

超声引发苯乙烯微乳液聚合转化率的紫外光谱法分析

王雅琼, 辛洪群, 许文林

扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002

摘要 研究了苯乙烯微乳液聚合体系中苯乙烯浓度和转化率的测定方法, 探讨了紫外光谱法分析测定苯乙烯浓度的影响因素。实验结果表明: 以 95 %乙醇为溶剂和参比液, 紫外吸收波长为 247 nm 时, 苯乙烯浓度的范围在 $9.70 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 6.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内, 其吸光度与浓度呈良好的线性关系, 其最大摩尔吸光系数 ϵ 为 $1.384 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。微乳液聚合体系中十二烷基硫酸钠、正戊醇的存在对苯乙烯浓度的分析测定没有影响。苯乙烯微乳液聚合体系中的聚苯乙烯可以通过加 95 %乙醇进行沉淀分离, 残余的微量聚苯乙烯对分析结果无影响。将紫外光谱法与化学法和重量法比较, 表明紫外光谱法测定苯乙烯的转化率是可行的, 该方法操作简便, 灵敏度高。

关键词 超声; 微乳液聚合; 紫外光谱; 转化率

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)04-0743-04

引言

微乳液是外观透明、热力学稳定的油-水分散体系。微乳液聚合具有反应平稳、不存在恒速期、无凝胶效应、无需搅拌等优点。超声波在聚合化学中的应用研究已有诸多报道^[1-7], 当超声作用于油-水体系时, 能够产生分散、搅拌、乳化等物理作用, 同时在一定条件下产生自由基, 引发单体聚合。超声引发微乳液聚合具有不需加入化学引发剂、乳化剂的用量低、反应可在较低的温度下进行、聚合速率快等优点, 是制备窄分布、小粒径微乳液的有效方法^[7]。超声引发微乳液聚合过程中, 测定聚合反应转化率是研究开发超声引发微乳液聚合过程中必须解决的重要问题之一。通常测定反应转化率常用的方法有重量法^[2, 7]和化学分析法^[8]等。但如果在单体含量低并且转化率又比较小的情况下, 采用重量法测定时, 在洗涤、过滤等操作过程中产品损失较多, 因此较难准确地测定低转化率时单体的转化率; 而化学分析法所需的化学试剂比较多, 操作较烦琐。紫外光谱法分析测定有机物具有操作简便, 灵敏度高的优点^[9, 10], 故本文采用紫外光谱法测定了超声引发苯乙烯微乳液聚合过程中苯乙烯的浓度, 以此计算单体的转化率, 并与化学分析法和重量法进行了比较, 探讨了微乳液聚合体系中影响紫外光谱法分析测定苯乙烯浓度的影响因素。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

苯乙烯(化学纯, 上海焱晨化工实业有限公司, 使用前减压蒸馏), 十二烷基硫酸钠(SDS, 分析纯, 上海精化科技研究所, 乳化剂), 正戊醇(分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司, 助乳化剂), 乙醇(95 %)。超声波乳化仪(济宁金百特电子有限公司), TU-1800 型紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), 夹套反应器(自制), CS501-3CB 超级水浴槽(重庆四达实验仪器厂)。

1.2 超声引发苯乙烯微乳液聚合反应

在夹套反应器中加入一定量的去离子水、乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)、苯乙烯和助乳化剂正戊醇, 通过恒温槽控制反应体系的温度, 通氮气 5 min 后, 引入超声进行微乳液聚合反应。所用的超声频率为 19.6 kHz, 功率为 180 W, 每隔一定的时间取样备用。

1.3 化学分析

苯乙烯浓度的化学分析采用的是溴加成法, 见文献[8]。

1.4 紫外光谱分析

微乳液体系组分中的水、苯乙烯、正戊醇和 SDS 均易溶于乙醇, 而聚苯乙烯不溶于乙醇, 因此可以选用 95 %乙醇为溶剂, 用紫外分光光度计测定苯乙烯乙醇溶液、正戊醇乙醇溶液、SDS 乙醇溶液和微乳液乙醇溶液以及聚合体系乙醇溶液的紫外吸收曲线。配制一系列已知浓度的苯乙烯乙醇溶

