

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2011.01.013

超声引发聚苯乙烯磺酸钠的降解

余建刚^{1,2},朱光军^{1,2},朱昌平^{1,3},黄 波^{1,3},倪才华^{1,2}

(1.河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,江苏 南京 210098;2.江南大学化学与材料工程学院,江苏 无锡 214122;3.河海大学计算机及信息工程学院,江苏 常州 213022)

摘要 :用低功率、高频率的超声波对水溶液中的聚苯乙烯磺酸钠进行降解,研究溶液浓度、pH 值等对降解反应的影响,用凝胶色谱法测定降解产物的分子量及其分布,用红外光谱法以及紫外分光光度法表征了降解过程中的产物结构变化,用 2,2-二苯基-1-苦肟基(DPPH)对降解过程中产生的自由基进行捕捉,证实降解反应经历了自由基历程。

关键词 :超声波;聚苯乙烯磺酸钠;降解机理;DPPH

中图分类号 :X78;TB559 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-6933(2011)01-0055-03

Degradation of sodium polystyrene sulfonate under ultrasonic irradiation

YU Jian-gang^{1,2},ZHU Guang-jun^{1,2},ZHU Chang-ping^{1,3},HUANG Bo^{1,3},NI Cai-hua^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;2. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;3. College of Computer and Information Engineering, Hohai University, Changzhou 213022, China)

Abstract :The degradation of sodium polystyrene sulfonate(PSS) in aqueous solution irradiated by ultrasonic waves with low ultrasonic power and high frequency was studied. The effects of PSS concentration and pH value on the degradation were investigated. The molecular weight and distribution of catabolite were measured by gel chromatography, and the structure of catabolite was characterized by infrared spectrometry and ultraviolet spectrophotometry. A radical scavenger of 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl was used to capture free radicals during the degradation. It was proved that the degradation included a free radical mechanism.

Key words :ultrasonic; sodium polystyrene sulfonate; degradation mechanism; DPPH

聚苯乙烯磺酸钠(PSS)是一种具有独特作用的水溶性聚合物,用于反应性乳化剂、凝聚剂、分散剂、容器清洗剂、化妆品、水处理剂、半导体、影像胶片等多个领域。PSS 在水中的残留会造成水质的污染,研究其降解在理论和净化水质上具有重要意义。在聚合物降解的诸多方法中,超声法以其简便、快速、耗资源少、无二次污染等优点引人注目^[1-4]。笔者首次用低功率、高频率的超声波对水溶液中的聚苯乙烯磺酸钠进行降解研究,探讨了几种因素对产物结

构、分子量的影响。通过用 1 种高效自由基捕捉剂对反应进行跟踪的方法,直接证实降解反应经历了自由基历程。

1 实 验

1.1 超声降解

材料:聚苯乙烯磺酸钠($M_w \approx 60\,000$)和 2,2-二苯基-1-苦肟基(DPPH,质量分数 $\geq 95\%$)从 Alfa Aesar 购得。

基金项目:水文水资源与水利工程科学国家重点实验室开放课题(2007490611);国家自然科学基金(10974044)

作者简介:余建刚(1985—)男,浙江衢州人,硕士研究生,研究方向为高分子化学。E-mail:yu_j_g@hotmail.com

通讯作者:倪才华,教授。E-mail:nicaihua2000@163.com

配制一定浓度的 PSS 水溶液 ,将溶液置入一个特殊设计的反应器中进行超声降解。在一定的超声时间后 ,取出少许反应产物经过处理后 ,进行紫外检测(UV-1100 ,北京瑞利分析仪器公司) ,红外表征(FTIR2000-104 ,ABB) ,分子量测定 GPC(Agilent1100 ,Waters)。

超声条件 :6 W 的功率放大器(T&Cpower conversion Inc.) 20 ~ 2 000 kHz 的频率发生器(Instex ,Taiwan) ,反应液 40 mL ,恒温水浴在 25℃左右。

1.2 自由基捕捉法实验

将 $\rho = 4\text{ g/L}$ 的 PSS 溶液置入超声反应器内 ,加入 DPPH 乙醇溶液 ,使其浓度为 $2.74 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 。在上述条件下进行超声降解 ,每隔一定的时间取出少许超声液作紫外检测(波长 517 nm) ,跟踪 DPPH 的浓度变化。

