

水溶性高分子链中磷酸盐基团含量的电导滴定测定法*

高保娇 吴 念 李延斌 徐 立

(华北工学院化学工程系 太原 030051)

摘 要 研究了 N,N,N -三甲基十六烷基溴化铵(CTAB)与丙烯酰胺(AM)/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)二元共聚物 $P(AM-co-NaAMPS)$ 的复合作用. 在复合作用过程中, 由于不断释放出高导电性的无机盐小离子, 故随着表面活性剂的加入, 聚电解质水溶液的电导率不断增大. 当采用较低浓度($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)且使二者的离子等摩尔量发生复合作用时, 体系的电导率会发生明显的转折. 利用电导率的这一转折性变化, 建立起了复合作用电导滴定法测定共聚物 $P(AM-co-NaAMPS)$ 分子链中磷酸盐单体 NaAMPS 含量的新方法. 与元素分析进行比较的结果表明, 上述复合作用电导滴定法可作为测定水溶性大分子链中磷酸盐单体含量的方便而又准确的方法, 而且预计还可作为测定水溶性大分子链中其它离子性基团含量的简捷方法.

关键词 水溶性聚合物, 磷酸盐单体, 聚电解质, 表面活性剂, 复合作用, 电导滴定

由于磷酸根基团既是强阴离子性基团, 又是强亲水性基团, 将其引入水溶性大分子中会显著地增强大分子的水溶性、增稠性、对高价金属离子的容忍度等物理化学性能, 因此近年来在学术研究与工业产品的研发中, 含磷酸盐(一价阳离子)单体的水溶性大分子受到了广泛的重视. 比如采用苯乙烯磺酸钠(NaSS)单体制备聚电解质复合膜^[1], 采用 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)单体制备水凝胶^[2], 采用甲基丙烯酸 3-磺酸钾丙酯(KMASP)制备聚电解质-表面活性剂复合物^[3], 采用 NaSS 与 NaAMPS 制备驱油聚合物^[4,5]等. 我们通过水溶液共聚合制备了丙烯酰胺与 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠两种单体的共聚物 $P(AM-co-NaAMPS)$ ^[6], 该共聚物表现出了良好的增稠、耐温及抗盐性能, 具有良好的应用前景. 但在研究过程中遇到了如何简捷方便地测定共聚物组成即测定共聚物分子链中 NaAMPS 的含量问题.

低分子有机化合物中磷酸盐基团含量的测定, 一般都采用以酸性混合染料为指示剂的两相滴定法. 在滴定过程中, 作为滴定剂的阳离子表面活性物质与水层中的磷酸根不断生成盐, 并转溶于三氯甲烷中, 一直到水层中的含磷酸盐基团的有机化合物与滴定剂全部反应成盐, 并全部转移到有机相中时, 有机相的颜色发生突变指示终点的到达. 但此法不适用于测定以丙烯酰胺为主

的水溶性共聚物中的磷酸钠盐基团的含量, 因为即使滴定剂阳离子表面活性物质与共聚物大分子链上的磷酸根作用生成盐后, 也不可能将水溶性的共聚物大分子链转移到有机相中.

聚电解质与带相反电荷的表面活性剂分子相互作用, 可形成规整性非常好的聚电解质-表面活性剂复合物^[7,8]. 由于聚电解质与表面活性剂的复合作用与生物膜中脂质体-蛋白质间的相互作用十分相似, 因而对这方面的研究倍受关注. 曹维孝等对该种复合作用进行了较为详细的研究^[3,9,10], 他们发现当采用较大浓度($0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)使表面活性剂与聚电解质中的离子等摩尔量复合时, 体系的粘度会上升几十倍. 我们研究了 N,N,N -三甲基十六烷基溴化铵(CTAB)与共聚物 $P(AM-co-NaAMPS)$ 复合过程中的电导变化规律, 研究发现, 当采用较小浓度($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)使二者的离子等摩尔量复合时, 体系的电导率会发生转折性变化, 利用这一转折性变化可测定水溶性共聚物中磷酸盐基团的含量. 目前测定水溶性大分子中磷酸盐基团的含量还未见有简捷方便的方法, 一般采用元素分析法, 除此之外, 还有采用核磁共振谱法及电位滴定法^[11,12], 而本研究则通过实验建立起了复合作用电导滴定法测定水溶性大分子链中磷酸盐单体含量的新方法, 不仅简捷方便, 具有较高的准确度, 而且预计还可用于水溶性大分子链中其它离子性基团的定