收稿日期: 2005-12-12, 修订日期: 2006-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20576111, 20462187)资助

作者简介: 王雅琼, 女, 1961 年生, 扬州大学化学化工学院教授

e-mail: yqwang@mail.yzu.edu.cn

液,测定在 247 nm 处的吸光度绘出标准曲线。

超声引发苯乙烯微乳液聚合过程中在不同反应时间取样 1 mL,加入一定量的 95 %乙醇溶液沉淀、离心分离除去聚苯乙烯,然后移取一定体积的上层清液,并稀释使苯乙烯浓度范围在 $9.70 \times 10^{-6} \sim 6.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内,然后测定稀释样在 247 nm 处的吸光度,计算出苯乙烯的浓度,由下式计算苯乙烯的转化率 X 。

$$X = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \times 100 \%$$

式中: c_0 为苯乙烯的初始浓度, c 为某反应时间下聚合体系中苯乙烯的浓度, X 为苯乙烯的转化率。

2 实验结果和讨论

2.1 SDS、正戊醇、水对苯乙烯浓度的紫外光谱法分析测定的影响

在微乳液体系中除单体苯乙烯外,还有水、SDS、正戊醇以及微量聚苯乙烯存在。当以 95 %乙醇作参比液时,由于稀释后体系中水的含量很小,所以水对乙醇浓度的影响可以忽略。苯乙烯乙醇溶液、SDS 乙醇溶液和正戊醇乙醇溶液在 400 ~ 90 nm 的紫外光谱如图 1 ~ 图 3 所示,由苯乙烯、水、SDS 和正戊醇组成的微乳液溶于 95 %乙醇后的紫外光谱如图 4 所示。

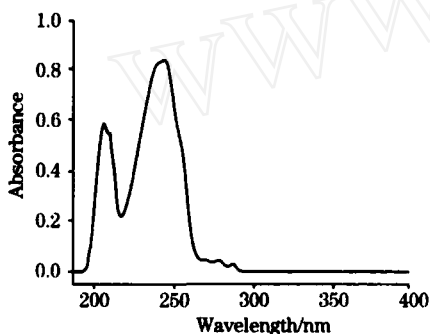


Fig 1 UV spectrum of styrene in alcohol solution

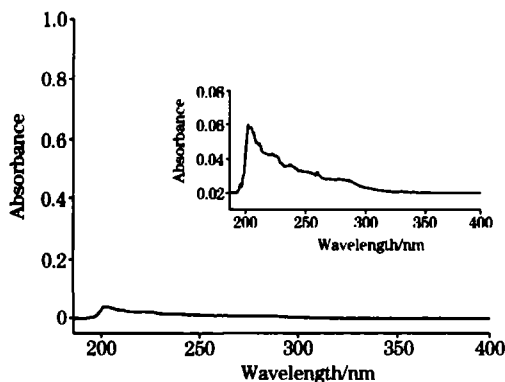


Fig 2 UV spectrum of SDS in alcohol solution

由图 1 ~ 图 4 可知,苯乙烯的最大吸收波长在 247 nm 处,SDS 的最大吸收波长在 205 nm 处,正戊醇的最大吸收波长在 204 nm 处,溶液中的 SDS、正戊醇的紫外吸收对苯乙