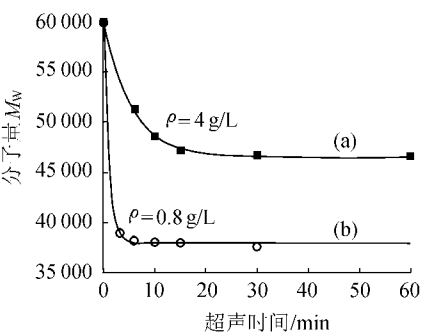
2 结果与讨论

2.1 聚合物浓度对降解的影响

将 PSS 配成两种不同的浓度进行降解 ,结果见图 1。从聚合物分子量(M_w)变化可以看到 ,当聚合物浓度较低时(曲线 b) ,聚合物降解较快 ,这是因为在稀溶液中 ,体系黏度较小 ,有利于空化程度 ,而聚合物的降解正是通过空化的形成进行的 ,其次在稀溶液中 ,单位质量的聚合物可以吸收更多的能量 ,加速降解过程。经过一级反应动力学处理 ,得到曲线的经验方程 :

$$M_w = 4.65 \times 10^4 + 1.34 \times 10^4 e^{-0.18t} \quad (1)$$

$$M_w = 3.80 \times 10^4 + 2.19 \times 10^4 e^{-1.01t} \quad (2)$$



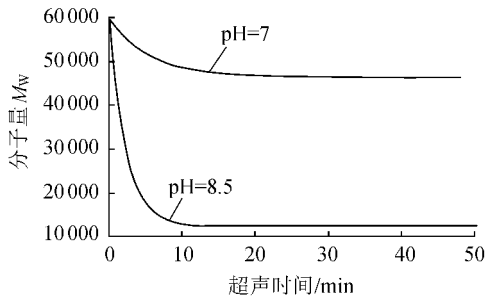
超声条件 :W = 6 W ,H = 518 kHz ,pH = 7

图 1 不同聚合物浓度时的降解曲线

2.2 溶液 pH 值对降解的影响

溶液的 pH 值对降解影响比较显著 ,见图 2。在中性条件下 ,聚合物分子量下降较慢 ,而当溶液的 pH 值在碱性条件下 ,降解大大加速 ,分子量 8 min 内从 60 000 下降到 12 000。这可能是由于 PSS 在水溶液中完全离子化 ,状态更为舒展 ,从而有利于超声空化过程中的链断裂^[5]。同时由于主链的疏水性及磺酸钠基的亲水性 ,有利于链在空化泡表面的规则排

列 ,从而利于链的断裂。

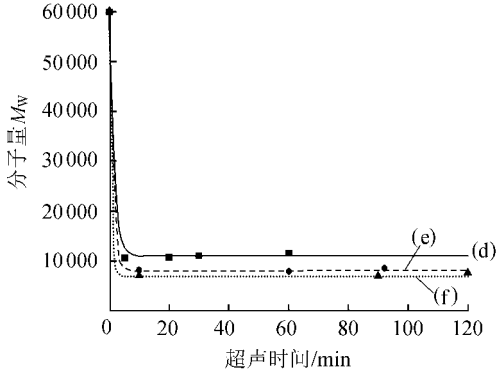


超声条件 :W = 6 W ,H = 518 kHz ,rho = 4 g/L

图 2 聚合物在不同 pH 值的降解曲线

2.3 超声频率对降解的影响

由图 3 看到 ,在改变超声频率的情况下 ,降解程度也有不同。频率越高降解效果越好 ,这可能是由于频率的增加加速空化泡的形成与崩裂 ,同时高频率也使空化泡的数目增加 ,从而有利于降解发生^[6]。



超声条件 :W = 6 W ,rho = 4 g/L ,pH = 8 ;

(d)(e)(f) 曲线频率分别为 439 kHz ,620 kHz ,855 kHz

图 3 超声频率对降解的影响

2.4 分子量及其分布指数随时间的变化

以某一样品为例 ,研究了超声过程中分子量及其分布的变化 ,见表 1。显然随着时间延长 ,聚合物分子量下降 ,但是很快便达到平衡。分子量分布指数初期数值较大 ,随后趋于稳定。这可能是由于在超声前期 ,受溶液内气体等因素的影响 ,空化泡大小不均 ,聚合物分子在不同气泡内断裂所需能量不同 ,键断裂无规则 ,而且空化泡的崩裂主要在溶液表面 ,断裂链的自由基还来不及运动到溶液内 ,溶液内的长链也未能全部参与断裂 ,所以分子量分布变宽。而随着超声的进行 ,空化泡渐渐均匀 ,扩散达到平衡 ,断链所需能量一致 ,所以分子量分布变得均匀。

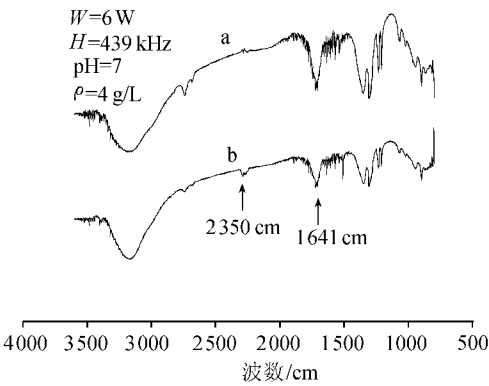
表 1 PSS 的分子量及分布指数随超声时间的变化 *

时间/ min	M_w	分布 指数	时间/ min	M_w	分布 指数
0	60 000	1.51	15	47 200	1.72
3	54 000	1.52	30	46 600	1.25
10	48 500	1.53	60	46 500	1.24