量分析.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

组成系列变化的一组丙烯酸胺与 2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸钠盐无规共聚物 P(AM-co-NaAMPS)样品, 自制^[6]; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 分析纯(北京中联化工试剂厂); 十二烷基硫酸钠 (Merk 试剂), 分析纯(北京中联化工试剂厂); 酸性混合染料, 溴化底米黝(3,8-二氨基-5-甲基-6-苯溴化氮杂菲)(英国 BDH 公司), 酸性蓝-1[4,4'-双(二乙氨基)三苯基脱水甲醇-2'',4''-二磺酸单钠](美国 Sigma 公司); 三氯甲烷, 分析纯(北京化工厂).

电导率用上海雷磁新泾仪器有限公司的 DDS-11A₁ 数字电导率仪测定, 元素含量用德国 Elementar Vario EL 的元素分析仪测定.

1.2 溶液的配制与标定

准确称取一定量的十六烷基三甲基溴化铵, 用容量瓶配制成浓度约为 0.001 mol/L 与 0.005 mol/L 两种浓度的水溶液, 作为滴定液待用; 以酸性混合染料溶液为指示剂, 以十二烷基硫酸钠溶液为标准溶液, 采用两相滴定法标定 CTAB 滴定液的浓度.

按合成各共聚物时的单体投料比, 粗略估算共聚物组成, 并以此估算值计算约含 1 mmol 磺酸钠基团的共聚物重量(若使用浓度为 0.005 mol/L 的滴定液时, 称量约含 5 mmol 磺酸钠基团的共聚物). 准确称取共聚物试样, 用少量蒸馏水使共聚物溶胀 24 h 后, 搅拌使之完全溶解, 转移至 1000 mL 容量瓶, 稀释至刻度, 静置 24 h 待用.

1.3 复合作用电导滴定法测定共聚物 P(AM-co-NaAMPS)中磺酸钠基团的含量

用移液管移取 20 mL 聚合物水溶液于碘量瓶中, 再加入约 15~20 mL 蒸馏水稀释之, 然后将电导电极浸入共聚物水溶液中, 以 CTAB 水溶液滴定之, 在滴定过程中不断加以搅拌, 同时纪录不同时刻消耗的 CTAB 滴定液体积及电导率数据. 绘制 κ (电导率)~ V (CTAB 水溶液体积)关系曲线, 由滴定终点对应的 CTAB 滴定液体积及其浓度计算各共聚物中 NaAMPS 的含量(mol%), 并与元素分析的结果进行比较.

2 结果与讨论

2.1 电导滴定过程中 CTAB 与共聚物 P(AM-co-NaAMPS)的复合作用

在用浓度为 0.001 mol·L⁻¹ 的 CTAB 水溶液滴定共聚物 P(AM-co-NaAMPS)水溶液时, 随着 CTAB 水溶液的不断滴入, 体系略产生浑浊现象, 同时电导率 κ 不断变化. 电导率 κ 随 CTAB 滴定液体积 V 的变化情况如图 1 所示.

