

电导滴定法研究阳离子乳胶粒的导电性能及其在棉织物上的吸附

贺东琴 房宽峻*

(青岛大学化学化工与环境学院 纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地 青岛 266071)

摘要 阳离子乳胶粒与棉纤维存在静电作用而发生吸附,研究其导电能力与吸附作用具有重要理论和应用价值。采用电导滴定法通过测定乳胶粒表面氯离子含量,研究了乳胶粒的导电能力,并探讨了乳胶粒在棉纤维表面的吸附模型。结果表明,阳离子乳胶粒的浓度(c_p)在 $0.05 \sim 0.3 \times 10^{-8}$ mol/L 范围内与电导率(Λ)呈良好的线性关系($\Lambda = 8.0913c_p + 1.8093, R^2 = 0.9986$);根据电解质理论计算得出阳离子乳胶粒中胶核的极限摩尔电导率在恒定温度(25 °C)下随着乳胶粒浓度的增加呈降低趋势;此外,阳离子乳胶粒在棉纤维表面的吸附符合 Langmuir 型吸附模型。

关键词 电导滴定,阳离子乳胶粒,摩尔电导率,吸附模型

中图分类号:O641; O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)05-0581-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30389

阳离子乳胶粒带有正电荷,对带有相反电荷的基质有较强的吸附作用力^[1],同时也可以中和材料表面的负电荷,消除静电斥力,改善材料表面性能,满足应用或后续加工过程中的要求。近年来,阳离子聚合物乳液在各个行业均有广泛的用途^[2-5]。大多数纤维在水相中带负电荷,阳离子乳液的正电性有利于它与纤维的结合,而这种结合正是靠吸附作用完成的。因此,研究阳离子乳胶粒在织物表面的吸附一直是很多学者密切关注的热点。此外,阳离子乳胶粒表面所带的电荷对于胶体溶液的稳定性起着至关重要的作用。DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论对胶体的稳定性进行了定量的处理,成功地解释了胶体的稳定性和外加电解质对胶体稳定性的影响,并且乳液中的带电胶粒可以在一定条件下形成带电胶体晶体^[6],主要是带电粒子周围双电层重叠而产生的静电排斥力,故乳胶粒的导电能力是一个重要的性能,它决定了胶粒间作用势的大小,进而决定了胶体晶体的结构和相变过程。因此,研究乳胶粒的导电性能具有重要意义。Rios等^[7]研究了高表面电荷密度聚合物的导电性,具体分析了聚离子与平衡离子之间的相互作用。Rasmusson等^[8]采用电泳法和电导率法对阴离子乳胶粒的电性能进行比较研究了阴离子乳胶粒表面电位和表面电荷密度之间的差异。Dunstan等^[9]研究了苯乙烯乳胶粒分散体系的迁移率和电导率,其测得的电导率增量是由乳胶粒粒子和电解质贡献的,并与体积分数是线性相关的。但是从乳胶粒表面的反离子研究乳胶粒导电性能的报道很少。

确定乳胶粒表面反离子(氯离子)浓度的方法有很多,包括分光光度法^[10]、离子选择电极法^[11]、比浊法^[12]、自动电位滴定法^[13]、莫尔法^[14]和电导滴定法等。电导滴定法是最方便快捷的方法,即将滴定与电导测定相结合,由于滴定过程中溶液的电导率发生变化,化学计量点会发生突跃,通过作图判断出滴定的终点^[15-16],并在滴定终点处计算出乳胶粒表面反离子的浓度。鉴于带正电的聚合物粒子在带负电的纤维表面的吸附主要是发生离子交换,因此,采用电导滴定法对阳离子乳胶粒在棉纤维表面吸附的定量计算也有着重要的应用^[17]。

本文采用电导滴定法通过测定阳离子乳胶粒表面的反离子(Cl^-)含量,结合电化学理论计算了阳

2013-08-01 收稿,2013-09-16 修回,2013-11-26 接受

国家自然科学基金(51173086);山东省自主创新成果转化重大专项资助(2012ZHZX1A0914);山东省自然科学基金(Y2008B62);生态纺织教育部重点实验室(东华大学)开放课题(ECO-ZD-2011-0011)

