

## 氢自由基捕捉剂对苯乙烯超声引发乳液聚合的影响\*

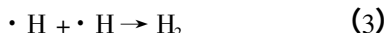
聂 敏 王 琪\*\* 邱桂花

(高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所 成都 610065)

**摘 要** 研究了微量  $\text{CCl}_4$  对超声引发苯乙烯乳液聚合的影响. 随着  $\text{CCl}_4$  含量增加, 聚合速率先增加后降低. 在  $\text{CCl}_4$  存在下  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率增加, pH 值与所得聚合物分子量降低和无挥发性氢自由基捕捉剂对超声引发苯乙烯乳液聚合的影响表明了  $\text{CCl}_4$  使超声引发苯乙烯乳液聚合速率提高的原因在于  $\text{CCl}_4$  能进入空化泡内捕捉氢自由基, 使反应体系的自由基浓度增高. 但在超声引发甲基丙烯酸甲酯乳液聚合体系中, 甲基丙烯酸甲酯较大的蒸汽压减少  $\text{CCl}_4$  对氢自由基的捕捉几率, 因此  $\text{CCl}_4$  的加入没能提高甲基丙烯酸甲酯的聚合反应速率.

**关键词** 氢自由基捕捉剂, 超声波, 乳液聚合, 四氯化碳

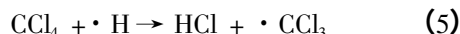
超声空化效应产生的局部高温、高压、强烈的冲击波和微射流创造了非常特殊的物理化学环境, 可使水分子裂解, 有机物降解, 单体聚合等反应发生<sup>[1]</sup>. 声致自由基可引发乙烯基单体聚合. 超声引发乳液聚合被认为是一个典型的声致聚合反应<sup>[2]</sup>. 与常规乳液聚合相比, 在超声引发乳液聚合中, 乳化剂用量少, 反应温度低, 生成的乳胶粒粒径小并且不需要引发剂<sup>[3]</sup>. 它的自由基主要来源于乳化剂、单体和水在超声辐照下的裂解产物. 水是乳液聚合重要的组成部分. 通过电子自旋共振 (ESR) 技术已经证明了水经超声辐照可产生氢自由基  $\cdot\text{H}$  和氢氧自由基  $\cdot\text{OH}$ , 但是水裂解产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{H}$  可在空化泡及空化泡与液体的界面处再结合生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . 大约只有 20% 的初始  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{H}$  能扩散出空化泡<sup>[4]</sup>. 这大大降低了超声空化产生的自由基的利用率. 相应的反应式如下:



如果能抑制水经声致分解产生的初始自由基  $\cdot\text{H}$  和  $\cdot\text{OH}$  的再结合反应, 将大大增加声致自由基的利用率并提高声化学反应效率. Sehgal 等的研究表明醇能进入空化泡内捕捉水声致分解产生的  $\cdot\text{OH}$ , 提高  $\text{Fe}^{2+}$  超声氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  的速率<sup>[5]</sup>. Zheng 等利用氢自由基捕捉剂抑制空化泡内的再结合反

应, 提高了溶液中  $\cdot\text{OH}$  的含量, 促进了苯酚的声化学降解<sup>[6]</sup>. Okitsu 等利用醇与水声致分解产生的  $\cdot\text{OH}$  反应, 超声氧化制备了 Pa 纳米粒子<sup>[7]</sup>. 但是加入氢自由基捕捉剂以提高声化学反应效率的研究在分子合成方面鲜见报道.

$\text{CCl}_4$  是一种挥发性的氢自由基捕捉剂, 能进入空化泡内, 捕获水声致分解产生的  $\cdot\text{H}$ , 与  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{H}$  的再结合反应竞争, 降低  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{H}$  再结合反应的发生几率, 从而增加了溶液中  $\cdot\text{OH}$  含量, 同时生成  $\cdot\text{CCl}_3$ , 相应的反应式如下<sup>[8]</sup>:



本文通过加入  $\text{CCl}_4$  提高了超声引发苯乙烯乳液聚合的反应速率, 并研究了聚合反应速率提高的机理.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和实验设备

苯乙烯, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 甲基丙烯酸甲酯, 分析纯, 天津市化学试剂有限责任公司. 用 10% NaOH 水溶液洗去单体中的阻聚剂, 然后用蒸馏水多次洗涤至中性, 用无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 进行干燥, 减压蒸馏, 低温保存备用. 十二烷基硫酸钠 (SDS)、钼酸铵、碘化钾 (KI), 分析纯, 成都科龙化工试剂厂. 四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ ), 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司.

