关函数几乎完全相同.静态和动态激光光散射结果表明生成的四臂聚苯乙烯凝胶是结构均匀的化学凝胶.

致 谢 感谢香港中文大学吴奇教授、魏涛教授对本文工作的讨论和建议.

REFERENCES

1 Xu Jiangkuan(徐建宽), He Zhimin(何志敏), Zuo Ju(左渠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 58 ~ 62

2 Zhang Ming(张明), Chen Mingqing(陈明清), Liu Xiaoya(刘晓亚), Yang Cheng(杨成). Chemical World(化学世界), 2002, (9): 498 ~ 462

3 Cai Libo(蔡丽波), Zuo Ju(左渠), Tang Shuo(唐朔). Acta Phys Chim Sin(物理化学学报), 2005, 21: 1108 ~ 1112

4 Shibayama M, Ozeki S, Norisuye T. Polymer, 2005, 46: 2381 ~ 2388

5 Feng Jian(冯剑), Huang Yongmin(黄永民), Liu Honglai(刘洪来). Journal of Chemical Industry and Engineering(China)(化工学报), 2007, 58: 1073 ~ 1076

6 Tanaka T, Hocker L O, Benedek G B. J Chem Phys, 1973, 59: 5151 ~ 5159

7 Yang Qi(杨其), Zheng YiQuan(郑一泉), Li Guangxian(李光宪), Mao Yimin(毛益民), Huang Yajiang(黄亚江). Chemical Research Application(化学研究与应用), 2003, 15: 443 ~ 446

8 Zhao Y, Zhang G Z, Wu C. Macromolecules, 2001, 34: 7804 ~ 7808

9 Ngai T, Wu C, Chen Y. J Phys Chem B, 2004, 108: 5532 ~ 5540

10 Li J F, Li W, Huo H, Luo S Z, Wu C. Macromolecules, 2008, 41: 901 ~ 911

11 Li J F, Lu Y J, Zhang G Z, Li W, Wu C. Chinese J Polym Sci, 2008, 26: 465 ~ 473

12 Huo Hong, Jin Fan, Ngai T. Macromolecules, 2007, 40: 6796 ~ 6798

STUDIES ON A FOUR-ARM POLYSTYRENE GEL BY LASER LIGHT SCATTERING

HUO Hong, DU Xiyao

(Institute of Polymer Chemistry and Physics, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Atom transfer radical polymerization (ATRP) was used to synthesize narrowly distributed 4-arm-polystyrene star chains (4-PS-Br). Then the bromine end functional groups were further modified to thiol groups (4-PS-SH). Oxidization of each two thiol end groups leads to a disulfide bond (—S—S—), which enables us to slowly crosslink the PS star chains in THF solutions to form polymer clusters, then gels. Static laser light scattering (SLS) shows that in both semidilute solutions and gels the time-average scattered intensity changes little with the sample position, where the sample position is arbitrarily chosen by rotating and lifting the sample cuvette, indicating this chemical gel is homogeneous and speckle-free. Dynamic laser light scattering (DLS) shows that first there is only one fast decay mode of the time-time intensity correlation function in the original semidilute solution. Then the slow modes of the correlation function appear and the contributions of the slow modes increase at the early oxidation stage, indicating the formation of large cross-linked clusters. With oxidation time increase the contribution of the slow mode decreases, finally disappears. The correlation functions of the chemical gel are nearly the same as those of the original semidilute solution. The normalized intermediate scattering function can fully relax to zero, indicating that the gel has no frozen-in static component, and the speckles of other polymer gels originate from large voids inside, not cross-linked chains (clusters). Both SLS and DLS results indicate that this polystyrene gel is a homogeneous chemical gel.

Keywords 4-PS-SH, Laser light scattering, Semidilute solution, Gel