通讯联系人:房宽峻,教授; Tel:0532-85956039; E-mail:kuanjunfang@gmail.com; 研究方向:绿色纺织化学与染整新技术

离子乳胶粒中胶核的极限摩尔电导率;并探讨了阳离子乳胶粒在棉纤维表面的吸附模型。

1 实验部分

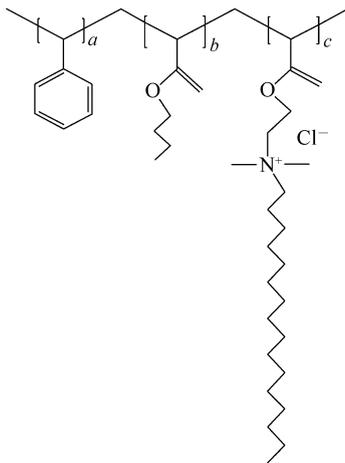
1.1 仪器和试剂

苯乙烯(St):分析纯(天津广成化学试剂有限公司);丙烯酸丁酯(BA):分析纯(天津大茂化学试剂厂);偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA):工业级,纯度>98%(青岛柯信新材料科技有限公司);乳化剂甲基丙烯酰氧乙基十六烷基二甲基氯化铵(DMHB):纯度>98%,实验室自制; N_2 气:纯度99.9%(青岛信和源气体有限公司);硝酸银,分析纯(上海化学试剂总厂);重蒸水,实验室自制,25℃时电导率约为 1.1×10^{-6} S/cm;纯棉织物,规格:C200×220(华纺股份)。

采用德国 IKA 欧洲之星 EURO-ST DS35 型数显型搅拌器进行乳液合成;采用中国上海昌吉地质仪器有限公司 76-1 玻璃恒温水浴进行合成保温;采用英国 Malvern 公司 Nano-ZS90 型纳米粒度仪测试乳胶粒粒径;采用梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司 FE30 型实验室电导率仪测定乳液电导率;采用深圳市沙头角国华仪器厂 79-1 磁力搅拌器将电导滴定液混合均匀;采用宁波市镇海三爱仪器厂 50 μ L 微量进样器加入滴定液。

1.2 实验方法

1.2.1 阳离子乳胶粒的制备 在带有搅拌装置、冷凝管、 N_2 气通入装置和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入去离子水 80 mL 通入 N_2 气 15 min;加入 2.75 mmol 乳化剂 DMHB,搅拌 5 min,使乳化剂在水中分布均匀;再分别加入质量比为 19:1 的 St 和 BA 混合单体(St 0.182 mol, BA 0.0078 mol),常温下乳化 30 min;加入 0.1 g 引发剂 AIBA,反应温度由室温升至(80±1)℃;保温反应 3 h,自然降温至 40~50℃出料。制备的阳离子乳胶粒(P_{SDB})的结构式如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Structures of cationic latex P_{SDB}

1.2.2 乳液性能测试 1) 固含量的测定^[18]:用胶头滴管取 1~2 g 乳液置于已称重的称量瓶中,滴入 1% 的对苯二酚水溶液 2 滴,于烘箱中 80℃ 下烘干至恒重,计算固含量 η 。

2) 粒径^[19]:取一定量的乳液,用去离子水稀释 1000 倍,用纳米粒度分析仪对乳液的粒径及粒径分布进行测试。

3) 乳胶粒密度测定^[1]:在室温下,密度瓶的体积为 V ,称量密度瓶为 m_1 ,加满去离子水后称重为 m_2 ,将水倒出,擦干,加满乳液后称重为 m_3 ,计算乳胶粒的密度 ρ 。

$$\rho = \frac{(m_3 - m_1)\eta(m_2 - m_1)}{V(m_2 - m_1) - V(m_3 - m_1)(1 - \eta)} \quad (1)$$

4) 表面电荷密度^[20]:取一定量的稀乳液,滴入几滴亚甲基蓝指示剂,用已标定的聚乙烯硫酸钾(PVSK)试剂滴定样品溶液直至溶液颜色由蓝色变为红紫色,并持续 30 s 不变色。通过滴定体积计算乳胶粒的表面电荷密度 ζ 。

$$\zeta = \frac{400\rho'Vr\rho}{3m\eta} \quad (2)$$

式中, ρ' 为PVSK的浓度, V 为消耗PVSK的体积, r 为乳胶粒的半径, ρ 为乳胶粒密度, m 为乳液质量, η 为乳液含固量。

1.2.3 乳液电导率的测定 在常温常压条件下,利用电导率仪测量不同浓度乳液的电导率。其中电导率仪温度自动补偿到25℃。测量时,溶液体积需浸没整个电极,插入电极之后静置1~2 min,待读数稳定后记录数据,多次测定求平均值并找出电导率与乳液浓度的关系曲线。

