

苯乙烯-马来酸酐共聚物中酸酐含量测定方法研究

杨振宇, 唐炳涛^{*}, 张淑芬, 贾 超

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要: 苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)分子结构中含有酸酐官能团, 易于化学改性得到新型功能高分子, 在生物以及化学方面均表现出优异特性, 而酸酐含量是影响其性能的重要因素, 因此必须准确分析共聚物中酸酐含量。本文首先对 SMA 水溶液进行 pH 值滴定, 确定了 SMA 在 pH 值突跃范围内以一元羧基/一元羧酸钠的形式存在, 利用微商法确定该范围内 pH 滴定终点, 建立了一种简便、快速确定酸酐含量的 pH 值滴定方法, 并经元素分析验证了该方法测定结果的准确性。

关键词: 苯乙烯-马来酸酐共聚物; 酸酐含量; 滴定

引言

苯乙烯(St)-马来酸酐(MA)共聚物(SMA)是一种在生物以及化学方面均表现出优异特性的新型两性高分子聚合物^[1], 被广泛应用于水处理剂、纳米技术^[2]、乳胶涂料、生物材料^[3]、医药^[4]、农药乳化剂、燃料电池^[5]等领域。

由于 SMA 分子中高活性的酸酐基团易与羟基^[6]、氨基^[7]反应, 从而形成系列新型功能衍生物, 酸酐含量是影响其性能的重要因素, 因此 SMA 中酸酐含量的快速、简便及准确测定就显得尤为重要。目前已有研究报道 SMA 分子中酸酐含量的测定方法主要包括元素分析法^[8]与酸碱反滴定两种方法^[9]。元素分析法具有快速、准确的特性, 但仪器设备昂贵, 测定成本高, 而酸碱反滴定法具有仪器简便、快速与测定成本低的优点, 是目前测定酸酐含量普遍采用的方法, 其中以酚酞为指示剂, 进行酸碱反滴定法确定 SMA 中酸酐含量^[10]的方法最为普遍。酸碱反滴定原理是利用过量的强碱(氢氧化钠或氢氧化钾)与 SMA 中的酸酐反应, 利用酸滴定反应体系中剩余强碱, 以指示剂颜色消失为滴定终点, 计算 SMA 中的酸酐含量。

但是我们以酸碱反滴定法分析 SMA 中酸酐含量与元素分析值比较发现, 反滴定酸酐含量与元素分析值偏差较大, 例如元素分析酸酐含量为 50% 的 SMA, 其反滴定分析酸酐含量仅为 30%。SMA 中酸酐结构类似于丁二酸酐, 而丁二酸被认为是二元弱酸, 具有 pH 值缓冲特性, 使用指示剂直接进行酸碱滴定存在终点不明确的现象, 因此导致元素分析和酸碱反滴定分析结果偏差大。

本文基于 SMA 的 pH 滴定曲线在 pH 值为 5~8 范围内出现明显突越这一现象, 结合微商法制作 pH 滴定 $\text{dpH}/\text{dV} \sim \text{V}$ 曲线, 提出利用一元羧基/一元羧酸钠的存在形式^[11]确定 SMA 中酸酐含量的新方法, 并利用元素分析法进行了验证。与已报道的方法相比, 本方法对设备要求低, 实验操作简便, 消除了目视滴定对滴定终点判断的误差, 具有快速、简便与准确特性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

甲苯: 分析纯, 天津市博迪化工有限公司; 环己酮: 分析纯, 天津市博迪化工有限公司。苯乙烯、马来

收稿: 2010-12-25; 修回: 2011-02-09;

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(20804007); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(200801411032); 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0711); 中央高校基本科研业务费专项资金(893381);

作者简介: 杨振宇(1986-), 男, 河北秦皇岛人, 硕士生, 主要研究方向: 能量转换与存储, E-mail: yzhy_8610@hotmail.com;

^{*}通讯联系人: E-mail: tangbt@dlut.edu.cn.

