

Study on Preparation and Adsorption of HFIP Functionalized PS-*b*-PMPS for SAW Chemical Sensor*

WEI Dong-wei*, YAN Feng-chun, ZHANG Chao

(Research and Development Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Hexafluoroisopropanol (HFIP) functionalized poly(styrene-*b*-methylphenylsiloxane) (PS-*b*-PMPS) has been synthesized, characterized, and tested as microsensor coatings on SAW device for 2,4-dinitrotoluene (2,4-DNT) vapor absorption sensitivity. Ring siloxane was prepared by anhydrous condensation, PS-*b*-PMPS with a narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n=1.99$) was synthesized by anionic polymerization, which then reacted with hexafluoroacetone. The materials were characterized by IR, GPC and Ubbelohde viscosity meter. The polymer, which was coated on SAW device by spin coating, can achieve absorption and desorption in approximately 30 s at 2,4-DNT concentration of 750 mg/m³, and the polymer exhibited excellent coating properties when the molar ratio of siloxane to PS-*b*-PMPS was more than 45%.

Key words: SAW chemical sensor; polystyrene; polymethylphenylsiloxane; block copolymer; anionic polymerization; explosive

EEACC: 7230L

SAW膜材料 HFIP 功能化 PS-*b*-PMPS 的合成与吸附研究*

魏东炜*, 严逢春, 张超

(天津大学石油化工技术开发中心, 天津 300072)

摘要:探讨了六氟代异丙醇(HFIP)功能化聚苯乙烯/聚甲基苯基硅氧烷嵌段共聚物(PS-*b*-PMPS)的合成与涂膜方法。采用无水缩聚方法合成了环状聚甲基苯基硅氧烷, 阴离子聚合制备了窄分子量分布($M_w/M_n=1.99$)的 PS-*b*-PMPS, 与六氟丙酮反应得产物。用 IR、GPC、乌氏粘度计等方法进行表征。用旋涂法涂膜, 2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)进行检测, 结果表明 2,4-DNT 浓度为 750 mg/m³ 时, 聚合物在 30 s 内能快速地脱附与吸附。且当硅氧烷所占的链段摩尔分率为 45% 以上时聚合物的涂膜性能更好。

关键词: SAW 化学传感器; 聚苯乙烯; 聚甲基苯基硅氧烷; 嵌段共聚物; 阴离子聚合; 爆炸物

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2008)12-1959-04

世界安全局势的日益严峻使得反恐已成为国际社会的共识, 研制能精确检测有毒气体和爆炸装置的化学传感器成为研究的重点, 尤其是在机场、码头和车站等公共场所^[1-3]。与其它检测技术相比, 声表面波传感器(surface acoustic wave, SAW)具有能现场实时检测爆炸物、体积小、成本低、灵敏度高、易于集成化和智能化等多种优点, 使其在军用、民用领

域具有良好的应用前景^[4]。其原理是涂在 SAW 化学传感器上的敏感膜涂层与被测气体发生可逆吸附作用, 引起声表面波频率的改变, 通过检测频率的变化进行信号处理和识别^[5-7]。

敏感膜材料的选择在很大程度上决定了传感器的成功与否。膜材料必须有很强的渗透性、低密度、低结晶度、难挥发性和较低的玻璃化温度等特性^[8]。

基金项目: 天津市应用基础研究计划项目资助(07JCYBJC02300)