烯的最大吸收峰没有影响。因此,在苯乙烯微乳液聚合体系中,SDS 以及正戊醇的存在不影响苯乙烯浓度的分析测定。

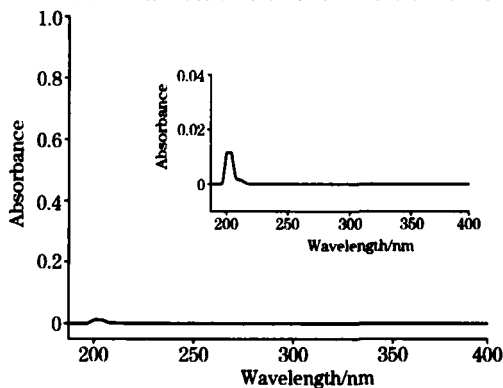


Fig 3 UV spectrum of pentrol in alcohol solution

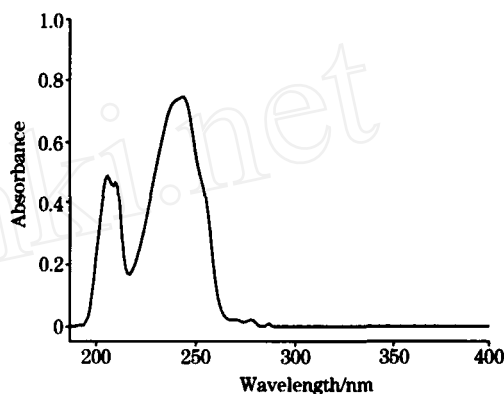


Fig 4 UV spectrum of styrene microemulsion in alcohol solution

2.2 聚苯乙烯对苯乙烯浓度测定的影响

在苯乙烯微乳液聚合过程中取样测定苯乙烯的转化率时,采用的方法是用 95 %乙醇使聚苯乙烯沉淀,然后测定上层清液的紫外光谱。为了分析微乳液聚合体系经 95 %乙醇沉淀后,残留的聚苯乙烯是否会对苯乙烯的分析带来影响,本文分下面两种情况进行讨论。

(1) 聚苯乙烯-乙醇饱和溶液的紫外光谱分析。取一定量的聚苯乙烯加入 95 %乙醇,使聚苯乙烯充分溶解达到饱和,其紫外光谱图如图 5 所示。由图 5 可知,聚苯乙烯的最大吸收波长在 217 nm 处,且吸收峰较小。

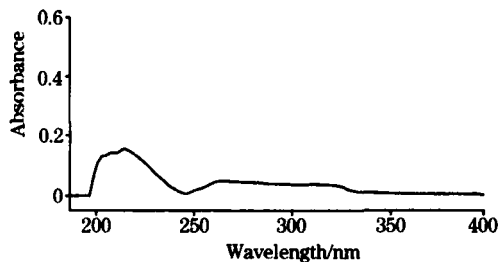


Fig 5 UV spectrum of polystyrene in alcohol solution

移取该聚苯乙烯-乙醇饱和溶液,并稀释一定的倍数(与

测定苯乙烯微乳液聚合体系相同的稀释倍数), 其紫外光谱图如图6所示。由图6可知, 稀释后聚苯乙烯的吸收峰已经非常小, 对苯乙烯测定的影响可以忽略不计。

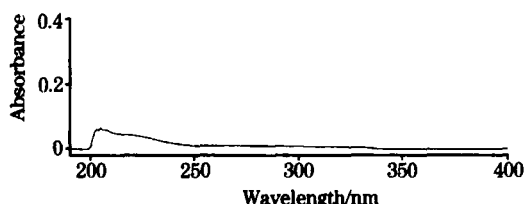


Fig 6 UV spectrum of polystyrene in alcohol solution

(2) 苯乙烯微乳液聚合体系经乙醇沉淀、稀释后的紫外光谱分析。该情况下的紫外光谱图如图7所示。

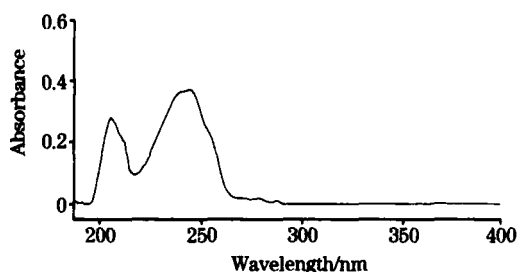


Fig 7 UV spectrum of polymerization in alcohol solution

将图7与苯乙烯乙醇溶液的紫外光谱图(见图1)以及苯乙烯、水、SDS、正戊醇组成的微乳液乙醇溶液的紫外光谱图(见图4)相比较可以看出, 紫外光谱的吸收峰位置没有改变, 仅是吸光度变小了, 这是由于苯乙烯发生了聚合反应使得微乳液体系中的苯乙烯浓度降低, 从而使其吸光度变小。另外在图中没有出现新的吸收峰。