酸酐、过氧化苯甲酰均为分析纯,采用文献方法提纯^[12];苯乙烯-马来酸酐交替共聚物(SMA^a, a: 酸酐含量为 50wt%)采用文献报道方法制备^[12];苯乙烯-马来酸酐无规共聚物(SMA^b, b: 酸酐含量为 40wt%)与(SMA^c, c: 酸酐含量为 30wt%)采用文献方法制备^[13]。

酸度计: PHS-25 型, 上海伟业仪器厂; 元素分析仪: Vario EL II 型, 德国 elementar 公司; 凝胶渗透色谱仪: PL-GPC220 型, 美国 Polymer 公司。

1.2 聚苯乙烯-马来酸溶液的制备

将 4.16g 苯乙烯、3.92g 马来酸酐、0.056g 过氧化苯甲酰(BPO)溶于 80mL 甲苯中, 搅拌并通 N₂ 除氧 0.5h, 待溶液澄清后升温, 80℃下反应 2h, 出现白色不溶物, 过滤, 真空干燥 24h, 得到 7.8g 苯乙烯-马来酸酐交替共聚物(SMA^a), 利用凝胶渗透色谱(GPC), 测其数均分子量为 5200, 多分散系数为 1.4。

将 0.5g SMA^a 与适量蒸馏水混合, 加热回流 12h, 得无色澄清聚苯乙烯-马来酸(HSMA^a)溶液, 冷却后倒入容量瓶定容 100mL 待用。

1.3 聚苯乙烯-马来酸溶液的滴定分析

1.3.1 聚苯乙烯-马来酸溶液的 pH 值正滴定: 移液管移取上述 HSMA^a 溶液 30mL 于 100mL 烧杯中, 将烧杯置于磁力搅拌器上, 不断搅拌下, 滴加 0.1mol/L 的 NaOH 标准溶液测定 HSMA^a 溶液 pH 值。记录每滴加 0.1mL NaOH 标准溶液所对应的 pH 值。

1.3.2 聚苯乙烯-马来酸溶液的酸碱反滴定: 将 0.5g SMA^a、SMA^b、SMA^c 分别与 0.2g NaOH、适量蒸馏水混合, 加热回流 12h, 冷却后分别倒入 100mL 容量瓶定容待用。移液管分别移取三份标准液各 30mL 溶液于 100mL 烧杯中, 将烧杯置于磁力搅拌器上, 在不断搅拌下, 滴加 0.115mol/L 的 HCl 标准溶液测定溶液 pH 值。记录每滴加 0.1mL HCl 标准溶液所对应的 pH 值, 并建立方程计算 SMA 中酸酐含量, 计算式见公式:

$$B = 98.06(m_1 - 40c_1V_1)/40m_2 \quad (1)$$

式中: B ——SMA 中 MA 质量分数;

m_1 ——NaOH 质量, g;

m_2 ——SMA 质量, g;

c_1 ——HCl 溶液浓度, mol/L;

V_1 ——消耗 HCl 溶液体积, mL。

2 结果与讨论

以酸碱反滴定法分析 SMA 中酸酐含量需要把 SMA 中的酸酐水解成羧酸, 测定羧酸含量, 以此推导出酸酐含量。本文利用 HSMA^a 溶液定量分析, 确定了在 pH 值 5~8 范围内的主要存在形式, 将该存在形式与微商法结合, 提出了确定 SMA 中酸酐含量的新方法。为验证该新方法的可行性, 本文通过控制反应条件及物料配比, 制备了三份不同酸酐含量的 SMA。利用该方法对三份 SMA 中的酸酐含量进行测定后, 与元素分析结果进行了比较。

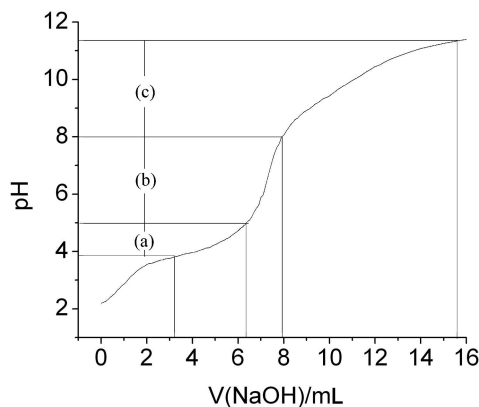
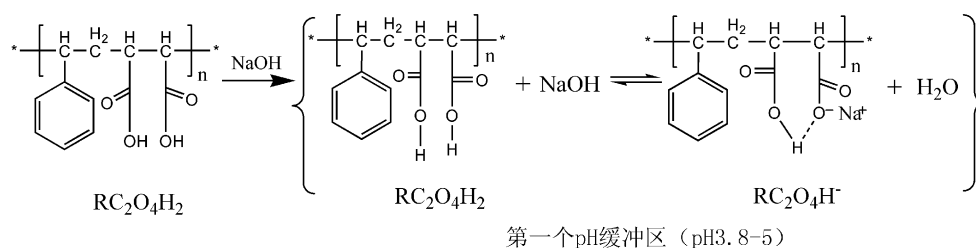
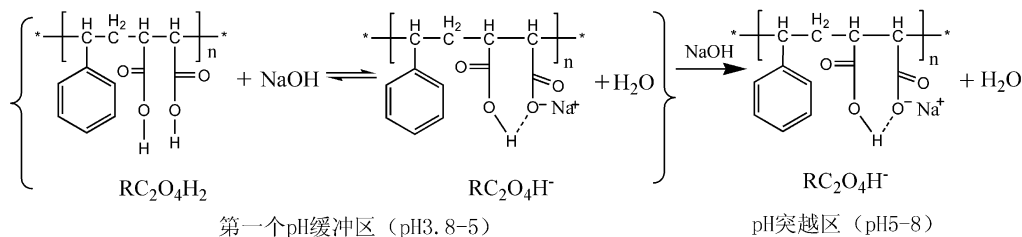
2.1 HSMA^a 在溶液中存在状态分析