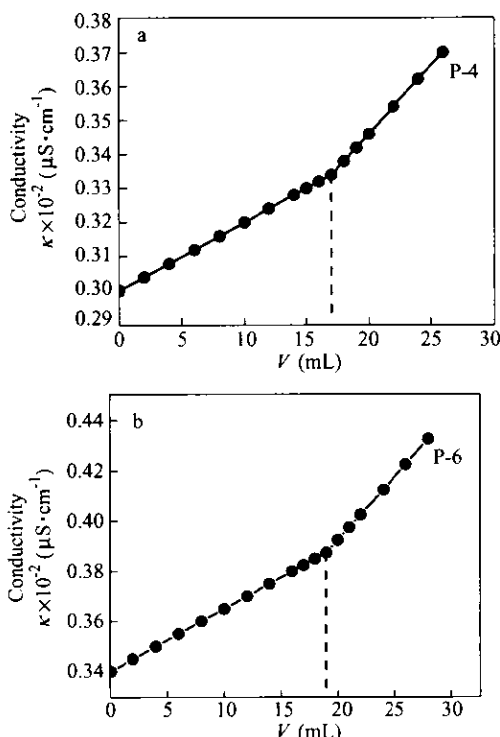


Fig. 1 Varying of conductivity of P(AM-co-NaAMPS) aqueous solution during titrating process by CTAB aqueous solution titrant with a concentration of 0.001 mol·L⁻¹

从图 1 中看到, 随着 CTAB 水溶液的滴加, 共聚物水溶液电导率 κ 逐渐增大, 二者呈线性关系; 滴加到一定体积, 溶液电导率增大的趋势突然变大, $\kappa \sim V$ 的直线出现折点, 之后电导率 κ 与 CTAB 水溶液体积之间转而呈现出较快上升的直线关系. 共聚物 P(AM-co-NaAMPS)大分子侧链上带有一 SO_3Na 基团, 而 CTAB 是正离子表面活性剂, 在水溶液中, 大分子侧链上的磺酸根离子— SO_3^- 与 CTAB 分子中的季铵离子 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{23}$ 通过静电作用, 它们会形成规整的聚电解质-表面活性剂复合物 (Polyelectrolyte-surfactant complexes, PE-Surfs) 沉淀^[7,8], 滴定过程可以看作是 CTAB 的 Br^- 离子不断取代共聚物大分子链上一 SO_3^- 基团

的过程,前者为小分子电解质离子,其电导率远比后者大,而复合物对体系的电导率 κ 几乎不产生影响(由于体系浓度很小,产生的复合物很少,且滴定过程中不断地加以搅拌,故不容易发生复合物对滴定液 CTAB 的小分子离子的包埋作用),故随着 CTAB 水溶液的滴入,共聚物水溶液电导率 κ 不断增大;当 CTAB 的季铵离子 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{23}$ 正好与大分子链上的磺酸根离子 $-\text{SO}_3^-$ 发生等摩尔量的复合作用后,滴入过量的 CTAB,相当于加入 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{23}$ 与 Br^- 两种离子,故溶液的电导率随 CTAB 溶液的过量滴入转而较快地增大,使 $\kappa \sim V$ 的直线出现折点. 因此, $\kappa \sim V$ 直线上的折点即为 CTAB 与共聚物大分子链上磺酸根离子等摩尔量反应的等当点,以此点为滴定终点,可建立起复合作用电导滴定测定水溶性共聚物中磺酸盐单体含量的方法.

2.2 复合作用电导滴定法测定共聚物 P(AM-co-NaAMPS)的组成

对组成系列变化的一组共聚物 P(AM-co-NaAMPS)样品(P-1 ~ P-7),按 1.2 所述的操作步骤配制共聚物试样溶液;按 1.3 所述的操作步骤进行了电导滴定,并进行了数据处理,由滴定终点对应的 CTAB 水溶液体积计算了各共聚物中 NaAMPS 的含量,即测得了共聚物的组成,对典型的两种共聚物组成的测定结果列于表 1.