由上述分析可知, 聚苯乙烯的存在对苯乙烯微乳液聚合体系中苯乙烯浓度的分析测定的影响可以忽略不计。

2.3 标准曲线的绘制及最大摩尔吸光系数的确定

配置一系列已知浓度的苯乙烯乙醇溶液用1 cm 比色皿测其在247 nm 处的吸光度 A , 绘制吸光度 A 与苯乙烯浓度 c 的关系曲线, 如图8所示。由图8可知, 当苯乙烯的浓度大于 $6.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及小于 $9.70 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸光度与苯乙烯浓度的关系不再呈良好的线性关系。在苯乙烯

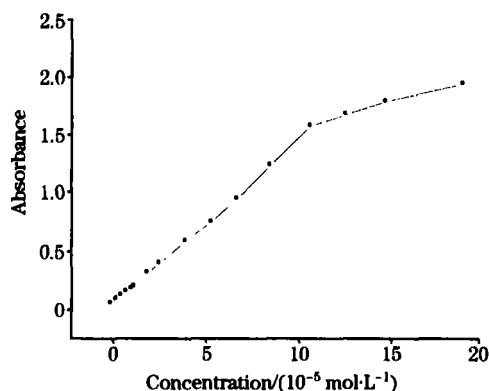


Fig 8 Relation of the absorption and the concentration of styrene

乙醇溶液的浓度。在 $9.70 \times 10^{-6} \sim 6.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时, 吸光度与苯乙烯浓度的关系呈良好的线性关系, 如图9所示。

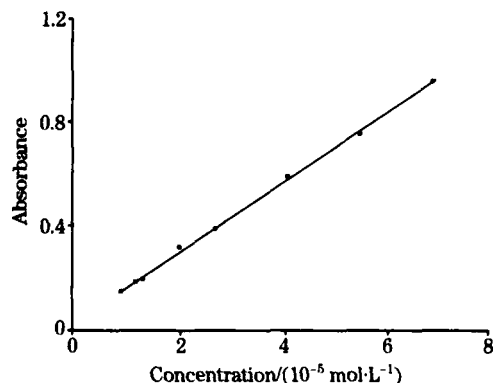


Fig 9 Standard curve of the UV absorption with the concentration of styrene

由图9拟合得吸光度 A 与苯乙烯浓度 c 的关系为

$$A = 1.384 \times 10^4 c$$

相关系数 $r = 0.9994$, 该体系的最大摩尔吸光系数 $\varepsilon = 1.384 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

由此可以通过测定苯乙烯微乳液聚合体系中苯乙烯的吸光度, 计算苯乙烯的浓度, 进而计算出超声引发苯乙烯微乳液聚合过程中单体苯乙烯的转化率。

2.4 紫外光谱分析法与化学分析法比较

以组成为 3.8 mL 苯乙烯、3.4 mL 正戊醇、3.5 g SDS、70.0 mL H_2O 的体系为例, 超声作用 90 min, 反应体系温度为 30 时, 紫外光谱分析法与化学分析法测定苯乙烯转化率的结果比较见表1。

Table 1 Comparison between UV spectroscopy and chemistry analysis for the conversion of styrene

取样时间/ min	转化率/ %		相对误差/ %
	紫外光谱法	化学分析法	
15	16.5	15.9	3.8
30	23.3	22.4	4.0
45	39.6	38.3	3.4
60	45.2	46.7	3.2
75	49.4	47.5	4.0
90	53.7	51.8	3.7

由表1可见, 两种方法的测定误差在5%之内。

以组成为 3.8 mL 苯乙烯、3.4 mL 正戊醇、3.5 g SDS、70.0 mL H_2O 的体系为例, 超声作用 90 min, 反应体系温度分别为 30, 40, 50 和 60 时, 紫外光谱分析法与重量法的比较见表2。

由表2可见, 重量法测得的苯乙烯转化率低于紫外光谱法。这是由于采用重量法测定苯乙烯的转化率时, 在洗涤、过滤等操作过程中会损失一部分聚苯乙烯, 所以测得的苯乙烯转化率偏低。

