

·快报·

磺化聚苯乙烯胶体晶的红外光谱分析*

李 丹^{1,3} 阎卫东² 杨振忠^{1**} 张健明¹

(¹中国科学院化学研究所 分子科学中心 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

(²河北工业大学化工学院高分子科学与工程研究所 天津 300130) (³大庆石油学院石化系 安达 151400)

关键词 磺化聚苯乙烯, 胶体晶, 有序水凝胶, 红外光谱

单分散乳胶体系可以通过自组装形成有序的胶体晶结构,在窄波段光过滤器^[1]、生物医学传感器^[2]、智能化学传感器^[3]等领域具有重要的应用价值.最近,人们以此有序结构作为模板,制备了有序孔材料^[4-7].另外,此有序结构在仿生学如模拟蛋白石等有序结构等方面也具有重要意义^[8].但是,一般的单分散体系如聚苯乙烯体系所形成的有序结构都属于硬性材料,缺乏对外场的响应特性.此外,微球表面没有功能性基团,很难与其它物质兼容,这使得其作为模板合成其它复合材料的潜力大大降低.

本实验室通过对聚合物胶体晶进行改性,使其成为功能性凝胶,具有对温度、酸碱度、离子强度等参量的响应性质,大大拓宽了胶体晶的应用范围.本工作以浓硫酸为磺化试剂,通过亲电取代反应对单分散聚苯乙烯胶体晶进行处理,得到了粒径均一、排列有序的水凝胶结构.可以通过控制反应时间和温度,控制磺化层厚度和交联程度.本工作以 Perkin-Elmer 2000 型傅立叶红外光谱分析仪对此进行了表征.此外,初步探讨了聚苯乙烯磺化过程的反应机理.

1 单分散聚苯乙烯的合成

通过种子乳液聚合方法制得粒径均一的单分散聚苯乙烯乳液^[9],粒子直径在 100 ~ 500 nm 范围内可调,固含量为 30%. 使用 $C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(C_2H_5O)_5-\text{SO}_3\text{Na}$ 为阴离子型乳化剂,用量为 1.5% (相对单体). 引发剂为 $K_2S_2O_8$,用量为 0.5%,分析纯,北京化工厂.

2 聚苯乙烯胶体晶的磺化处理

室温干燥上述乳液得到胶体晶结构.将此模板浸泡在浓硫酸(98%)中,通过改变反应时间和温度,实现不同程度的磺化处理.制备过程如图 1 所示.当胶体晶中的高分子微球全部被磺化处理时,便可得到有序凝胶树脂.当高分子微球内部核未被处理时,便得到了有序核壳凝胶树脂.磺化后的产物在搅拌下投入水中,进行洗涤、浸泡、干燥,便得到了不同结构的有序凝胶树脂.此凝胶树脂吸水后涨大为水凝胶.

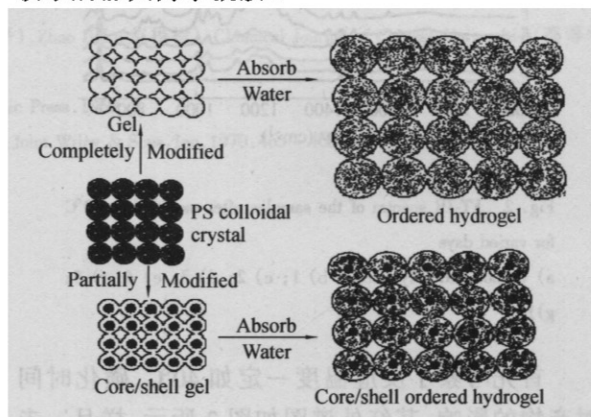


Fig. 1 Schematic preparation of ordered hydrogel based on polystyrene colloidal crystals

3 磺化聚苯乙烯胶体晶的红外光谱表征

将不同条件下制得的凝胶树脂样品与溴化钾混合,在玛瑙研钵中充分研细并压片.通过 Perkin-Elmer 2000 FT-IR 红外光谱仪进行表征,得到不同

* 2001-06-25 收稿,2001-07-02 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20023003)和中科院化学所分子科学中心创新基金资助项目;

** 通讯联系人

时间和不同温度下磺化聚苯乙烯胶体晶的红外谱图。

4 磺化聚苯乙烯胶体晶的红外光谱表征

核壳结构的凝胶树脂吸水后,呈现乳白色,在光的照射下也能呈现一定的鲜艳颜色.完全磺化的凝胶树脂吸水后,很快溶胀成为透明水凝胶,并产生鲜艳颜色,此颜色随观察角度的变化而变化,分别呈现红、绿、蓝等不同颜色.这是 Bragg 散射现象,证明了凝胶的有序性,这与其微观形态的有序性是一致的.得到的磺化产物既不溶于水(即使有碱存在),也不溶于强溶剂如 *N,N*-二甲基甲酰胺,说明了产物中不是物理交联,而是形成了化学交联键.为此,我们利用红外光谱对此进行了表征分析.