实验中使用频率为 20 kHz 的 VCF-1500 型 (Sonic & Materials Inc, USA) 超声波发生器.

\* 2006-08-04 收稿, 2006-09-21 修稿; \*\* 通讯联系人, E-mail: qiuwang@scu.edu.cn

## 1.2 超声辐照乳液聚合

将 4 mL 单体和一定量的  $\text{CCl}_4$  加入到 80 mL 1 wt% SDS 的水溶液中, 开启超声波发生器进行聚合反应. 反应温度恒定在  $30^\circ\text{C}$ , 聚合反应在氮气 ( $\text{N}_2$ ) 保护下进行, 氮气流速恒定在 40 mL/min. 反应一定时间后, 停止超声波结束反应, 得到 PS 乳液.

## 1.3 单体转化率的测定

用重量法测定单体转化率. 每隔一段时间从反应器内取部分乳液, 准确称量后放入烘箱中于  $50^\circ\text{C}$  烘干至恒重, 称重, 根据下式计算转化率:

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{w(V/v) - m_{\text{SDS}}}{m_{\text{M}}} \times 100\%$$

式中  $m_{\text{SDS}}$  为聚合反应配方中乳化剂 SDS 用量(g),  $m_{\text{M}}$  为单体用量(g),  $V$  为乳液的总体积(mL),  $v$  为取出的乳液的体积,  $w$  为烘干后残余物的质量(g).

## 1.4 声致 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产率的测定

$\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度通过碘量法来测定<sup>[9]</sup>. 超声辐照纯水或  $\text{CCl}_4$  水溶液. 超声一段时间后从反应器内取 4 mL 溶液, 与 1 mL 含钼酸铵的 KI 溶液混合均匀, 放置 5 min 后用 Shimadzu UV-240 型紫外吸收光谱仪测定溶液在 352 nm 处 ( $\text{I}_3^-$ ) 的吸收强度, 经计算后得体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度.

## 1.5 pH 值的测定

超声辐照纯水或  $\text{CCl}_4$  水溶液一段时间后, 用 PHS-3C 精密酸度计(上海雷磁仪器厂)测定溶液的 pH 值.

## 1.6 分子量的测定

在  $25^\circ\text{C}$ , 以甲苯为溶剂, 用粘度法测试, 按下式计算 PS 的粘均分子量<sup>[10]</sup>:

$$[\eta] = 1.72 \times 10^{-5} M\eta^{0.69} \quad (\text{甲苯}, (25 \pm 0.1)^\circ\text{C})$$

# 2 结果与讨论

图 1 为不同  $\text{CCl}_4$  浓度下超声辐照引发苯乙烯乳液聚合的时间转化率曲线. 从图中可明显看出  $\text{CCl}_4$  的加入能显著地缩短聚合反应的诱导期, 提高苯乙烯的聚合速率.  $\text{CCl}_4$  含量小于 5 mmol/L 时, 聚合速率随  $\text{CCl}_4$  含量的增加而增大;  $\text{CCl}_4$  含量大于 5 mmol/L 时, 随  $\text{CCl}_4$  含量的增加聚合速率降低.  $\text{CCl}_4$  存在下, 聚合速率的变化表明  $\text{CCl}_4$  对超声辐照引发苯乙烯乳液聚合反应有重要影响.  $\text{CCl}_4$  是一种挥发性的氢自由基捕捉剂, 能进入空