1.2.4 电导滴定法测定乳液中氯离子含量 制备过程中含氯的原料主要有:乳化剂(DMHB)和引发剂(AIBA)2种,并假定在合成前后无氯离子损耗。在待测定乳液中选用AgNO₃标准溶液滴定,生成AgCl沉淀,反应式为:AgNO₃ + Cl⁻ = AgCl↓ + NO₃⁻;由此可以得出溶液电导率在电导滴定开始时和滴定终点时的差别,主要是源于Cl⁻和NO₃⁻迁移率的差别^[21]。

电导滴定法测定乳液中氯离子含量时,首先配制一系列浓度的稀乳液;根据选取的乳液浓度范围,准确配置5.875×10⁻³ mol/L AgNO₃溶液;使用50 μL的微量进样器逐次向稀乳液中加入AgNO₃标准溶液,用磁力搅拌器25℃恒温搅拌2 min,记录平衡后溶液的电导率值;最后将电导率数值对加入标准液的体积作图,得出滴定曲线的化学计量点附近存在一个拐点,即滴定终点,由终点处消耗的AgNO₃标准溶液的体积 V ,计算出不同浓度乳液中所含Cl⁻的浓度^[22];并多次实验求平均值;同时,另取一锥形瓶盛重蒸水做空白实验,并记录消耗AgNO₃标准溶液的体积 V_1 。

1.2.5 计算胶核的极限摩尔电导率 由于P_{SBD}是阳离子型聚合物,相对分子质量大,将其可看成聚电解质,在水中主要电离出Cl⁻及胶核P^{*n*+}两种离子。聚电解质P_{SBD}在水溶液中电离:



根据式(3),可以得到:

$$\Lambda_{PCl_n}^\infty = \Lambda_{P^{n+}}^\infty + n\Lambda_{Cl^-}^\infty \quad (4)$$

式(4)中的 n 为单个乳胶粒表面吸附的氯离子个数,可表示为式(5)。

$$n = \frac{n_{Cl^-}}{n_{P^{n+}}} \quad (5)$$

在极稀的乳液中,假定乳液导电主要依靠胶体粒子(P^{*n*+})、Cl⁻以及溶剂(水)三部分^[23]。故乳液的电导率可表示为式(6)。

$$\Lambda = \Lambda_0 + \Lambda_{P^{n+}}^\infty \times c_{P^{n+}} + \Lambda_{Cl^-}^\infty \times c_{Cl^-} \quad (6)$$

式中, $c_{P^{n+}}$ 与 c_p 等值,即乳胶粒浓度, Λ_0 为重蒸水的电导率(25℃,1.1×10⁻⁴ S·m²/mol), $\Lambda_{Cl^-}^\infty$ 为氯离子的极限摩尔电导率(25℃,7.63×10⁻³ S·m²/mol);上述的量均已知,只需通过电导滴定法求出式中的 c_{Cl^-} ,即可求得胶核的极限摩尔电导率 $\Lambda_{P^{n+}}^\infty$ 。

1.2.6 棉织物的预处理 将棉织物裁剪成1 cm×1 cm的小方块,按体积比250:1,60℃下煮30 min,取出反复清洗3次;最后,在25℃下浸泡(每24 h换水一次)至电导率不再发生变化,取出在100℃下烘干2 h后密封保存。

1.2.7 阳离子乳胶粒在棉织物表面的吸附 准确配置不同浓度的P_{SBD}阳离子乳胶粒,按体积比为250:1,放入已恒温到30℃的恒温振荡水浴中,投入预处理好棉织物,盖紧盖子,密闭后,恒温振荡120 min;取出布块,在75℃条件下烘干;取一定体积的残液采用电导滴定法测定吸附后氯离子浓度,并与吸附前乳液中氯离子浓度比较,进而求出吸附量。

2 结果与讨论

2.1 乳液的性能

合成的阳离子乳胶粒P_{SBD}的固含量(η)、表面电荷密度(ζ)、密度(ρ)、粒径(d_n)、粒度分布(PDI)见表1。

表 1 阳离子乳胶粒 P_{SBD} 性能
Table 1 Properties of cationic latex P_{SBD}

Cationic latex	$\eta/\%$	$10^4 \zeta/(\text{C} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	d_n/nm	PDI
P_{SBD}	19.86	1.14	1.094	64.1	0.16