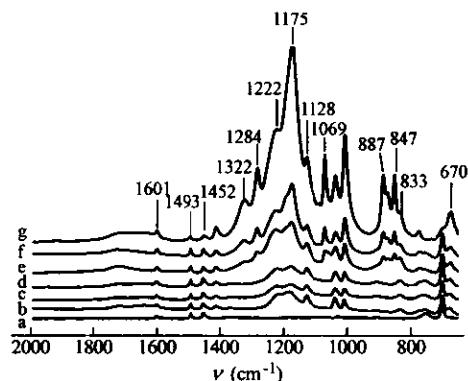


Fig. 2 FT-IR spectra of the samples after modified at 40°C for varied days

a) Unmodified polystyrene; b) 1; c) 2; d) 3; e) 4; f) 5; g) 10

首先考察了反应温度一定如 40°C,磺化时间对产物的影响,其红外谱图如图 2 所示.样品 a 未经过磺化处理,不被水浸润和溶胀.当反应时间较短时,如不多于 5 天,样品能被水溶胀,但不透明,呈现乳白色,说明其中含有未被磺化的聚苯乙烯核,如 b ~ f 样品均属于此类,故称之为部分磺化聚苯乙烯胶体晶.当反应时间很长时,如经过 10 天磺化得到的样品 g,被水溶胀后完全透明,故称之为完全磺化.在谱图中,处于 1601、1493 和 1452 cm^{-1} 的谱带为苯环骨架振动的特征谱带,磺化作用对其影响不大,故将这些峰高设为定值可以用来定性估计磺化程度^[10].磺化处理生成了磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$),在谱图中均可发现对应的谱带

670、1069、1175、1222、1284 和 1322 cm^{-1} .根据文献[11],1128 cm^{-1} 的特征吸收峰与磺基($-\text{SO}_2-$)基有关.随着反应时间的延长,磺酸基和磺基的对应的吸收峰高均明显增加,说明反应是一个磺化程度逐渐加深的过程.在 900 ~ 600 cm^{-1} 区间的吸收峰与苯环的取代位置有关.对于样品 a,在 750 和 700 cm^{-1} 处的峰对应苯环的单取代,这与聚苯乙烯的结构是一致的.磺化样品中,833 cm^{-1} 处的吸收峰对应聚苯乙烯苯环对位取代的特征吸收,从胶体晶初步磺化到完全磺化,此吸收峰一直很强,说明苯环的对位取代占主导地位.同时,随着反应时间的延长,如经过 4 天后,在 847、887 cm^{-1} 处出现吸收峰,并且是伴有 1069、1284 和 1322 cm^{-1} 处的磺酸基吸收峰出现,说明取代反应在存在对位取代的同时还发生邻位及其它位置的取代反应.另外,磺化程度增加的样品,在 1700 cm^{-1} 处存在弥散峰,并且逐渐加强,尚待研究.

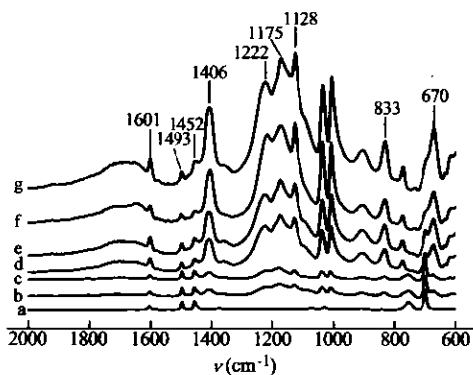


Fig. 3 FT-IR spectra of the samples after modified at varied temperatures (°C) for 30 min

a) Unmodified polystyrene; b) 40; c) 50; d) 60; e) 70; f) 80; g) 100

当反应时间固定如 30 min,反应温度对产物结构的影响如图 3 所示.总体来讲,生成的磺酸基和磺基的特征峰均能得到很好的对应,证明了反应机理的可靠性.但是,温度对磺化的影响与时间的影响相比,仍有一些显著的差别.当温度较低时,如小于 50°C,反应速度较慢.当温度较高时,如大于 60°C,反应速度迅速增加,并且随温度增加而增加.同时注意到,温度较高时,取代的位置较多,不只是发生对位取代;在 1128 cm^{-1} 处的磺基吸收峰强度也随着反应温度的增加而增加,意味着生成的交联磺基量增加.同样,随温度增加,在 1700 cm^{-1} 处的弥散峰强度增加,有待深入研

究.