化泡内, 捕获水声致分解产生的  $\cdot\text{H}$ , 生成  $\cdot\text{CCl}_3$ . 同时与初始  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{H}$  的再结合反应竞争, 降低  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{H}$  再结合反应发生的几率, 增加溶液中的  $\cdot\text{OH}$  含量, 从而提高了体系中的自由基浓度, 加速了聚合反应速率. 此外, 根据声化学理论<sup>[11]</sup>, 空化泡内物质的蒸汽压 ( $P_v$ ) 将严重地影响体系中空化泡崩溃时产生的最高温度和最高压力, 如下式:

$$T_{\text{max}} = T_{\text{min}} P_m (\gamma - 1) / P_v$$

$$P_{\text{max}} = P_v [P_m (\gamma - 1) / P_v]^{1/(\gamma - 1)}$$

式中,  $P_m$  为流体静压力与超声波产生的声压之和,  $T_{\text{min}}$  为流体温度,  $\gamma$  为绝热系数. 由于  $\text{CCl}_4$  的饱和蒸汽压 ( $23^\circ\text{C}$ , 13.33 kPa) 较高, 它的加入会使空化泡产生的最高温度和压力减小, 降低空化效应, 从而导致产生的自由基数量减少, 反应速度降低. 虽然  $\text{CCl}_4$  在超声辐照下也会发生热解, 但由于在实验中使用的超声波发生器的频率为 20 kHz, 有机物在此频率下几乎不会发生热解反应<sup>[12]</sup>. 因此,  $\text{CCl}_4$  热解产生的自由基对聚合反应的影响可以忽略不计. 综上所述, 超声引发乳液聚合的反应速率由  $\text{CCl}_4$  捕捉  $\cdot\text{H}$  使体系自由基含量增加的化学效应与  $\text{CCl}_4$  降低空化效应使体系自由基含量减少的物理影响两者共同决定. 这两者的共同作用导致了图 1 的实验结果.

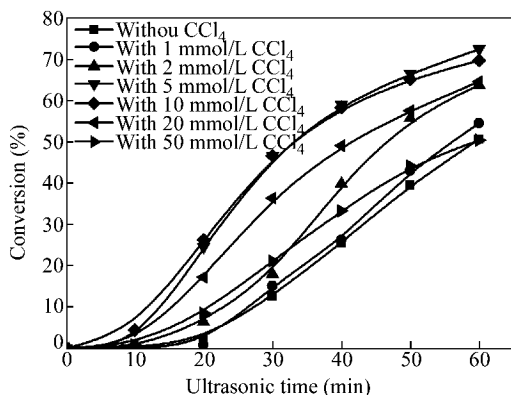


Fig. 1 Conversion-ultrasonic time curves of ultrasonically initiated emulsion polymerization of styrene with various amount of  $\text{CCl}_4$   
Reaction condition: 4 mL styrene; 80 mL 1 wt% SDS aqueous solution with various amount of  $\text{CCl}_4$ ; Power output: 60%

水声致分解产生的  $\cdot\text{OH}$  扩散出空化泡的量可以用  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量间接表示. 图 2 是超声辐照纯水和 5 mmol/L  $\text{CCl}_4$  水溶液时  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产率.  $\text{CCl}_4$  的存在提高了体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度和生成速率.  $\text{CCl}_4$  可捕获水声致分解产生的  $\cdot\text{H}$ , 降低  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{H}$  的

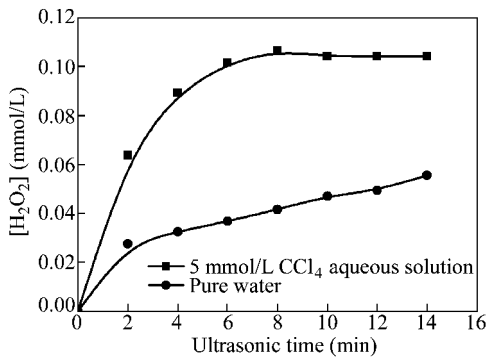


Fig. 2 Yield of hydrogen peroxides produced in pure water and 5 mmol/L CCl<sub>4</sub> aqueous solution under ultrasonic irradiation

再结合反应发生的几率,从而使更多的·OH 扩散出空化泡,增加了体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度.

图 3 为超声辐照纯水和 5 mmol/L CCl<sub>4</sub> 水溶液时,pH 值随时间的变化曲线.从图中可以看出 CCl<sub>4</sub> 的加入使溶液的 pH 值明显降低.这表明 CCl<sub>4</sub> 确实能进入空化泡捕捉·H 并生成 HCl,导致体系 pH 值降低.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产率的增加和 pH 值的降低证实了 CCl<sub>4</sub> 与声致·H 反应生成·CCl<sub>3</sub>,同时提高了体系中·OH 浓度.这就增加了体系中自由基浓度并且也是在 CCl<sub>4</sub> 存在下,超声引发苯乙烯乳液聚合反应速率提高的根本原因.

