

含羧基聚合物的电导滴定

张雪馨 李卓美

(化学系)

摘 要

用电导滴定法测定含羧基聚合物在甲醇溶液中的羧基含量时,若采用氢氧化钠水溶液为滴定剂,在滴定曲线上难以确定终点。为此,本文提出两种滴定体系:对具体样品选用适当量的混合溶含水剂;在聚酸溶液中加入中性盐(KCl),KCl的当量浓度与被滴定物的羧基估计当量浓度相当。结合粘度滴定的结果,本文对电导滴定出现异常滴定曲线提出了初步解释。

聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯腈在不同反应条件下,可水解成不同水解度的水解聚甲基丙烯酸甲酯(HPMMA)和水解聚丙烯腈(HPAN),成为水溶性的高聚物。它们的溶液具有聚电解质的特性。其用途之一是作为钻井泥浆处理剂。而钻井泥浆的很多重要性能及使用效果主要取决于水解产物的分子量和水解度,因而准确而方便地分析水解物的水解度,是控制泥浆性能不可缺少的依据。

HPMMA的分子化学组成与甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸共聚物相同,对该共聚物的电导分析,В.М.Барабанов⁽¹⁾报导用二甲酰胺(DMF)作溶剂,用0.1N KOH无水乙醇溶液滴定,测定的羧基含量与共聚物合成时的羧基单体含量相符。我们发现HPMMA较难溶于DMF,要加热相当时间才溶解,并且配制氢氧化钾无水乙醇溶液手续麻烦。R.Arnold^(2,3)报导用茜草黄R和百里香酚作为聚甲基丙烯酸水溶液的滴定指示剂,但HPMMA和HPAN在水中不全溶解,不宜采用。

HPMMA在室温下放置即可溶于甲醇,HPAN也易溶于DMF—H₂O体系,均可用0.1N NaOH水溶液作为滴定剂,本文对这两体系的滴定进行研究。

实 验 结 果

用DDS—11型电导率仪进行电导滴定。用经过体积校正后的电导率(κ)对0.1N 氢氧化钠水溶液的滴定体积(毫升数)作图来求滴定终点。

HPMMA是酸性条件下的水解产物。本文选用HPMMA3*的水解度为60.7%,HPMMA7*的水解度为77.6%,HPMMA10*的水解度为74.5%。HPAN是碱性水解聚丙烯腈。两种样品的水解物沉淀后,均洗涤至中性,干燥成粉末才进行试验。

一、在纯甲醇溶液中的滴定

图1的曲线(1)是HPMMA甲醇溶液用0.1N NaOH甲醇溶液作滴定剂的电导滴定结果, 滴定终点难以确定。随着滴定体系中含水量增加, 曲线CD段逐渐缩短(见图1曲线(3)), 显然滴定体系中有水对判定终点有利, 可用方便配制的0.1N NaOH水溶液作滴定剂。图2是聚甲基丙烯酸(PMA)的甲醇溶液的滴定曲线, 用作终点判定的考察。BC线性段外推的终点为1.10毫升, 计算PMA的羧基含量为93.13%, 结果偏低; 用CD段的C点切线外推得1.15毫升, 计算羧基含量为97.36%, 两者相差颇大。况且, 两种选取外推的依据又不充分。显然, 不能由此体系获得准确的滴定结果。

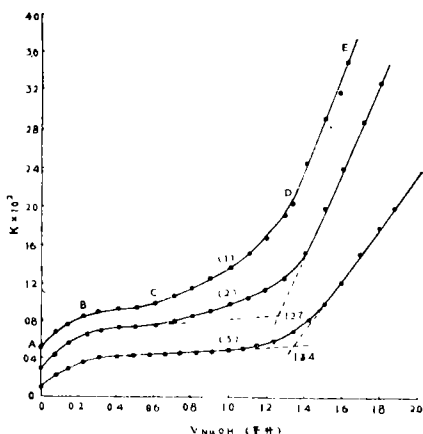


图1 HPMMA10*甲醇溶液在不同加水量下用0.1N NaOH甲醇溶液的电导滴定(每线纵坐标往上提 0.2×10^2), $C_p = 0.1047$ 克/100毫升 加水体积: (1)不加水 (2)4.76% (3)13.3%。