众所周知,聚苯乙烯经硫酸处理可以得到磺酸基团,当反应条件比较苛刻时,生成的磺酸基团在硫酸作用下将进一步与苯环发生亲电取代反应得到磺基,从而起到交联作用,从理论上讲是合理的.事实上,二苯砷中的砷基就是苯蒸汽通入浓硫酸反应得到的.进一步说明了本实验结果的可靠性.

综上所述,聚苯乙烯胶体晶通过硫酸的亲电取代反应处理可以得到结构可控的有序凝胶,反应由微球的外层向内层逐渐进行.通过对在不同条件下得到的磺化聚苯乙烯胶体晶的红外谱图分析,有助于认识产物结构和反应机理.结果表明,

在本实验条件下,磺化反应伴随着交联砷基的生成,通过控制反应时间和温度,可以控制有序结构特征.当反应时间增长,磺化完全时,可以得到有序水凝胶.反应时间短,通过部分磺化处理,可以得到有序核壳凝胶.温度提高,加快反应速度,有利于生成更多交联砷基.在温度较低、反应开始时,对位取代占优势;当对位取代饱和后,邻位取代逐渐起主导地位.温度高时,邻对位取代磺化同时进行.

致谢 感谢与沈德言教授、李培基教授和王瑛副教授关于红外谱图的讨论.

REFERENCES

- 1 Rundquist P A, Photinos P, Jagannathan S, Asher S A J. *Chem Phys*, 1989, 91: 4932 ~ 4941
- 2 Dinsmore A D, Crocker J C, Yodh A G. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1998, 3: 5 ~ 11
- 3 Holtz J H, Asher S A. *Nature*, 1997, 389: 829 ~ 831
- 4 Holland B T, Blanford C F, Stein A. *Science*, 1998, 281: 538 ~ 540
- 5 Subramanian G, Vinathan, Manoharan N, Thorne J D, Pine D J. *Adv Mater*, 1999, 11: 1261 ~ 1265
- 6 Park S H, Xia Y. *Chem Mater*, 1998, 10: 1745 ~ 1747
- 7 Johnson S A, Ollivier P J, Mallouk T E. *Science*, 1999, 283: 963 ~ 965
- 8 Darragh P J, Gaskin A J, Sanders J V. *Scientific American*, 1976, 234: 84 ~ 95
- 9 Wang Lijun(王利军), Yang Zhenzhong(杨振忠), Liu Zhengping(刘正平), Zhao Delu(赵得禄). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2000, 21(3): 488 ~ 490
- 10 Varsanyi G. *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*. New York: Academic Press, 1969
- 11 Bikales N M. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1970. 465 ~ 468

ANALYSIS OF FT-IR SPECTRA OF THE SULFONATED POLYSTYRENE COLLOIDAL CRYSTALS

LI Dan^{1,3}, YAN Weidong², YANG Zhenzhong¹, ZHANG Jianming¹

(¹ *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

(² *Institute of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

(³ *Department of Petrochemical Engineering, Daping Petroleum Institute, Anda 151400*)

Abstract Monodispersed polystyrene latexes (100 ~ 500 nm) were prepared using seed emulsion polymerization. Hard and ordered polystyrene colloidal crystals were obtained by ambient drying the monodispersed polystyrene dispersions. Polystyrene colloidal crystals were chemically modified by controlled sulfonation with sulfuric acid to derive a novel macro-ordered hydrogels including ordered hydrogels and core/shell hydrogels, in which sulfuric acid and sulfone groups are responsible for the hydrophilic and crosslinking performances, respectively. The chemical structure and morphologies of the hydrogels were characterized by FT-IR. It is shown that at a given concentration of sulfuric acid, the structural features of the samples are controlled by sulfonation time and temperature. The modification starts from the outer layer of polystyrene spheres of the colloidal crystals and increases both in reaction rate and sulfone group amount with temperature. A preliminary mechanism of the sulfonation process to prepare the ordered structures was proposed.

Key words Sulfonated polystyrene, Colloidal crystals, Ordered hydrogels, FT-IR