由表 1 可以得出合成的阳离子乳胶粒粒径小,比较均一,并具有良好的分散性。此外,表面电荷密度高,说明阳离子乳胶粒具有强的正电性。

2.2 乳液浓度与电导率之间的关系

在 25 °C 条件下,测定的乳液电导率与浓度之间的关系如图 1 所示。

由图 1 可以得出,稀乳液浓度在 $0.05 \sim 0.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 范围内,随着 P_{SBD} 乳液浓度的增加,溶液的电导率也相应增加,并且与电导率具有良好的线性关系,由最小二乘法得出 $R^2 = 0.9986$, 直线方程为: $A = 8.0913c_p + 1.8093$ 。说明乳液浓度在这个范围内离子和粒子之间相互受到的影响很小。因为当乳胶粒浓度增加时,粒子之间的相互作用力逐渐增强,同时,乳液的粘度增大,导致带电粒子在电场中的运动减慢,对电导率的贡献减小^[24]。当乳液浓度极低时,乳液的电导率会受溶剂的影响比较大,因此采用电导率法必须在合适的浓度范围内。

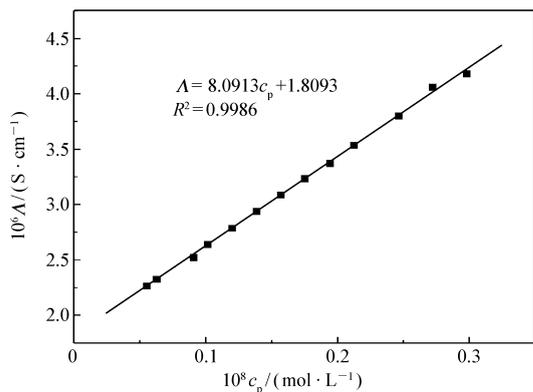


图 1 乳液电导率随乳液浓度的变化曲线

Fig.1 Plots of the conductivity as a function of the concentration of cationic latex P_{SBD} (25 °C)

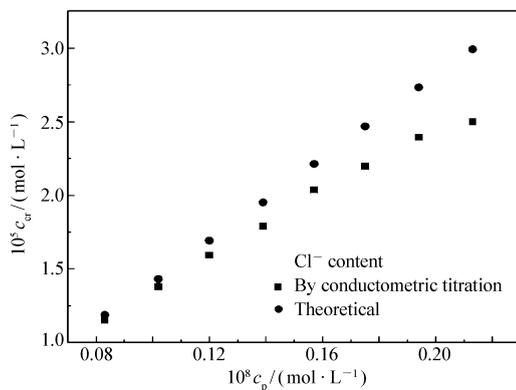


图 2 乳液浓度与 Cl^- 离子含量的关系曲线

Fig.2 Plots of the chloride ion concentration as a function of the concentration of cationic emulsion concentration of AgNO_3 solution is constant $5.875 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, temperature: 25 °C

2.3 不同浓度 P_{SBD} 乳液中氯离子的含量

将 8 组不同浓度 P_{SBD} 乳液中氯离子量与理论氯离子量进行比较,其结果见图 2 所示。为减少实验误差,进行了多次滴定求得平均值。

由图 2 可知,电导滴定法测定的氯离子量全都略低于理论氯离子量,表明电导滴定法所测定的氯离子不是乳胶粒表面全部的氯离子,而是乳胶粒表面扩散层及游离的氯离子。

此外,通过线性拟合实验测定的 Cl^- 离子含量与乳液浓度之间关系,得出的线性方程为:

$$c_{\text{Cl}^-} = 13.266c_p + 0.4371 \quad (7)$$

得到的方差 R^2 为 0.9973,说明乳液浓度与其中含有的氯离子浓度之间呈现良好的线性关系,并通过测定氯离子浓度是可以测定乳胶粒的吸附能力的大小,因为在吸附过程中发生了离子交换,与 Chen 等^[17] 研究结论一致。