收稿日期: 2008-07-04 修改日期: 2008-09-09

聚苯乙烯作为 SAW 敏感膜时,对爆炸物灵敏度高,但与基片的亲和性差,透气性能差,使传感器响应时间长;聚硅氧烷作为 SAW 敏感膜时,与基片有良好的亲和性,对爆炸物分子具备快速脱吸附的优良粘弹性质,但灵敏度相对降低,因此 PS-*b*-PMPS 聚合物作为 SAW 敏感膜材料有着优良特性。但目前该材料未见合成与应用报道。常见的爆炸物为硝基芳香族化合物,以二硝基甲苯(2,4-DNT)为例,其分子中含有氮氧键,由于 O 的电负性大于 N,分子中 O 周围电子云密度提高,结合氢质子的倾向性加大,表现出氢键碱度(hbb)。本文合成的六氟代异丙醇(HFIP)功能化 PS-*b*-PMPS 聚合物的六氟代异丙醇侧基中,由于 F 的吸电子作用,羟基中 O 的电子云密度降低, H 的质子化倾向加强,这使其表现出很强的氢键酸度(hba)。氢键碱度(hbb)的分子与氢键酸度(hba)的聚合物之间形成强弱适中的氢键,实现被吸附分子在敏感膜上吸附与脱附的可逆性^[9]。用旋涂法将聚合物涂在 SAW 基片表面,用 2,4-DNT 进行检测,并讨论了不同羟基含量和嵌段比例对吸附性能的影响。

本文采用无水解缩聚方法^[10]制备环状聚甲基苯基硅氧烷,因为水解反应需要加热,且得到的低聚物中三元环的产率很低,不利于阴离子聚合反应。用阴离子聚合制备嵌段共聚物,其具有活性中心稳定性好、聚合速度快、聚合体系简单、单体选择范围广等优点,但聚合条件高,必须在密闭无水无氧无杂质的条件下进行。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

甲基苯基二氯硅烷,分析纯,德国 ABCR 公司;乙酸乙酯、氧化锌、苯乙烯、碳酸氢钠、四氢呋喃,分析纯,天津大学科威公司;正丁基锂,分析纯,美国 Alfa Aesar 公司;六氟丙酮水合物,分析纯,上海三爱富新材料公司。

美国 Bio-Rad 公司 FTS-40 型傅立叶红外光谱仪;乌氏粘度计;美国安捷伦公司 1100 系列凝胶渗透色谱仪;日本岛津 UV160A 紫外分光光度计;美国戴安公司 DX-120 离子色谱仪;Cookson 电子公司的 SCS G3P-8 旋涂机。

1.2 PS-*b*-PMPS 嵌段共聚物的合成

在 500 mL 的圆底三口烧瓶中依次加入 30 g ZnO 粉末和 200 mL 纯化的乙酸乙酯,在等压滴液漏斗中加入 50 mL 甲基苯基二氯硅烷和 50 mL 乙酸乙酯,开始搅拌,控制滴加速度,使滴加过程持续

1 h,室温下继续搅拌 4 h。完全反应后,用 G4 漏斗过滤。将 5 g NaHCO₃ 和 150 mL 无离子水配置的溶液加到滤液中,搅拌 2 h 后过滤,将溶液移至分液漏斗。用无离子水冲洗多次,排走下部的含水层,直至得到澄清上层溶液。移至烧瓶中,加入大量无水 MgSO₄,搅拌 3 h 除去水后过滤掉 MgSO₄。然后在 50℃下减压蒸馏 6 h 除去乙酸乙酯,将产物置于真空箱中即得环状硅氧烷低聚体。

苯乙烯在反应前需纯化。用 20 mL 浓度为 10%的 NaOH 溶液洗涤 100 mL 苯乙烯单体,洗涤多次至不变色,用 40 mL 蒸馏水洗涤至呈中性,加入钠片,静置 24 h 除去微量水分;用减压蒸馏得精制苯乙烯,在高纯氮气保护下密封。

在氮气氛下,将苯乙烯、环己烷、四氢呋喃(单体/溶剂=1/4 体积比)等用注射器注入反应瓶中。开启搅拌,加入丁基锂引发剂后剧烈振荡至溶液变为鲜红色,于 50℃下反应 1 h 后,加入环状硅氧烷和促进剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),用无水乙醇终止阴离子活性,干燥至恒重即可。将产物溶解于正己烷中,用正己烷为抽提液抽提 24 h 以除去均聚物。然后用环己烷与正己烷的混合溶剂沉淀产品(2.4 g 产物/50 g 环己烷/2.4 g 正己烷),用离心机除去沉淀的聚苯乙烯,上层溶液用乙醇沉析,分离出的固体物质在 80℃下真空干燥至恒重。