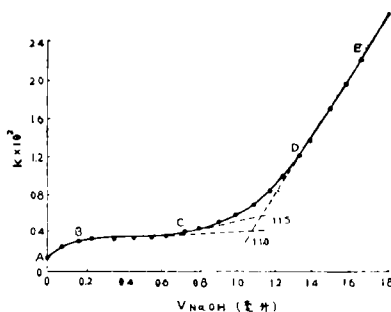


图2 PMA甲醇溶液用0.1N NaOH水溶液的电导滴定 $C_p = 0.1005$ 克/100毫升

二、在甲醇—水体系中的滴定

由图3可见随着甲醇溶液中水量增加, 滴定曲线的CD段逐渐缩短, 最终消失, 图3曲线(4)的形状与 В.П.Барабанов^[1]报导的非水溶液体系电导滴定的曲线形状相同, 终点容易确定。但对羧基含量不同(即水解度不同)的样品, 要获得形状如曲线(4)的滴定曲线的加水量是不同的。例如对水解度较高的HPMMA7*样则要求加水量为26.6%(体积分数)。在PMA的甲醇溶液中, 含水量26.6%还勉强可行, 但是聚丙烯酸(PAA)甲醇溶液中, 加水量要到37.4%(见图4)。因此, 对每一样品均需摸索合适的甲醇—水组成才能获得良好结果, 这是应用甲醇—水体系的不方便之处。

三、甲醇—KCl溶液中的滴定:

在聚丙烯酸的电位滴定中, 加入中性盐(KCl)后, 表观酸度增加, 可得准确结果^[4]。我们在PMA和PAA的甲醇溶液中加入适量KCl(KCl用极少量水溶解), 发现滴定曲线有很大改善, 终点可由两直线的交点来确定[如图5]。所加盐浓度以稍大于聚合物的当量浓度为宜。KCl当量浓度为聚合物当量浓度一倍时, 滴定过程中出现混浊, 而KCl浓度

低时,终点前的线性不好.表1和表2分别是PMA和PAA在甲醇—水溶液和甲醇—KCl溶液中的电导滴定结果,并与用酚酞为指示剂的滴定终点相比较.虽然酚酞指示终点的平均值与电导滴定作图所得的终点基本相同,但前者每次滴定仍存在偏差,而电导滴定却能获得一致的终点.

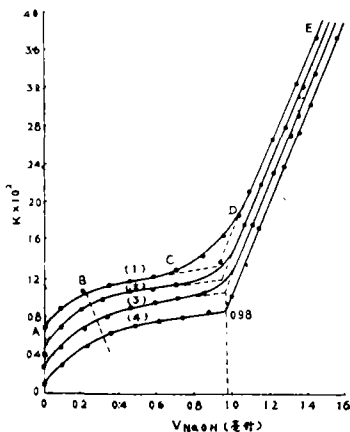


图3 HPMMA3*甲醇溶液在不同加水量下用0.1 N, NaOH 水溶液的电导滴定, (每线纵坐标往上提 0.2×10^2) $C_p = 0.0988$ 克/100毫升加水体积; (1)不加水 (2)6.6% (3)13.3%, (4)20%

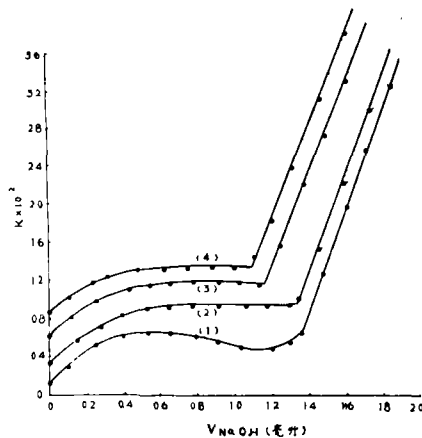
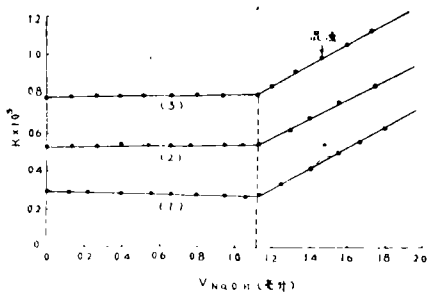