Table 1 Determination result for content of NaAMPS in copolymer samples

Sample	Sample taken (g)	Content of NaAMPS in copolymer (mol %)	Average (mol %)	RSD (%)
P-4	0.6736	16.88	17.18	0.28
	0.6771	17.33		
	0.6782	17.49		
	0.6753	17.02		
P-6	0.5246	25.38	25.55	0.41
	0.5260	25.82		
	0.5227	25.05		
	0.5275	25.95		

2.3 CTAB 滴定液浓度的选择

实验结果还表明,滴定体系浓度的选择对准确地确定滴定终点甚为重要,本实验选择滴定剂 CTAB 水溶液的浓度为 $0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,测定结果良好. 如果 CTAB 水溶液的浓度较大,在滴定过程中会产生较多的复合物沉淀,更重要的是会使 $\kappa \sim V$ 直线上的折点不甚清晰,滴定终点不甚明确,

测定效果差,图 2 为采用浓度为 $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CTAB 滴定液时的滴定结果.

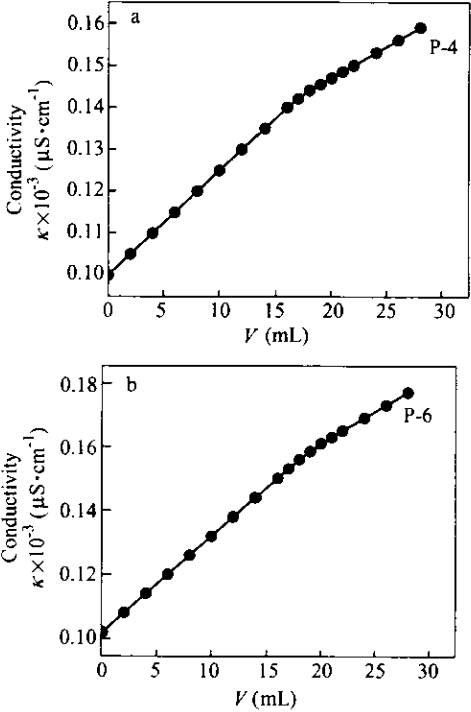


Fig. 2 Result of titrating at a greater concentration of CTAB aqueous solution ($c = 0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

从图中看出,滴定终点之后, $\kappa \sim V$ 直线的上升趋势转而变缓,致使折点不清晰. 我们认为,之所以出现这种情况是因为当滴定体系中聚电解质与 CTAB 的浓度都较高时,滴定终点前体系中会生成较多的聚电解质-表面活性剂复合物;一旦越过终点,又过量滴入浓度较高的 CTAB,这时在疏水相互作用下,有相当一部分 CTAB 分子以季铵离子为端基的长碳氢链会与已结合在复合物中的 CTAB 发生聚集^[12],而小分子离子 Br^- 则在静电引力作用下会富集在聚集体周围,致使过量滴入的 CTAB 的正、负离子只有一部分游离于水溶液中,故 CTAB 溶液过量滴入后体系电导率增大的趋势转而变缓,使滴定终点不甚清晰,影响测定的准确性. 在浓度较大体系中,越过滴定终点后 CTAB 的这种聚集过程示于图 3. 而若滴定液 CTAB 的浓度 ($\sim 0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 及相应的被滴定液中聚合物浓度都较低时,滴定体系中生成的聚电解质-表面活性剂复合物的量少,滴定终点后过量滴入的 CTAB 溶液浓度也小,CTAB 的长碳氢链与已结合到复合物上的 CTAB 之间的聚集作用很弱,故使 $\kappa \sim V$ 直线上的转折点非常清晰(见图 1).

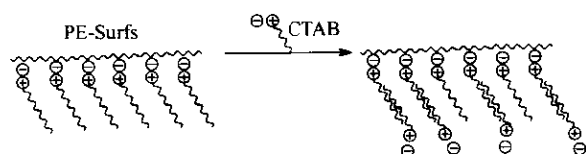


Fig. 3 Aggregating of CTAB excessively titrated with CTAB combined in polyelectrolyte-surfactant complex as adopting a greater concentration ($0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.4 复合作用电导滴定法与元素分析法的比较