2.1.1 HSMA^a 溶液 pH 值正滴定 通过元素分析已知 SMA^a 中酸酐含量为 50.9%(wt), 本文尝试对含 1.56mmol 羧基的 HSMA^a 溶液进行 pH 值正滴定, 其滴定曲线如图 1 所示。

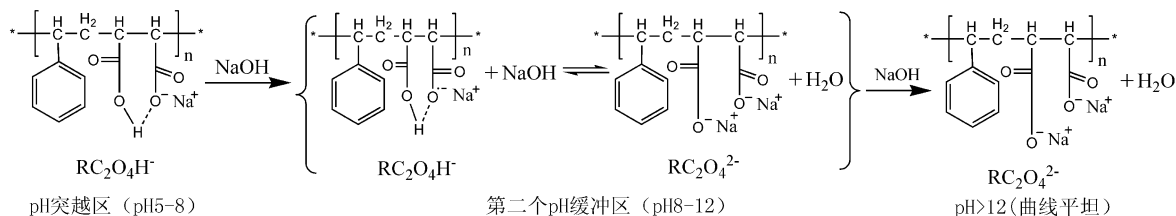
当 pH 值在 3.8~5 时(如图 1a 区)消耗 0.32~0.64mmol NaOH, 部分 RC₂O₄H₂ 转化为 RC₂O₄H⁻, 此时正滴定曲线随着 NaOH 加入量的增加出现缓慢上升, 说明该阶段建立了一个 RC₂O₄H₂/RC₂O₄H⁻ 缓冲区。过程如图 2 所示。

随着 NaOH 量的增加, 当溶液 pH 值在 5~8 范围内时(如图 1b 区)消耗 0.64~0.79mmol NaOH, 曲线出现明显突跃, 而当达到第一等当点时需要消耗 0.78mmol NaOH, 说明在该突跃区 HSMA^a 主要以 RC₂O₄H⁻ 形式存在于溶液中。过程如图 3 所示。

在第一等当点后, 随着 NaOH 量的增加, 消耗 NaOH 量大于 0.79mmol, RC₂O₄H⁻ 逐渐转变为

图 1 HSMA^a 溶液 pH 值正滴定曲线Figure 1 Potentiometric titration curve of HSMA^a图 2 pH=3.8~5 时 HSMA^a 的分子结构Figure 2 The molecular structure of HSMA^a when pH=3.8~5图 3 pH=5~8 时 HSMA^a 的分子结构Figure 3 The molecular structure of HSMA^a when pH=5~8

$\text{RC}_2\text{O}_4^{2-}$, 溶液 pH 值大于 8(如图 1c 区), 此时滴定曲线离开突跃区开始缓慢上升, 建立了 $\text{RC}_2\text{O}_4\text{H}^- / \text{RC}_2\text{O}_4^{2-}$ 第二缓冲区。过程如图 4 所示。

图 4 pH>8 时 HSMA^a 的分子结构Figure 4 The molecular structure of HSMA^a when pH>8

因此通过滴定过程中 HSMA^a 分子的结构变化, 可看出在 pH 值明显突越时, HSMA^a 以一元羧基/一元羧酸钠的形式存在。

2.2 SMA 中酸酐含量分析

由于低酸酐含量的 SMA 在水中溶解度低, 无法对其进行 pH 值正滴定分析, 因此本文分别对三份不同酸酐含量的 SMA (SMA^a、SMA^b、SMA^c) 进行了反滴定分析, 即分别将聚合物 SMA^a、SMA^b、SMA^c 在过量的碱条件下水解, 然后再使用标准盐酸溶液分别进行反滴定, 测定体系中剩余的碱, 利用减量法计算酸酐含量, 反滴定路径如图 5 所示。