1.3 六氟代异丙醇功能化反应

反应在无水条件下进行,所有试剂均需先纯化。用氮气对反应体系真空置换三次,在 100 mL 的四口瓶中依次加入 30 mL 溶剂二硫化碳、嵌段共聚物和催化剂无水 AlCl₃(催化剂/聚合物=1/12 质量比),六氟丙酮气体发生器里的 30 mL 六氟丙酮水合物与等压滴液漏斗滴加的浓硫酸脱水产生六氟丙酮气体。气体通过浓硫酸除水后与产物进行气液反应,反应完成后用氮气进行吹扫,使反应体系中的 HFA 气体完全排净被水吸收。

将溶液倒入分液漏斗,用去离子水反复冲洗除去 AlCl₃,恒温水浴 60℃下 5 h 蒸出溶剂,放入 50℃真空烘箱中 8 h 以除去残存水分,将 50 mL 氯仿倒入溶液中,过滤后移至 100 mL 单口烧瓶中进行减压蒸馏,在 40℃下将氯仿蒸出即得产物。将产物放入 40℃真空烘箱中 5 h,除去残存溶剂即可。

1.4 吸附测试

以四氢呋喃(THF)为溶剂,用旋涂法在 SAW 传感器压电基片表面涂膜,室温下用浓度为 750 mg/m³的 DNT 混合气体进行检测。

用丙酮溶液擦拭圆形标准空白基片的表面,用

去离子水清洗,放入 THF 溶液中超声处理 15 min, 烘干备用。用嵌段共聚物和 THF 溶剂配制浓度为 1 mg/mL 的溶液,充分振荡使之完全溶解。用注射器抽取溶液 5mL,将旋涂机的运行程序设为两步: 500 r/min 加速时间 10 s 持续时间 20 s; 3 000 r/min 加速时间 10 s 持续时间 30 s。第一步用注射器将溶液滴加到旋转的基片中心,加速后溶液均匀分布在基片表面,将基片于 40℃ 恒温下烘干 3 h。将涂覆的基片焊接在传感器上,实验装置如图 1 所示, DNT 液体放在一个恒温双口容器中, 通入纯净氮气以带出 DNT 气体,然后按 DNT 气体饱和蒸汽压计算所需的模拟气体量与一定量氮气进行均匀混合,将混合气体通入 SAW 传感器进行检测,频率计记录下传感器对模拟气体的响应值。吸附完成后停止通入气体,用纯净氮气对传感器基片吹扫进行脱附。频率计记录下脱附过程中频率的变化来检验膜材料的脱附性能。

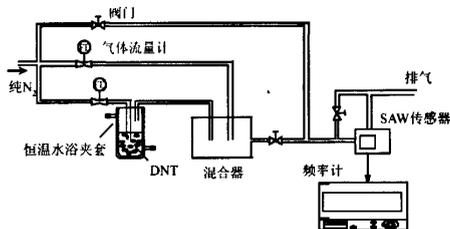


图 1 配气系统示意图

2 结果与讨论

2.1 红外表征

嵌段共聚物的结构式如图 2 所示:

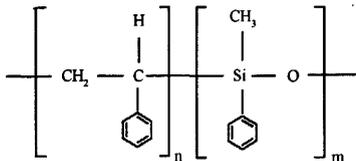


图 2 嵌段共聚物的结构式

图 3 中,在 3 026 cm^{-1} , 3 058 cm^{-1} , 3 090 cm^{-1} 的吸收峰属于苯环的 C-H 伸缩振动;在 1 455 cm^{-1} , 1 496 cm^{-1} , 1 583 cm^{-1} , 1 600 cm^{-1} 的吸收峰属于苯环的 C=C 伸缩振动;在 2 857 cm^{-1} , 2 926 cm^{-1} 的吸收峰属于饱和烷烃的 C-H 伸缩振动;745 cm^{-1} , 760 cm^{-1} 的吸收峰属于苯环单取代时 C-H 变形振动,说明产物中存在聚苯乙烯链段。在 1 263 cm^{-1} 的吸收峰属于甲基苯基硅氧烷 C-H 伸缩振动;在 1 030 cm^{-1} 和 1 080 cm^{-1} 的吸收双峰是 Si-O-Si 的不对称伸缩振动;788 cm^{-1} 处的吸收峰为

Si-Me 的特征吸收峰,表明产物中存在甲基苯基硅氧烷单元,红外光谱证明该共聚物具有聚苯乙烯和聚甲基苯基硅氧烷链段。

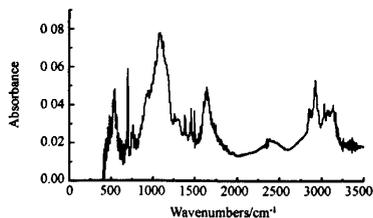


图 3 PS-*b*-PMPS 红外谱图

从图 5 可得,3 500~3 610 cm^{-1} 为羟基的特征吸收峰,1 167~1 270 cm^{-1} 为碳氟键(C-F)的特征吸收峰,说明产物中含有 F 元素和羟基,证明反应成功。

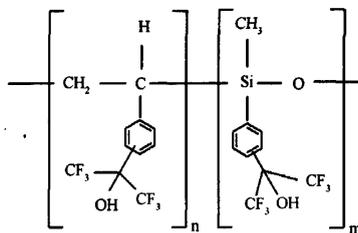


图 4 HFIP 功能化产物的结构式

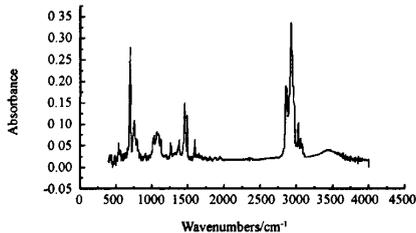


图 5 六氟代异丙醇功能化产物的谱图

2.2 嵌段共聚物的分子量表征

凝胶渗透色谱法(GPC)是利用高分子溶液通过填充特种凝胶的柱,在柱上按其分子体积(流体力学体积)的大小进行分离的一种方法。由 GPC 测试可以得到相应的数均分子量、重均分子量以及分子量分布。

通过 GPC 分析可得:数均分子量 $\bar{M}_n = 31\,092$, 重均分子量 $\bar{M}_w = 61873$, 分子量分布 $\text{PDI} = 1.99$ 。

2.3 吸附分析

图 6 中,曲线 1 的羟基含量 0.12%;曲线 2 的羟基含量 2.83%。由曲线 2 可知:在开始 30 s 内响应值为 21.3 kHz,脱附前 30 s 内响应值为 15.1 kHz,之后变化趋于平缓,且 90 s 后基本完成脱附。这说明用六氟代异丙醇功能化 PS-*b*-PMPS 的聚合物做 SAW 敏感膜材料能在现场迅速检测到被测

物,且能重复使用。

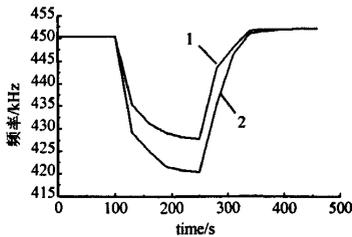


图6 基片的响应值曲线

配置浓度为 1 mg/mL 的不同嵌段比例共聚物的四氢呋喃溶液,用旋涂法进行涂膜,当硅氧烷所占的链段摩尔分率为 35% 时,在开始 30 s 内响应值为 21.5 kHz;摩尔分率为 45% 时,响应值达到 20.9 kHz;摩尔分率为 60% 时,响应值达到 19.1 kHz;并且当硅氧烷所占的链段摩尔分率较少时,能够很快的进行脱附,具有很高的灵敏性;但是当硅氧烷所占的链段摩尔分率为 35% 时,聚合物质地坚硬,不宜涂层,而且与基体的亲和性差,所以综合考虑应取硅氧烷所占的链段摩尔分率在 45% 以上的嵌段聚合物进行涂膜。