用复合作用电导滴定法(CT)与元素分析(EA)两种方法分别测定7种共聚物中NaAMPS的含量,测定结果比较于表2中。

从表中数据看出,两种方法测定的结果非常相近,因此采用复合作用电导滴定法可准确地测定水溶性共聚物P(AM-co-NaAMPS)中磺酸钠盐基团的含量,从而可准确地测定共聚物的组成,而

Table 2 The comparison of determining results of two methods

Copolymer	Content of NaAMPS in copolymer samples(mol%)	
	CT	EA
P-1	4.368	4.370
P-2	7.979	7.980
P-3	13.57	13.57
P-4	17.18	17.19
P-5	23.44	23.45
P-6	25.55	25.57
P-7	28.38	28.40

且与测定水溶性共聚物中磺酸钠盐基团含量的其它方法相比,如核磁共振谱法及电位滴定法,该方法具有简便易行、准确度较高等优点,而且可以预计,含有其它离子性单体的水溶性聚合物也可采用复合作用电导滴定法测定其组成。

REFERENCES

- 1 Fundin J, Brown W. *Macromolecules*, 1994, 27: 5024 ~ 5031
- 2 Okay O, Durmaz S. *Polymer*, 2002, 43: 1215 ~ 1221
- 3 Zheng Xiaoliang (郑晓亮), Meng Zhiyong (孟智勇), Cao Weixiao (曹维孝). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (3): 386 ~ 390
- 4 Valint P L, Bock J. *Macromolecules*, 1988, 21(1): 175 ~ 179
- 5 McCormic C L, Middleton J C, Cummins D F. *Macromolecules*, 1992, 25: 1201 ~ 1206
- 6 Wu Nian (吴念), Gao Baojiao (高保娇), Xu Li (徐立), Li Yanbin (李延斌). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), in press
- 7 Fundin J, Brown W, Vethamuthu M S. *Macromolecules*, 1996, 29: 1195 ~ 1203
- 8 Ponomarenko E A, Waddon A J, Bakeev K N, Tirrell D A, Macknight W J. *Macromolecules*, 1996, 29: 4340 ~ 4345
- 9 Zheng Xiaoliang (郑晓亮), Cao Weixiao (曹维孝). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1998, (3): 377 ~ 380
- 10 Zheng Xiaoliang (郑晓亮), Wang Chang (王昶), Meng Zhiyong (孟智勇), Cao Weixiao (曹维孝). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1999, (2): 248 ~ 251
- 11 Parker W O, Lezzi A. *Polymer*, 1993, 34: 4913 ~ 4918
- 12 Truong N D, Galin J C, Francois J, Pham Q T. *Polymer*, 1986, 27: 459 ~ 466

DETERMINATION OF THE CONTENT OF SULFONATE MONOMER IN WATER-SOLUBLE COPOLYMER BY COMPLEX REACTION CONDUCTOMETRIC TITRATION

GAO Baojiao, WU Nian, LI Yanbin, XU Li

(*Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051*)

Abstract In aqueous solutions, orderly polyelectrolyte-surfactant complex precipitates can be formed through electrostatic interaction. During complexing process, the conductivity of polyelectrolyte aqueous solution increases with adding of surfactant because of release of small inorganic electrolyte ions which have high conductivity. When polyelectrolyte and surfactant react according to equivalence and their concentrations are lower, the conductivity is distinctly turned. So the conductometric titration method can be used for measuring the composition of water-soluble copolymer containing ion monomer through complex reaction between polyelectrolyte and surfactant. In this investigation, the composition of copolymer P(AM-co-NaAMPS) of acrylamide (AM) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate sodium (NaAMPS) has been determined with the aqueous solution of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as titrant at a concentration of $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ by conductometric titration method. The results obtained were compared with the results of element analysis, and were very satisfactory. It can be expected that the contents of ionic groups in water-soluble macromolecules can all be measured by using above complex reaction conductometric titration method.

Key words Water-soluble polymer, Sulfonate monomer, Polyelectrolyte, Complex reaction, Conductometric titration