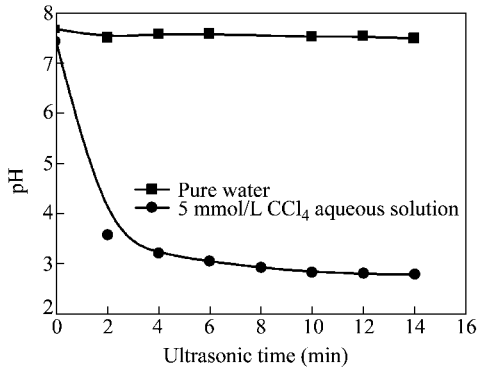


Fig. 3 pH values of pure water and 5 mmol/L CCl<sub>4</sub> aqueous solution under ultrasonic irradiation

在聚合反应中,自由基含量越多,所得聚合物的分子量越小.因此,可以用聚合物分子量的大小定性地说明产生自由基的多少.我们测试了不含 CCl<sub>4</sub> 和含 5mmol/L CCl<sub>4</sub> 体系所得聚苯乙烯分子量.结果表明:在 CCl<sub>4</sub> 存在下所得聚苯乙烯分子量为  $1.16 \times 10^6$  而不含 CCl<sub>4</sub> 的体系中聚苯乙烯分子量高达  $2.78 \times 10^6$ . 聚合物分子量的降低间接说明了 CCl<sub>4</sub> 的加入能增加体系自由基浓度,这是由

于 CCl<sub>4</sub> 捕捉声致·H 生成·CCl<sub>3</sub> 并使更多的·OH 扩散出空化泡所致.

为了进一步证实超声辐照引发苯乙烯乳液聚合反应速率的提高是由于 CCl<sub>4</sub> 能挥发进空化泡内,捕捉·H,我们研究了非挥发性氢自由基捕捉剂 KIO<sub>3</sub> 对聚合反应速率的影响,结果见图 4. KIO<sub>3</sub> 与·H 的反应如下:

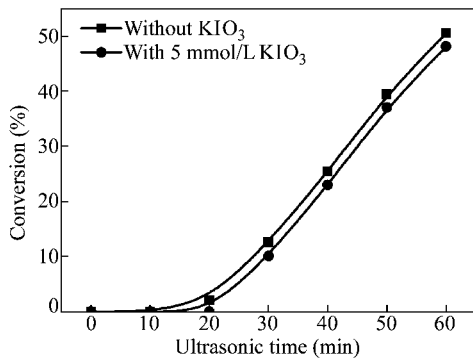
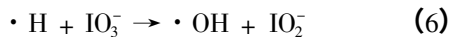


Fig. 4 Conversion-ultrasonic time curves of ultrasonically initiated emulsion polymerization of styrene with 5 mmol/L KIO<sub>3</sub> and without KIO<sub>3</sub>

Reaction condition : 4 mL styrene, 80 mL 1 wt% SDS aqueous solution with various amount of KIO<sub>3</sub> ; Power output : 60%

从图 4 中,可以看出 KIO<sub>3</sub> 的加入对聚合速率几乎没有影响.这可能是因为 KIO<sub>3</sub> 是非挥发性的,不能进入空化泡内,而水声致分解生成的·OH 与·H 的再结合反应主要发生在空化泡及空化泡与液体的界面处.因此,KIO<sub>3</sub> 不能在·OH 和·H 发生再结合反应前捕捉到·H,即 KIO<sub>3</sub> 的存在对体系中自由基含量几乎没有影响.这使得聚合反应速率变化不大.