* 超声条件 :W = 6 W ,H = 518 kHz ,pH = 7 ,rho = 4 g/L

2.5 聚合物降解后红外谱图的变化

PSS降解前后的结构变化用红外光谱仪扫描 (FTLA 2000-104) ,得到红外光谱图 ,见图 4。降解后曲线 b 较降解前在 2350 cm 处多出一个峰 ,这可能是由于苯环破裂产生的三键 $\equiv C$ 吸收所致^[7]。同时发现 b 曲线中苯环吸收峰在 1641 cm 处减弱 ,说明超声导致了苯环的破裂。



超声条件 : $W=6\text{ W}$, $H=439\text{ kHz}$, $pH=7$, $\rho=4\text{ g/L}$

图 4 PSS在超声前 (a)和超声后 (20 min , b)的红外光谱

2.6 降解后紫外谱图的变化

PSS在 250 ~ 300 nm 处有一苯环的五指峰吸收峰 ,实验发现这一吸收峰在超声过程中有变化 ,当超声时间分别为 0 ,10 ,20 ,30 ,40 ,60 ,90 min 时 ,吸光度分别为 :1.11 ,1.04 ,0.87 ,0.84 ,0.82 ,0.81 ,0.79 ,表明在超声过程中苯环信号变弱 ,这与红外光谱的结果是一致的。

2.7 自由基捕捉过程的研究

DPPH 是一种有效的自由基捕捉剂 ,能定量捕捉溶液中的自由基。DPPH 有特定的紫外吸收 (波长 517 nm) ,因此根据这一特性 ,实验设计用它来跟踪自由基浓度的变化 ,说明降解机理。当 DPPH 与 PSS ($\rho=0.8\text{ g/L}$) 液混合后 ,随着超声的进行 ,其紫外吸收大大下降 (图 5) ,这意味着其浓度的减少。这可能是因为 PSS 的降解过程中有大量自由基产生 ,而这些自由基一经产生 ,便迅速与 DPPH 结合 ,导致 DPPH 吸光度下降。这一实验直接验证了超声降解的自由基历程。为了进一步验证自由基是由

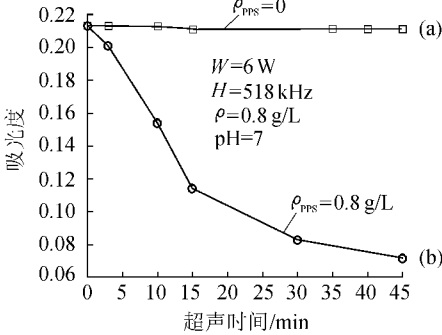


图 5 DPPH在两种 PSS 浓度时的吸光度

PSS 产生 ,笔者用单独 DPPH 水/醇溶液进行超声 ,发现紫外吸收几乎无变化 ,说明其本身不受超声条件影响。

3 结 语

低功率、高频率的超声波可导致水溶液中 PSS 迅速降解 ,聚合物溶液浓度、pH 值及超声频率对降解反应有明显的影响 ,红外和紫外光谱图说明经过超声后聚合物结构发生变化 ,其中包括苯环的破裂。通过用 DPPH 对自由基进行捕捉 ,证明聚合物在超声条件下的降解确实经历了自由基的历程。

参考文献 :

[1] KIRZHNER F ,ZIMMELS Y ,MALKOVSKAJA A J. Removal of microbial biofilm on water hyacinth plants roots by ultrasonic treatment[J]. Ultrasonics ,2009 ,49 :153-158.

[2] DAVID B. Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution. part I :monocomponent PAH solution[J]. Ultrasonics Sonochemistry ,2009 ,16 :260-265.

[3] WEAVERS L K ,MALMSTADT N ,HOFFMANN M R. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication , ozonation ,and sonolytic ozonation[J]. Environ Sci Technol , 2000 ,34 :311-317.

[4] MA C Y ,XU J Y ,LIU X J. Decomposition of an Azo Dye in aqueous solution by cobination of ultrasound and visible light [J]. Ultrasonics ,2006 ,44 :375-378.

[5] KAWASAKI H ,TAKEDA Y ,ARAKAWA R. Mass spectrometric analysis for high molecular weight synthetic polymers using ultrasonic degradation and the mechanism of degradation[J]. Anal Chem ,2007 ,79 :4182-4187.

[6] KANWAL F ,LIGGAT J J ,PETHRICK R A. Ultrasonic degradation of polystyrene solutions[J]. Polymer Degradation and Stability ,2000 ,68 :445-449.

[7] DESTALLATS H ,HUI Ming-hung ,HOFFMANN M R. Degradation of alkylphenol ethoxylate surfactants in water with ultrasonic irradiation[J]. Environ Sci Technol ,2000 ,34 :311-317.

(收稿日期 2009-11-31 编辑 :高渭文)