2.4 胶核的极限摩尔电导率

根据式(6)计算出的不同浓度乳胶粒中胶核的极限摩尔电导率见表 2。

表2 胶核的极限摩尔电导率

Table 2 Latex particle's limiting molar conductivity

Sample	$10^8 c_{pn+}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$10^5 c_{Cl-}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$10^6 k/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$A_{pn+}^\infty/(\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$
1	0.083	1.170	2.489	131.0
2	0.102	1.379	2.639	121.9
3	0.120	1.594	2.788	115.6
4	0.139	1.681	2.937	110.9
5	0.157	2.037	3.087	107.4
6	0.175	2.197	3.233	104.6
7	0.194	2.394	3.385	102.3
8	0.213	2.501	3.534	100.4

计算结果表明,阳离子乳胶粒中粒子的极限摩尔电导率随着乳液浓度的增加而降低。主要原因是在制备原料中包含带有正电荷的引发剂和乳化剂,并且该乳化剂属于可聚合类型可以参与聚合反应,带来了较多的正电荷。因此,在水溶液中具有双电层结构,由于胶核本身带正电,在其周围具有相同电荷量的平衡离子(氯离子),分别分布在紧密层和扩散层。在不同乳液浓度时自身所带的电荷量不同,平衡离子也会相应发生变化。低浓度时,乳胶粒粒子和氯离子迁移速率较大,彼此之间作用力很小^[25]。同时为电导率做贡献的离子和粒子较少,正如图1、图2所示;然而,随着乳液浓度增加,产生导电的离子和粒子较多,乳胶粒与乳胶粒相互之间,反离子与反离子之间的作用力增强,扩散层变薄,紧密层变厚,胶核本身呈现出的正电性变弱。因此出现了粒子的极限摩尔电导率随乳液浓度增加而降低,即胶核导电能力降低。

不同浓度乳胶粒表面的双电层比例是否发生变化可根据式(5)中的 n 值是否发生变化来判断,其结果如图3所示。表明 n 值随乳液浓度的增加先急剧降低,但降低的幅度逐渐减缓,主要是因为当浓度较高时,乳液中导电的离子和粒子的数目多,导电的粒子与粒子间、离子与离子间的相互作用增强,使得体积较大的乳胶粒在溶液中运动时受到的阻碍更大,体系粘度增加,即离子的迁移速度减慢^[26]。当乳胶粒浓度很低时,乳液中各个粒子之间相互作用力较弱,扩散层较厚,胶核的正电性较强,显示出的导电性较强,与表2中的计算结果一致。

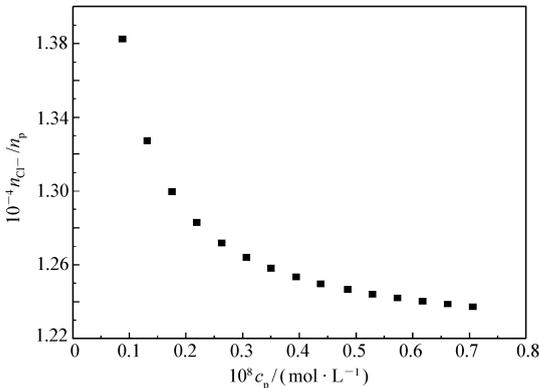


图3 乳胶粒浓度与单个乳胶粒表面氯离子数的关系曲线

Fig.3 Plots of the number of chloride ions per latex particles as a function of the concentration of cationic latex

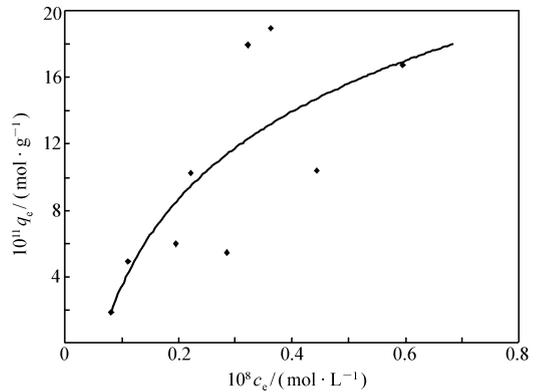


图4 P_{SBD}的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of cationic latex P_{SBD}
Temperature:25 °C, time:120 min

2.5 阳离子乳胶粒在棉纤维表面的吸附模型

阳离子乳胶粒带正电与带有负电的棉纤维具有一定的静电作用力而吸附并固着其表面,在吸附过程发生了离子交换,根据吸附前后释放反离子(Cl⁻)的量,并结合式(7)计算得出的 P_{SBD} 乳胶粒在棉纤维表面的吸附等温线如图4所示。