上面我们讨论了 CCl<sub>4</sub> 对超声引发典型的油性单体苯乙烯乳液聚合的影响关系,但 CCl<sub>4</sub> 是否对所有单体都有同样的影响,还需要对其它单体进行考察.图 5 是 CCl<sub>4</sub> 存在时超声辐照引发甲基丙烯酸甲酯乳液聚合的时间转化率曲线.从图中可以看出 CCl<sub>4</sub> 对甲基丙烯酸甲酯乳液聚合反应速率的影响很小.这是由于甲基丙烯酸甲酯在水中的溶解度和饱和蒸汽压 (20℃, 1.59%, 5.33 kPa) 比苯乙烯 (20℃, 0.02%, 1.33 kPa) 大,可容易地进入空化泡内且能捕捉·OH 和·H. 甲基丙烯酸甲酯对·H 的捕捉与 CCl<sub>4</sub> 对·H 的捕捉相互竞争.这就造成了 CCl<sub>4</sub> 对·H 捕捉几率的减少,即 CCl<sub>4</sub>

对超声辐照引发甲基丙烯酸甲酯乳液聚合体系的影响较小,从而使聚合速率变化不大.

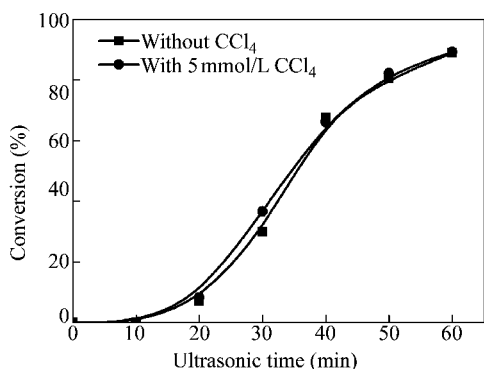


Fig. 5 Conversion-ultrasonic time curves of ultrasonically initiated emulsion polymerization of MMA with 5 mmol/L  $\text{CCl}_4$  and without  $\text{CCl}_4$

Reaction condition : 4 mL MMA, 80 mL 1 wt% SDS aqueous solution with various amount of  $\text{CCl}_4$  ; Power output : 60%

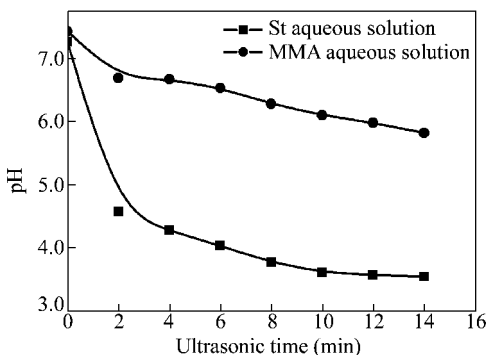


Fig. 6 pH values of MMA aqueous solution and styrene aqueous solution with 5 mmol/L  $\text{CCl}_4$  under ultrasonic irradiation

图 6 是超声辐照下含  $\text{CCl}_4$  的甲基丙烯酸甲酯水溶液和苯乙烯水溶液的 pH 值随时间变化曲线.从图中可以看出,在超声辐照下,甲基丙烯酸甲酯水溶液的 pH 值下降趋势比苯乙烯水溶液

小.这是因为甲基丙烯酸甲酯的溶解度大,蒸汽压高,能更多地进入空化泡内,捕捉  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{H}$ ,造成  $\text{CCl}_4$  对  $\cdot\text{H}$  捕捉几率的减小,从而使生成的  $\text{HCl}$  量较少.而苯乙烯的溶解度小,蒸汽压低使得只有少量的苯乙烯能进入空化泡.因此,在苯乙烯体系中,  $\text{CCl}_4$  对  $\cdot\text{H}$  的捕捉反应受单体的影响较小,能更有效地捕捉  $\cdot\text{H}$ .这就使得体系的 pH 值明显降低,自由基含量增加,聚合速率极大地提高.  $\text{CCl}_4$  的加入不能提高甲基丙烯酸甲酯乳液聚合的反应速率,更进一步证实了在  $\text{CCl}_4$  存在下超声辐照引发苯乙烯乳液聚合速率提高的原因是  $\text{CCl}_4$  能更有效地捕获水声致分解产生的  $\cdot\text{H}$  而不是由于  $\text{CCl}_4$  热解所致.