配制浓度为 1 mg/mL 的聚合物溶液用旋涂法涂膜,然后进行检测。

表1 羟基和响应值的关系

编号	羟基含量/%mol	30秒吸附响应值/kHz
1	0.12	15.1
2	1.27	16.7
3	2.83	21.3
4	2.89	21.5
5	3.15	21.9

由表1可知,在涂膜方法、膜厚一样时,随着羟基含量的增大,在前30s内频率计显示频率变化值也随之增大,证明了羟基是影响吸附性能的重要官能团。

3 结论

本文利用无水缩聚方法合成了环状硅氧烷,之后通过阴离子聚合方法合成了 PS-*b*-PMPS 共聚物,其与 HFA 反应得到了 HFIP 功能化膜材料。通过旋涂法进行涂膜,用 DNT 作为爆炸物进行检测。结果表明用旋涂法涂膜的吸附响应值频率变化大,速度快,灵敏性高,脱附速度也比较快,能够较快达到吸附脱附平衡,其性能优异。

参考文献:

- [1] Cohon R J, Russell J N. Making the World a Safer Place[J]. Science, 2003, 299, 1324-325.
 [2] Clifford K H, Itamura Michael T, Michael Kelley, et al. Review

of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants[R]. USA: Sandia National Laboratories, 2001: 1-2.

- [3] 孟祥承. 爆炸物及毒品的探测技术[J]. 核电子与探测技术, 2003, 23(4): 371.
 [4] Reibel J, Stahl U, Wessa T, et al. Gas Analysis with SAW Sensor Systems[J]. Sensors and Actuators. B, Chemical, 2000, 65(1): 173-175.
 [5] Caron J J, Haskell R B, Benoit P. A Surface Acoustic Wave Mercury Vapor Sensor[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 1998, 45(5): 1393-1398.
 [6] Anisimkin VI, Verona E. New Capabilities for optimizing SAW Gas Sensors[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectric and Frequency Control, 2001, 48(5): 1413-1418.
 [7] 纪军, 黄启斌, 丁学全. 国外化学毒剂检测器技术与评价[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006, 58-62.
 [8] 杨亮亮, 魏东炜, 李复生等. 爆炸物检测 SAW 传感器膜材料研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(10): 36.
 [9] Houser E J, McGill R A, et al. Recent Developments in Sorbent Coatings and Chemical Detectors at the Naval Research Laboratory for Explosives and Chemical Agents[J]. Proceeding of SPIE, 2000, 4038: 504-510.
 [10] Ahn H W. Synthesis, Characterization and Computer Simulations of Stereoregular Poly (Methylphenylsiloxane)[D], Ohio, University of Cincinnati, 2002, 21-22.



魏东炜(1963-),男,天津人,南开大学化学系物理化学专业硕士,现任职于天津大学石油化工技术开发中心科研一室,副研究员,硕士生导师。主要研究方向为功能聚合物材料和绿色化学工艺,目前正主持天津市自然科学基金项目和中石油科技攻关项目,从事化学传感器膜材料的合成与吸附研究,已发表论文 30 余篇,其中 EI 索引 10 余篇,weidwei@tju.edu.cn