图4 PAA甲醇溶液 ($C_p = 0.09417$ 克/100毫升, 曲线(1), (2))和PMA 甲醇溶液 ($C_p = 0.9496$ 克/100毫升, 曲线(3), (4))在不同加水量下用0.1N NaOH水溶液的电导滴定(每线纵坐标往上提 0.2×10^2)加水体积: (1)26.6% (2)37.4% (3)26.6% (4)33.3%



KCl浓度:
 (1) $6.71 \times 10^{-3}N$
 (2) $1.33 \times 10^{-2}N$
 (3) $1.77 \times 10^{-2}N$

图5 PMA甲醇溶液在不同KCl浓度下用0.1N NaOH水溶液的电导滴定 $C_p = 7.86 \times 10^{-3}N$

至于表1和表2所得的PMA和PAA含量不足100%,我们认为是合理的,因为这两种高聚物吸水性强造成结果偏差.文献^[2]报导用滴定法和烘干恒重法测定PMA水溶液浓度的结果可相差达4%.

选用与羧基含量相当的KCl浓度,对HPMMA3*的甲醇溶液和HPAN的DMF/H₂O(体积比1/1)溶液进行电导滴定,均得满意的结果(见图6和图7).

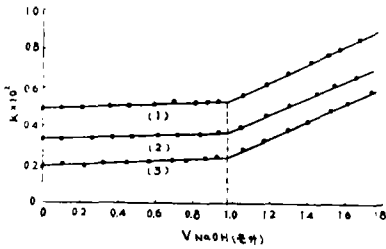


图6 HPMAA3*甲醇溶液在不同KCl浓度下用0.1N NaOH水溶液的电导滴定 $C_p = 0.0988$ 克/100毫升
KCl浓度: (1) $6.71 \times 10^{-3}N$,
(2) $4.47 \times 10^{-3}N$,
(3) $2.23 \times 10^{-3}N$,

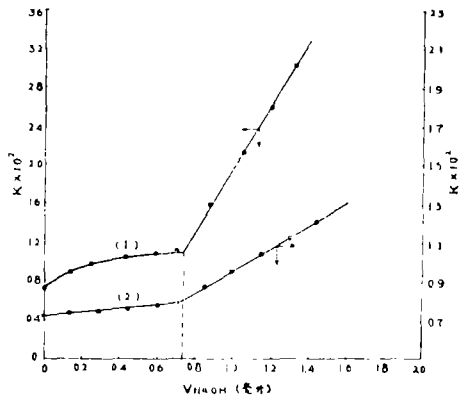


图7 HPAN的DMF/H₂O = 1/1溶液用0.1N NaOH水溶液的电导滴定 $C_p = 0.0792$ 克/100毫升
(1) 无外加盐 (2) 加KCl浓度 $8.8 \times 10^{-3}N$

表1 PMA ($C_p = 7.36 \times 10^{-3}N$) 在不同情况下的电导滴定

终点指示 \ 滴定体系	甲醇溶液中水的体积分数		甲醇溶液中KCl的当量浓度				PMA含量 (滴定计算值)
	26.6%	33.3%	8.86×10^{-3} (N)	1.33×10^{-2} (N)	1.77×10^{-2} (N)		
电导法 NaOH毫升数		1.11	1.11	1.11	1.11	平均1.11	97.26%
酚酞指示 NaOH毫升数	1.13	1.11	1.12	1.14	1.13	平均1.26	98.66%

表2 PAA ($C_p = 8.73 \times 10^{-3}N$) 在不同情况下的电导滴定

终点指示 \ 滴定体系	甲醇溶液中水的体积分数		甲醇溶液中KCl的当量浓度				PAA含量 (滴定计算值)	
	26.6%	37.5%	4.43×10^{-3} (N)	8.86×10^{-3} (N)	1.33×10^{-2} (N)	1.77×10^{-2} (N)		
电导法 NaOH毫升数	—	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	平均1.33	98.31%
酚酞指示 NaOH毫升数	1.31	1.34	1.35	1.35	1.34	1.34	1.338	98.88%

(表1和表2的NaOH浓度为0.09674N)

讨 论

实验结果表明,在不同体系中电导滴定曲线有很大的区别,现分别讨论如下:

1)在甲醇—KCl溶液中的电导滴定终点为两直线的交点,与一般弱酸强碱的滴定曲线相似,但本质有区别。Adelheid Roman等^[6]报导,在中和过程中聚离子形态发生变化,它可通过 $\eta_{sp}/c-\alpha$ (α 代表中和度)曲线间接反映出来。当体系有外加盐时,随着外加盐量增加, $\eta_{sp}/c-\alpha$ 曲线的峰值下降,直到盐当量浓度与聚酸中羧基当量浓度相当时峰消失。反映了聚离子受到反离子的充分屏蔽,使聚离子形态在中和过程中没有什么变化,结果使 $\eta_{sp}/c-\alpha$ 几成平线。我们认为在电导滴定的终点前呈直线规律的原因与此相一致。

2)甲醇溶液中的电导滴定曲线[见图1和图3],不论用0.1N NaOH的甲醇溶液或水溶液作滴定剂,当体系含水量少时,均出现四段形式的特征曲线,难以确定终点。

我们把HPMMA7*的粘度滴定曲线(图8曲线(1), η_{sp} 是对甲醇的增比粘度)与电导滴定曲线(图8曲线(2))作比较,发现二者之间有对应关系。我们认为:最初只有少数-COOH被中和成-COO⁻,介质中反离子Na⁺浓度低,被负的聚离子吸引“缔合”比较少,自由的Na⁺与聚离子共同对电导有贡献,故在AB段 κ 随中和度增加而上升。同时由-COO⁻所产生的静电斥力,使聚离子伸展,故在A'B'段 η_{sp}/c 相应地上升。随着中和度增加,反离子浓度增大,有可能被聚离子吸引“缔合”,使聚离子的净电荷数减少,聚离子应开始收缩,故在B'C'段 η_{sp}/c 下降。由于反离子被“缔合”而失去对电导的贡献,相应的BC段电导率变化缓慢。这与H. P. Gregor等^[6]报导PMA水溶液用NaOH中和的结果相似。当接近中和终点时,Na⁺不再被“缔合”,它对电导便有所贡献,在CD段 κ 稍上升,此时聚离子也应有一定的扩展,在对应的C'D'段, η_{sp}/c 略有上升。终点后的DE段表示电导的增加以NaOH贡献为主,故 κ 急剧上升。但D'E'段则稍下降,因为过了终点,聚离子的净电荷数不再改变,加入NaOH溶液把溶液稀释,使 η_{sp}/c 下降。从图8看,由 η_{sp}/c 曲线外推得终点为1.28毫升,与用含水26.6%的甲醇溶液电导滴定的终点1.29毫升一致。

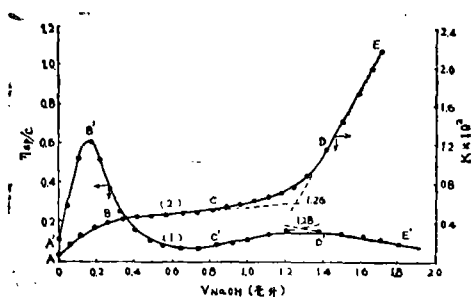


图8 HPMMA7*甲醇溶液的粘度滴定和电导滴定曲线的比较(用0.1N甲醇溶液为滴定剂, $C_p = 0.1022$ 克/100毫升)