通过以上三种方法的比较表明, 紫外光谱法可以较准确

地测定超声引发苯乙烯微乳液聚合体系中的苯乙烯浓度；尤其是在低转化率时，体系中生成的聚合物的量很少，用重量法难以准确测定苯乙烯的转化率，而紫外光谱法则可以在很宽的苯乙烯浓度范围内测定苯乙烯的转化率。

Table 2 Comparison between UV spectroscopy and gravimetric analysis for the conversion of styrene

反应体系温度/	转化率/ %		相对误差/ %
	紫外光谱法	重量法	
30	53.7	48.5	9.6
40	63.5	58.2	8.4
50	67.1	62.5	6.9
60	67.4	62.6	7.1

3 结 论

以 95 %乙醇为溶剂和参比液，以 247 nm 为吸收波长测定超声引发苯乙烯微乳液聚合过程中单体苯乙烯的浓度时，体系中 SDS、正戊醇和聚苯乙烯的存在对苯乙烯的分析测定没有影响。当苯乙烯乙醇溶液的浓度在 $9.7 \times 10^{-6} \sim 6.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时，吸光度与苯乙烯浓度呈很好的线性关系。通过紫外光谱法与化学分析法和重量法比较表明紫外光谱法可以在很宽的苯乙烯浓度范围内测定苯乙烯微乳液聚合过程中单体苯乙烯的转化率，而且具有步骤少，操作简单等优点。

参 考 文 献

- [1] Kruus P, McDonald D, Patraboy T J. J. Phys. Chem., 1987, 91: 3041.
- [2] Zhong Chuhong, Wang Qi, Xia Heshang, et al. European Polymer Journal, 2002, 38: 1769.
- [3] Yoshihiro Kojima, Shinobu Koda, Hiroyasu Nomura. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8: 75.
- [4] Yoshihiro Kojima, Shinobu Koda, Hiroyasu Nomura, et al. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8: 81.
- [5] Soo Keat Ooi, Simon Biggs. Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 7: 125.
- [6] Price Gareth J. Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3: S229.
- [7] LIAO Yong-qin, WANG Qi, WANG Liang-wen (廖勇勤, 王 棋, 王良文). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2001, 22(7): 237.
- [8] Education Department in Ministry of Chemical Industry (化学工业部教育司). Quantitative Analysis for Organic (有机定量分析). Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 1997. 124.
- [9] ZHANG Lin-lin, ZHOU Yong-qiang, XIE Hao-dong, et al (张霖霖, 周勇强, 谢浩东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2001, 21(5): 716.
- [10] DU Li-ming, CHEN Cai-ping, LI Jian-hua (杜黎明, 陈彩萍, 李建华). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 277.

Determination of the Conversion of Styrene with UV Spectroscopy in Microemulsion Polymerization Induced by Ultrasound

WANG Ya-qiong, XIN Hong-qun, XU Wen-lin

College of Chemistry and Chemical Engineering of Yangzhou University, Yangzhou 225002, China

Abstract The determination of the conversion of styrene with UV spectroscopy was studied in microemulsion polymerization induced by ultrasound. The effects of SDS, pentrol and polystyrene on the styrene spectra were discussed. The experimental results show that the concentration of styrene in microemulsion polymerization system can be determined quantitatively at the wavelength of 247nm by UV spectroscopy, and the relationship between the styrene concentration and the absorbance is linear in the range of $9.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 6.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, meanwhile the molar absorptivity is $1.384 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The SDS and pentrol presented in microemulsion polymerization system have no effects on the determination of the conversion of styrene. Polystyrene, a resultant in the process of microemulsion polymerization, could be removed by adding 95 % alcohol to the microemulsion polymerization system and making polystyrene to be precipitated. Residual polystyrene does not affect the determination of the concentration of styrene. Comparing the results of UV spectroscopy with those of the chemical analysis and gravimetric analysis, the determination of the conversion of styrene by UV spectroscopy is feasible, and the process is simple and easy.

Keywords Ultrasound; Microemulsion polymerization; Spectrum; Conversion

(Received Dec. 12, 2005; accepted Apr. 28, 2006)