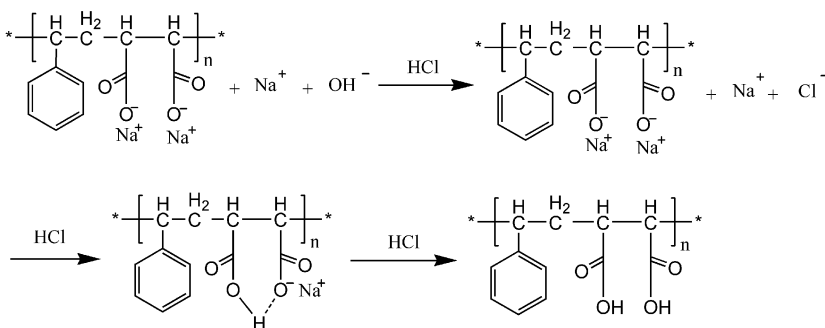


图 5 SMA 的反滴定

Figure 5 Typical potentiometric titration of SMA

SMA^a、SMA^b、SMA^c 的 pH 值反滴定曲线如图 6 所示, 即在滴定初期, 由于体系中存在过量的碱, 滴加的标准酸首先与过量的碱反应, pH 值开始下降, 并在 pH 值在 8~12 范围内下降缓慢, 这是由于滴加的酸与 SMA 的钠盐反应, 形成缓冲区所致(反应过程如图 4 所示)。但三条反滴定曲线均在 pH=5~8 时发生突跃, 分别对该范围反滴定数据做 dpH/dV~V 曲线(如图 7 所示), 依据 SMA^a、SMA^b、SMA^c 反滴定的 dpH/dV~V 曲线, 分别选取曲线极大值为滴定终点, 可得到 SMA^a、SMA^b、SMA^c 达到滴定终点时所消耗盐酸量分别为 6.3 mL、7.3 mL、8.9 mL, 根据计算公式(1)分别计算 SMA^a、SMA^b 和 SMA^c 中酸酐含量见表 1。

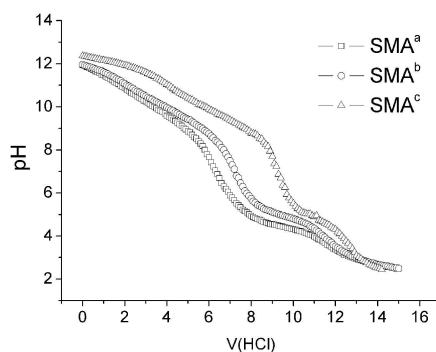


图 6 SMA^a、SMA^b、SMA^c 的 pH 值反滴定曲线

Figure 6 Typical potentiometric titration curves of SMA^a、SMA^b、SMA^c

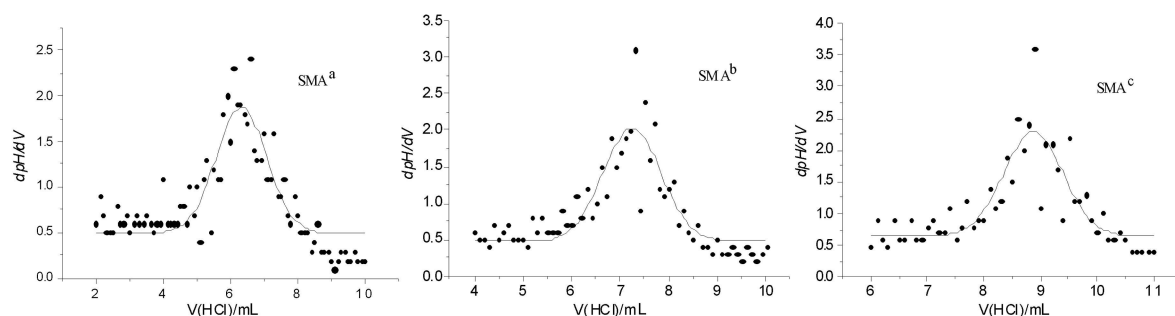


图 7 SMA^a、SMA^b、SMA^c 的 dpH/dV~V 曲线

Figure 7 dpH/dV~V curves of SMA^a、SMA^b、SMA^c

本文同时分别利用元素分析法、酚酞指示剂法与新方法进行了比较分析, 结果见表 1。

表 1 不同分析方法对比

Table 1 Results with different analysis methods

	投料质量比(St:MA)	酸酐含量%(wt)		
		新方法	元素分析法	酚酞指示剂法
SMA ^a	1:1	50.9	51.3	25.2
SMA ^b	3:2	43.4	41.2	26.5
SMA ^c	7:3	31.3	33.7	19.7