综上所述,用挥发性氢自由基捕捉剂  $\text{CCl}_4$  进入空化泡内,捕获水声致分解产生的  $\cdot\text{H}$ ,增加了反应体系的自由基含量,有效地提高了苯乙烯乳液聚合的聚合速率.  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率的测定和 pH 值与所得聚合物分子量的变化证实了  $\text{CCl}_4$  可捕获水声致分解产生的  $\cdot\text{H}$ .  $\text{KIO}_3$  对超声辐照引发苯乙烯乳液聚合的影响进一步表明了  $\text{CCl}_4$  使聚合反应速率提高的原因在于它是一种挥发性的氢自由基捕捉剂.  $\text{CCl}_4$  对超声辐照引发甲基丙烯酸甲酯乳液聚合的影响说明了  $\text{CCl}_4$  对  $\cdot\text{H}$  的捕捉效率受单体性质的影响较大,且进一步证实了在  $\text{CCl}_4$  存在下超声辐照引发苯乙烯乳液聚合速率提高的原因是  $\text{CCl}_4$  可捕获水声致分解产生的  $\cdot\text{H}$  而不是由于  $\text{CCl}_4$  热解所致.尽管在超声引发乳液聚合中  $\text{CCl}_4$  的加入不能显著地提高甲基丙烯酸甲酯的聚合速率,但对苯乙烯的聚合反应却有很大的促进作用.这极大地提高了声化学反应效率并优化了超声辐照引发乳液聚合.

## REFERENCES

- Mason T J, Lorimer J P. Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry. Chichester: Ellis Horwood, 1988. 1 ~ 252
- Xia H S, Wang Q, Liao Y Q, Xu X, Baxter S M, Slone R V, Wu S G, Swift G, Westmoreland D G. Ultrason Sonochem, 2002, 9: 151 ~ 158
- Yin Nianwei (殷年伟), Chen Keqiang (陈克强), Kang Wei (康维). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (2): 253 ~ 257
- Gutierrez M, Heiglein A, Ibanez F. J Phys Chem, 1991, 95: 6044 ~ 6047
- Sehgal C, Sutherland R G, Verrall R E. J Phys Chem, 1980, 84: 2920 ~ 2922
- Zheng W X, Maurin M, Tarr M A. Ultrason Sonochem, 2005, 12: 313 ~ 317
- Okitsu K J, Yue A K, Tanabe S. J Chem Mater, 2000, 12: 3006 ~ 3011
- Schuler R H, Neta P, Fessenden R W. J Phys Chem, 1971, 75: 1654 ~ 1666
- Kieber R J, Helz G R. Anal Chem, 1986, 58: 2312 ~ 2315

- 10 Feng Ruo(冯若),Li Huamao(李化茂). Sonochemistry and It 's Application (声化学及其应用) . Hefei(合肥) :Anhui Science and Technology Press (安徽科技出版社),1992.67 ~ 157
- 11 Price G J,Ashokkumar M,Grieser F.J Am Chem Soc,2004,126 2755 ~ 2762

EFFECT OF HYDROGEN RADICAL SCAVENGER ON ULTRASONICALLY INITIATED EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE

NIE Min,WANG Qi,QIU Guihua

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** Ultrasonically initiated emulsion polymerization of styrene was carried out in the presence of the volatile hydrogen radical scavenger CCl<sub>4</sub>. With addition of CCl<sub>4</sub> the polymerization rates first increased and then decreased. The increase of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ' yield and the decrease of pH and the produced polystyrene 's molecular weight in the presence of CCl<sub>4</sub>, and the effect of non-volatile hydrogen radical scavenger on ultrasonically initiated emulsion polymerization of styrene indicates that the observed enhancement can be explained as follows. CCl<sub>4</sub> may enter cavitation bubbles and further react with hydrogen radicals (•H) from the sonolysis of water to produce new radicals •CCl<sub>3</sub>,so as to reduce the recombination of •H and •OH. Therefore more radicals would be present in the systems for initiating polymerization. In addition,the effect of CCl<sub>4</sub> on ultrasonically initiated emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) was studied. The results showed that CCl<sub>4</sub> did not significantly enhance the ultrasonically initiated emulsion polymerization rate of MMA due to high vapor pressure and solubility of MMA, which would reduce the efficiency of CCl<sub>4</sub> scavenging •H.

**Key words** Emulsion polymerization, Carbon tetrachloride, Hydrogen radical scavenger, Ultrasound