3)电导曲线上的B点(图8)是反离子开始“缔合”(或凝聚)到聚离子上的依据,还可通过下述聚电解质的电荷参数计算,得反离子开始凝聚时聚离子的离解度来说明。

电荷参数(ξ),表征一个聚离子的电荷密度

$$\xi = i |Z_i Z_p| e^2 / e b k T \quad (1)$$

Z_i 为反离子的电荷数, Z_p 为聚离子每个离解基团的电荷数, b 为聚离子链上两个相邻的带电基团的

距离, i 为聚离子的离解度, ϵ 为介电常数。G.S.Manning^[7]认为 $|Z_i Z_p| \xi \geq 1$ 时

体系就不稳定,部分反离子必须“凝聚”到聚离子上中和一部分电荷,使 $|Z_i Z_p| \xi$ 值降低到1,才能使体系稳定,所以反离子“凝聚”时的临界值, $\xi_c = \frac{1}{|Z_i Z_p|}$. B点应对应于 ξ_c 值.对 PMMA7* 样, $Z_p = 1$, N_a^+ 的 $Z_i = 1$, 水解度为 77.6% 时,相应两离解基团间的距离为 3.23 Å (按单体链节为 2.51 Å 推算). 当 $\xi_c = 1$ 时,以甲醇 25°C 的 $\epsilon = 32.63$ 代入 $i = \frac{\xi_c e b k T}{e^2}$, 得 $i = 18.81\%$, 与图(8) B 点实验值 12.6% 相近. 由于理论推导(1)式时采用棒状分子模型,因此在高电荷密度下(1)式才能很好地应用. 现应用于甲醇溶液 (ϵ 值较低,易产生反离子凝聚),聚离子的电荷密度较低,有这一些偏差是可理解的. 图(3)的结果也说明了这一点. 随着 HPMMA 甲醇溶液中含水量增加, AB 段扩展到中和度较大的范围(见图 3 中过 B 点的虚线). 应用电荷参数式推算的 i , 换算成 NaOH 滴定剂的毫升数 i' , (见表 3), 此 i 值刚好落在图 3 各曲线的 B 点附近. 这进一步说明了应用电荷参数估计聚离子处于较低电荷密度下发生反离子凝聚还有一定意义.

表3 HPMMA3*在20°C电导滴定曲线AB段的计算

水解度	b (Å)	溶 剂		i	i' V _{NaOH} (毫升)
		V _{H₂O} %	介电常数*		
0.607	4.14	0	33.8	0.243	0.243 × 0.98 = 0.238
		6.6	37.4	0.269	0.269 × 0.98 = 0.263
		13.3	41.3	0.297	0.297 × 0.98 = 0.291
		20.0	45.0	0.324	0.324 × 0.98 = 0.317

4) 甲醇—水体系中电导滴定曲线出现 CD 段, 被认为是在一定条件下聚酸电导滴定的特征.

我们在上面提出 CD 段是不再“缔合”的自由反离子与聚离子共同对电导的贡献. 与醋酸被滴定至接近终点时, 曲线出现向上弯的一小段有所区别. 众所周知, 后者是因弱酸根离子水解引起电导增加所致. 若 CD 段也含有此因素, 则加入适量水后, 本应更有利于弱酸根水解, 但 CD 段反而随水量增加而趋于减少, 到一定加水量后便消失, 因此不应把 CD 段理解为由聚酸中的弱酸根水解所致. 实验表明 AB 段的扩展总是伴随着 CD 段的减少. 因为总的中和度 $\alpha = 1$, 当聚离子与反离子在更大的 α 范围才达到饱和“缔合”, 那么不再“缔合”的自由反离子对电导贡献的 α 范围就必然相应减少.

*从 I CT Vol. Vp100 查得 18°C 的重量百分数换算成体积百分数下的介电常数值.

參 考 文 獻

- [1] В. Л. Барабанов и т. д., *Ж. Аналі. Хімії*, 25(1970), 2010.
[2] R. Arnold and S. R. Caplain, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1951), 857.
[3] R. Arnold, *Red. Trev Chim Pays-Bas*, 69(1950), 192.
[4] *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10, 824
[5] Adelheid Roman et. al., *Markromol Chem.*, 113(1968), 171.
[6] H. P. Gregor et al., *J. Polymer Sci.*, 23(1957), 467.
[7] G. J. Manning, *J. Chem Phys.*, 51(1969), 924.

Studies on the Conductometric Titration of Polymer Containing Carboxyl Groups

Zhang Xuexin Li Zhuomei

Abstract

In the methanol solution of polymeric acid, the content of carboxyl groups has been analyzed by the conductometric titration. While the aqueous solution of sodium hydroxide was used as the titrant, the titration curve appeared to be quite different from that of simple weak acid (e. g. CH_3COOH), so that the end point could not be ascertained. In order to overcome this difficulty, we have found two different systems: 1) by adding suitable amount of water, 2) by adding suitable amount of simple salt (KCl) to the nonaqueous polyacid solution. The end point can then be determined from the conductometric titration curve in both systems very easily and accurately. The KCl-system method appears to be simpler. The Phenolphthalein-indicator end points in both systems are consistent with that of the conductometric titration method, but the reproducibility of the latter is better.

In comparison together with the result of the viscosity titration, an explanation of the anomaly of the conductometric titration curve with pure methanol as the solvent has been given.