粒子在纤维表面的吸附一般分为2种吸附模型,分别为Langmuir型吸附和Freundlich型吸附^[27]。其中,Langmuir型吸附表达式为:

$$q_e = q_m c_e / (K_d + c_e)$$

式中, q_m 为饱和吸附容量, K_d 为吸附平衡的解离常数, q_e 为吸附平衡时织物上的吸附量, c_e 为吸附平衡时乳液浓度。以 $1/q_e$ 对 $1/c_e$ 作曲线如图5A所示。

Freundlich型吸附表达式为: $q_e = pc_e^q$;式中, p 为平衡吸附系数, q 为Freundlich经验常数。以 $\lg c_e$ 对 $\lg q_e$ 作曲线如图5B所示。

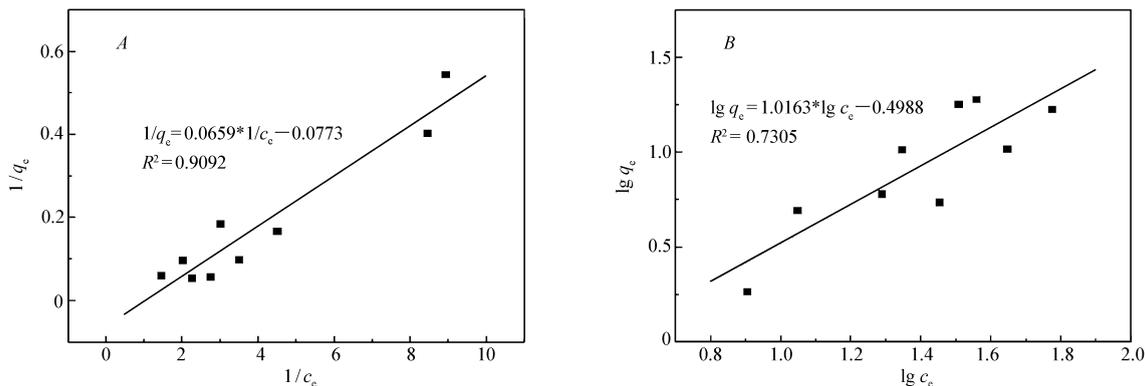


图5 Langmuir型(A)和Freundlich型(B)吸附曲线的拟合

Fig. 5 Fittings of Langmuir(A) and Freundlich(B) adsorption isotherm for cation latex on cotton textile at 25 °C

由图5A和5B曲线可知,图5A的方差 R^2 更接近于1, $1/q_e$ 与 $1/c_e$ 的线性关系比 $\lg c_e$ 和 $\lg q_e$ 的线性关系较好,所以阳离子乳胶粒在棉纤维表面的吸附模型符合Langmuir型吸附。

3 结论

阳离子乳胶粒浓度在 $0.05 \sim 0.3 \times 10^{-8}$ mol/L范围内,乳胶粒的浓度与电导率呈良好线性关系;在此浓度范围内,电导滴定法测定的不同浓度乳胶粒中的氯含量低于理论氯含量;在25 °C下,通过计算得出的乳胶粒粒子的极限摩尔电导率随乳液浓度的增加而降低;同时,测得的乳液中氯离子的含量与乳胶粒浓度也具有良好的线性关系,阳离子乳胶粒在棉织物表面的吸附符合Langmuir型吸附。