以酚酞为指示剂, 对 SMA 进行 pH 值反滴定, 根据酚酞变色点计算 SMA^a、SMA^b、SMA^c 中酸酐含量分别为 25.2% (wt)、26.5% (wt)、19.7% (wt), 与元素分析结果偏差较大, 这是由于 SMA 滴定曲线 (见图 6) 中 pH=5~8 部分为突跃范围, 而酚酞变色范围为 8.31~10.0, 并未落在滴定曲线的突跃范围之内, 因此, 以酚酞为指示剂的反滴定方法无法准确测定 SMA 中酸酐含量。

本文在论证了 SMA 在 pH 值滴定曲线突跃范围内主要以一元羧基/一元羧酸钠形式存在的基础上, 通过微商法制作 dpH/dV~V 曲线确定了 SMA 的 pH 值滴定终点, 利用 SMA 在 pH 值滴定终点时以一元羧基/一元羧酸钠的形式存在而建立公式, 通过该公式计算出 SMA 中酸酐含量。在 pH=5~8 范围内 pH 值滴定曲线突跃明显, 通过与 dpH/dV~V 曲线相结合, 可准确确定出 SMA 中的酸酐含量。该方法对仪器要求简单、测定快速, 与传统酚酞指示剂法进行比较准确性得到大大提高。

3 结 论

苯乙烯-马来酸酐共聚物可水解为二元弱酸, 若使用酚酞指示剂法测定其酸酐含量, 则会由于形成强碱弱酸盐而无法正确判断滴定终点, 造成测定结果偏小。本文通过采用 pH 值正滴定, 得到了苯乙烯-马来酸酐共聚物水溶液在 pH=5~8 时, SMA 以一元羧基/一元羧酸钠形式存在的结论。将 SMA 反滴定 dpH/dV~V 曲线与该结论相结合, 正确计算出了 SMA 中的酸酐含量, 同时利用元素分析法对所得 SMA 中酸酐含量进行分析, 验证了该方法的正确性。

参考文献:

- [1] 巴拉姆鲍伊姆著. 北京: 化学工业出版社, 1982: 278~280
- [1] Donati I, Gamini A, Vetere A, Campa C, Paoletti S. *Biomacromolecules*, 2002, 3(4): 805~812.
- [2] Djalali R, Li S Y, Schmidt M. *Macromolecules*, 2002, 35(11): 4282~4288.
- [3] Pal J, Singh H, Ghosh A K. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92(1): 102~108.
- [4] Qu T H, Wang A R, Yuan J F, Gao Q Y. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 336(2): 865~871.
- [5] Lin C W, Huang Y F, Kannan A M. *J Power Sources*, 2007, 164(2): 449~456.
- [6] Al-Sabagh A M, El-Din M R N, Morsi R E, Elsabee M Z. *J Petrol Sci Eng*, 2009, 65(3-4): 139~146.
- [7] Soer W J, Ming W H, Klumpeman B, Koning C, Benthem van R. *Polymer*, 2006, 47(22): 7621~7627.
- [8] Yang W W, Di Y Y, Kong Y X, Guo X Y, Tan Z C. *Thermochim Acta*, 2010 502(1-2): 14~19.
- [9] Totsche O, Fyson A, Kalin M, Steinberg C E. *Environ Sci Pollut R*, 2006, 13(4): 215~224.
- [10] 廖正福, 李达凡, 罗朝明. 弹性体, 2004, 14(6): 19~21.
- [11] Malardier Jugroot C, Ven de van T G M, Whitehead M A. *J Mol Struct-Theochem*, 2004, 679(3): 171~177.
- [12] 唐炳涛, 赵杰, 张淑芬. 精细化工, 2010, 27(3): 217~221.
- [13] 王久芬, 周海骏, 姜丽萍, 冷国平. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 60~63

Study on the Anhydride Content in Styrene-Maleic Anhydrid Copolymers

YANG Zhen-yu, TANG Bing-tao^{*}, ZHANG Shu-fen, JIA Chao

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Styrene-maleic anhydride copolymer is a synthetic copolymer with interesting features from both the chemical and the biological points of view. The proportion of maleic anhydride is an important factor that influences its function. The structure of styrene-maleic anhydride copolymer was determined to be monocarboxyl/monocarboxylic salt by potentiometric and conductometric titration. The titration end point was determined by derivative method. A simple and speed potentiometric titration method was established according to that. This method was proved precise by element analysis.

Key words: Styrene-maleic anhydride copolymer; Acid anhydride content; Titration