严逢春(1985-),女,湖南人,天津大学在读硕士研究生,主要从事声表面波传感器膜材料的合成研究。yfc010@163.com



张超(1983-),男,河北乐亭人,天津大学硕士,主要从事 SAW 传感器膜材料的合成及应用研究。

SAW膜材料HFIP功能化PS-b-PMPS的合成与吸附研究

作者: 魏东炜, 严逢春, 张超, WEI Dong-wei, YAN Feng-chun, ZHANG Chao
作者单位: 天津大学石油化工技术开发中心, 天津, 300072
刊名: 传感技术学报 ISTIC PKU
英文刊名: CHINESE JOURNAL OF SENSORS AND ACTUATORS
年, 卷(期): 2008, 21(12)
引用次数: 0次

参考文献(10条)

1. Cohon R J, Russell J N Making the World a Safer Place 2003
2. Clifford K H, Itamura Michael T, Michael Kelley Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants 2001
3. 孟祥承 爆炸物及毒品的探测技术[期刊论文]-核电子学与探测技术 2003(4)
4. Relbel J, Stahl U, Wessa T Gas Analysis with SAW Sensor Systems 2000(1)
5. Caron J J, Haskell R B, Benoit P A Surface Acoustic Wave Mercury Vapor Sensor 1998(5)
6. Anisimkin VI, Verona E New Capabilities for optimizing SAW Gas Sensors 2001(5)
7. 纪军, 黄启斌, 丁学全 国外化学毒剂检测器技术与评价 2006
8. 杨亮亮, 魏东炜, 李复生, 马晋毅, 江洪敏 爆炸物检测SAW传感器膜材料研究进展[期刊论文]-材料导报 2006(10)
9. Houser E J, McGill R A Recent Developments in Solvent Coatings and Chemical Detectors at the Naval Research Laboratory for Explosives and Chemical Agents 2000
10. Ahn H W. Synthesis Characterization and Computer Simulations of Stereoregular Poly (Methylphenylsiloxane) 2002

相似文献(1条)

1. 学位论文 张超 SAW传感器膜材料HFIP功能化聚合物PS-b-PMPS的合成与应用研究 2008

声表面波化学传感器(SAW chemical sensor)是一种用于现场实时检测爆炸物的气敏传感器。涂在SAW化学传感器上的敏感膜涂层与被测气体之间能发生可逆吸附作用,当敏感膜与被测气体发生作用时,会引起膜密度和弹性等性质发生变化,从而使在压电晶体表面上传播的瑞利波速度随其表面沉积的质量而变化,导致振荡频率发生变化。通过检测振荡频率的变化,能获知是否存在某种气体和被吸附气体的浓度,具有灵敏度高、方便、快捷等诸多优点。 本论文以合成敏感膜材料为目的。首先采用无水解缩聚方法合成了环状硅氧烷,进一步合成了聚苯乙烯/聚甲基苯基硅氧烷嵌段共聚物(PS-b-PMPS),并用红外、核磁、凝胶色谱、乌氏粘度计方法进行表征。PS-b-PMPS与六氟丙酮(HFA)在不同条件下进行反应,进行六氟代异丙醇(HFIP)功能化,反应产物用红外、氟元素分析及羟基分析等方法进行表征。然后采用溶剂蒸发法和旋涂法将聚合物敏感膜材料涂覆在SAW基片表面,通过装配气系统,用二硝基甲苯(DNT)为爆炸物进行检测,精确测试了在一定气体浓度含量下SAW化学传感器的响应值,考察了羟基含量和嵌段比例对吸附性能的影响。 本文根据对各种反应条件下产物结构分析和吸附性能检测,证实具有优良性能膜材料的最佳合成条件是:以二硫化碳为反应溶剂,反应时间为20小时,反应温度为25℃。此条件下HFIP功能化聚苯乙烯/聚甲基苯基硅氧烷嵌段共聚物具有最佳的氟元素和羟基含量,作为SAW膜材料检测爆炸物具有高的灵敏度和较好的脱附性能。

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_cgjsxb200812001.aspx

下载时间: 2010年4月15日