参 考 文 献

- [1] WANG Fei, FANG Kuanjun. Influence of Emulsifiers on Cationic Emulsion Polymerization and Colloidal Features[J]. *J Funct Polym*, 2012, **25**(4):404-438 (in Chinese).
王飞,房宽峻. 乳化剂对阳离子乳胶粒性能的影响[J]. *功能高分子学报*, 2012, **25**(4):404-438.
- [2] Ramos J, Forcada J. Which are the Mechanisms Governing in Cationic Emulsion Polymerization[J]. *Eur Polym J*, 2007, **43**(11):4647-4661.
- [3] Jin L Q, Liu Z L, Xu Q H, et al. Preparation of Soap-free Cationic Emulsion Using Polymerizable Surfactant[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, **99**(3):1111-1116.
- [4] Chen G Q, Lu B, Huang X L. Preparation and Properties of Waterproofing Cationic Polymer Emulsion for Paper Products[J]. *J Wuhan Univ (Nat Sci Edn)*, 2002, **48**(4):49-452.
- [5] Luminita Ghimici, Marieta Nichifor. Electrical Conductivity of some Cationic Polysaccharides. I Effects of Polyelectrolyte Concentration, Charge Density, Substituent at the Ionic Group, and Solvent Polarity [J]. *J Polym Sci Part B*, 2005, **43**(24):3584-3590.
- [6] Okubo T. Colloidal Crystallization As Compared with Polymer Crystallization[J]. *Polym J*, 2008, **40**(9):882-890.
- [7] Hernan E Rios, Raul G. Polyelectrolyte solutions: Electrical Conductivity and Counterion Condensation[J]. *Polym Int*, 1993, **31**(2):213-217.
- [8] Rasmuson M, Wall S. Surface Electrical Properties of Polystyrene Latex Electrophoresis and Static Conductivity[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1999, **209**(2):312-326.

- [9] Dunstan D E, White L E. The Mobility and Conductivity of Dilute Polystyrene Latex Dispersions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1992, **152**(2):298-307.
- [10] LI Yongsheng, DONG Yiling, LV Shuqing. Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Chloride in Boiler Water by Flowing Injection Method[J]. *East China Electric Power*, 2003, **31**(7):70-74 (in Chinese).
李永生,董宜玲,吕淑清. 炉水中微量氯离子的流动注射分光光度测定法[J]. 华东电力, 2003, **31**(7):70-74.
- [11] Lexa J, Stulik K. Discontinuous-flow Determination of Chloride in Large-volume Wall-jet Cell using Anion-Selective Electrode based on a Silver Chloride Film Chemically Deposited on a Silver iodide Support[J]. *Talanta*, 1994, **41**(2):301-307.
- [12] SHENG Liangquan, NI Jun, WU Shouguo. Ion-Selective Electrode-Flow Injection Analysis for Simultaneous Determination of Potassium and Chlorine[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2001, **29**(7):862-862 (in Chinese).
盛良全,倪军,吴守国. 离子选择电极流动注射分析同时测定钾和氯[J]. 分析化学, 2001, **29**(7):862-862.
- [13] WANG Zhaoxi, WANG Jinwu. Determination Chloride Water by Rfie-Turbidimetry[J]. *J Nanchang Univ (Nat Sci)*, 2003, **27**(3):248-251 (in Chinese).
王兆喜,王敬武. 反向流动注射比浊法测定水中氯离子[J]. 南昌大学学报(理科版), 2003, **27**(3):248-251.
- [14] TONG Qi, GAO Lihua. The Comparison Between Mohr Method and Automatic Potentiometry in Determining Chloride Ion Content in Water[J]. *Ind Water Treat*, 2008, **28**(11):69-71 (in Chinese).
佟琦,高丽华. 莫尔法与自动电位滴定法测定水中氯离子含量的比较[J]. 工业水处理, 2008, **28**(11):69-71.
- [15] Gong Y K, Nakashima K. Characterization of Polystyrene Latex Surfaces by Conductometric Titration, Rhodamine 6G Adsorption, and Electrophoresis Measurements[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(22):8546-8548.
- [16] Zwetsloot J P H, Leyte J C. The Determination of the Adsorption of an Ionic Surfactant on Latex from Conductivity Measurements[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1995, **175**(1):1-5.
- [17] Chen S L, Wang S F, Lucian A, et al. New Insights into the Fundamental Nature of Lignocellulosic Fiber Surface Charge [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **275**(2):392-397.
- [18] ZHAO Yan, ZHAO Zhenhe, YAN Zhan. Synthesis and Application of Acrylic Copolymer Emulsion Polymerization[J]. *Text Auxil*, 2011, **28**(4):49-52 (in Chinese).
赵妍,赵振河,闰展,等. 纯丙乳液聚合及应用研究[J]. 印染助剂, 2011, **28**(4):49-52.
- [19] Ramos J, Forcada J. Semicontinuous Seeded Cationic Emulsion Polymerization of Styrene; the Effects of the Concentration and Type of Cationic Surfactant[J]. *J Polym Sci Part A*, 2003, **41**(15):2322-2334.
- [20] Hierrezuelo J, Vaccaro A, Borkovec M. Stability of Negatively Charged Latex Particles in the Presence of a Strong Cationic Polyelectrolyte at Elevated Ionic Strengths[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, **347**(2):202-208.
- [21] XU Fengguang. Rapid Determination of Chloric Ion in Fresh Concrete by Conductance Titration[J]. *Concrete*, 2002, **4**:46-48 (in Chinese).
徐风广. 电导滴定法快速测定新拌混凝土中氯的含量[J]. 混凝土, 2002, **4**:46-48.
- [22] LIU Shunzhen, ZHANG Lixia. Measurement of Chloride Ion Content in Water by Conductometric Titration[J]. *J Guilin Univ Technol*, 2011, **31**(4):586-590 (in Chinese).
刘顺珍,张丽霞. 沉淀电导滴定法测定水中氯离子含量[J]. 桂林理工大学学报, 2011, **31**(4):586-590.
- [23] LIU Daiming, FANG Kuanjun, CAI Yuqing. Interaction Between Cetyltrimethyl Ammonium Chloride and C. I. Direct Blue 199[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30**(9):1054-1059 (in Chinese).
刘代明,房宽峻,蔡玉青. 十六烷基三甲基氯化铵与直接蓝 199 的相互作用[J]. 应用化学, 2013, **30**(9):1054-1059.
- [24] ZHOU Hongwei, MI Li, LIU Lixia. Experimental Measurements of the Surface Effective Charge of Colloidal Particles[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2013, **29**(6):1260-1265 (in Chinese).
周宏伟,米利,刘丽霞,等. 胶体粒子表面有效电荷的实验测量[J]. 物理化学学报, 2013, **29**(6):1260-1265.
- [25] LI Zhi. Modified Relational Model of Molar Conductivity and Concentration[J]. *Chinese J Spectrosc Lab*, 2005, **22**(2): (in Chinese).
栗智. 摩尔电导率与浓度关系模型的探讨[J]. 光谱实验室, 2005, **22**(2):.
- [26] ZENG Xiangqi. Research into Magnetization in the Solid Auto Liquid by Electric Conduction Testing Method[J]. *J Xinyu College*, 2008, **13**(3): (in Chinese).
曾祥琦. 电导法研究固体自溶液中的吸附[J]. 新余高专学报, 2008, **13**(3):.
- [27] Ripoll L, Bordes C, Marote P. Polymer Particle Adsorption at Textile/Liquid Interfaces; a Simple Approach for a New Functionalization Route[J]. *Polym Int*, 2012, **61**(7):1127-1135.

Studies on the Conductivity of Cationic Latexes and Its Adsorption on Cotton Fabrics by Conductometric Titration

HE Dongqin, FANG Kuanjun*

(*Laboratory of Fiber Materials and Modern Textiles, The Growing Base for State Key Laboratory, College of Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China*)

Abstract The electrostatic interaction, and adsorption of cationic latex on the surface of cotton fibers have been extensively studied because of their practical and theoretical importance. In this paper, conductometric titration was used to determine the chloride ion content at the surface of cationic latex and to analyze the conductivity of cationic latex. Moreover, the adsorption isotherm of cationic latex on cotton fabrics was explored deeply. Within the range of $0.05 \sim 0.3 \times 10^{-8}$ mol/L, a good linear relationship between the concentration (c_p) of latex and the conductivity (Λ) was obtained ($\Lambda = 8.0913c_p + 1.8093$, $R^2 = 0.9986$). The limiting molar conductivity of cationic colloidal nucleus, calculated according to the electrolyte theory, was not a constant at 25 °C. The limiting molar conductivity decreased with the increase of the latex's concentration. Finally, the adsorption isotherm of cationic latex on cotton fabrics was fitted to the Langmuir adsorption isotherm model.

Keywords conductometric titration, cationic latex particles, molar conductivity, adsorption isotherm model

Received 2013-08-01; Revised 2013-09-16; Accepted 2013-11-26

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51173086; Industrialization Projects of Major Independent Innovation Achievements of Shandong Province (No. 2012ZHZX1A0914); Natural Science Foundation of Shandong Province (No. Y2008B62); Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education (Donghua University), Open Funding Project (No. ECO-ZD-2011-0011)

Corresponding author: FANG Kuanjun, professor; Tel: 0532-85956039; E-mail: kuanjunfang@gmail.com; Research interests: green textile chemistry and new technology in dyeing and finishing