

·快 报·

聚电解质溶液浓度区域的划分*

蔡佳利^{1b} 薄淑琴² 程谔时^{1a,3**}

(^{1a}南京大学化学化工学院 ^{1b}南京大学生命科学学院 南京 210093)

(²中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(³华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510641)

关键词 电离度, 聚电解质, 浓度区域

按照 De Gennes^[1] 提出的标度概念, 柔性高分子溶液可以划分为稀溶液, 亚浓溶液和浓溶液 3 个区域, 它们之间分别以接触浓度 c^* 和交叠浓度 c^{**} 为分界线. 钱人元等^[2] 根据聚苯乙烯溶液激光荧光强度浓度依赖性的实验结果, 提出稀溶液区还应细分为极稀溶液和稀溶液两个区域, 它的分界浓度称为动态接触浓度 c_d . 中性高分子溶液存在这一分界浓度, 已经得到体积排除色谱^[3]、高分子溶液的物理凝胶化^[4]、以及动态光散射^[5] 等研究结果的证实. 本文作者之一(程)从中性高分子在溶液中由于范德华分子间吸引力的存在容易自缔合而形成团簇的概念出发, 导出了溶液粘度与 c_d 之间的理论关系^[6,7]. 聚电解质由于在溶液中可以离解为聚离子和对离子的特性, 关于它的溶液浓度区域的划分问题, 已经引发了一些理论的^[8-11] 和许多实验的研究, 其中包括光散射^[12-14]、小角 X 射线散射^[15]、小角中子散射^[16]、准弹性中子散射^[17]、溶液电导^[18] 和溶液粘度^[19] 等. 这些研究中的绝大多数, 仍然将溶液划分为稀溶液, 亚浓溶液和浓溶液 3 个区域. 只有 Sedlak 和 Amis^[12] 根据 Krause 等^[13] 的实验结果, 即当浓度很稀时, 散射强度角分布与浓度无关的事实, 推断聚电解质溶液还应存在一个极稀浓度区.

鉴于聚电解质的根本特性是它能离解, 本工作作用测量聚电解质溶液在一个很宽浓度范围里(从 10^{-6} 到 2 mol/L, 覆盖了 7 个数量级)离解度的浓度依赖性方法, 来考察中性高分子溶液浓度区域的划分原则对聚电解质溶液是否适用. 实验所用的聚电解质试样有两个. 一个是在实验室自行

制备并经仔细纯化的聚丙烯酸(标记为 PAA2), 它在 2 mol/L NaOH 溶液中的特性粘数为 $[\eta] = 31.1$ mL/g, DP = 322. 另一个是从该聚丙烯酸试样用定量中和的方法得到的纯聚丙烯酸钠(标记为 NaPAA2). 这两个试样的水溶液都用称量的方法逐个配制, 其摩尔浓度由 $c_m = 1000 c / M_0$ mol/L 计算, c 为质量体积浓度, M_0 为结构单元的分子量. 然后使用一台 Model-DF808 数字 pH 计, 在 $(25 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 的温度下, 逐个浓度地测量纯聚丙烯酸和聚丙烯酸钠水溶液的 pH 值. 为了考核实验结果的复现性, 配制了一组不同浓度的溶液测量了它们的 pH 值后, 又再配制了另一组溶液作了重复测量. 实验所得结果用 pH 对 $\lg c_m$ 作图, 表示在图 1 和图 2 上. 两组实验的测量结果都落在同一根平滑的曲线上, 可见实验有良好的复现性.

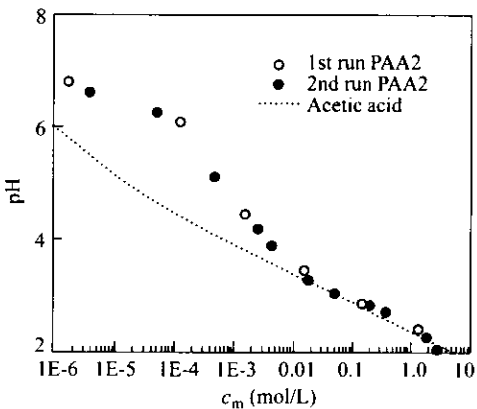


Fig. 1 The concentration dependence of the pH value of aqueous solutions of polyacrylic acid covering a wide concentration range

图 1 是聚丙烯酸水溶液的 pH 值与浓度的关

* 2004-05-21 收稿, 2004-06-14 修稿; 国家教育部博士点基金(基金号 20030284003)资助项目和高分子物理与化学国家重点实验室基金资助项目; ** 通讯联系人

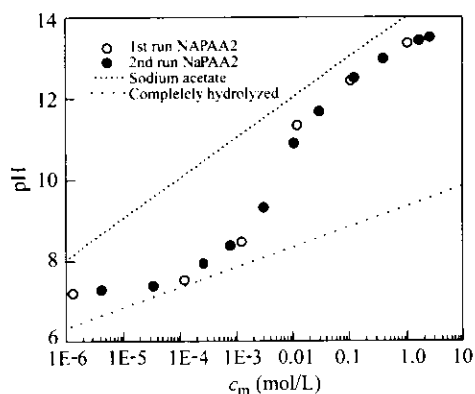


Fig. 2 The concentration dependence of the pH value of aqueous solutions of sodium polyacrylate covering a wide concentration range

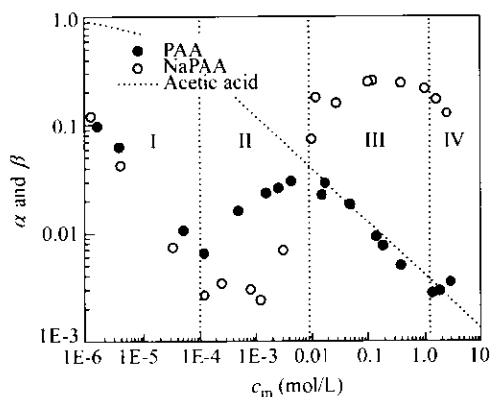


Fig. 3 The concentration dependence of the degree of ionization of polyacrylic acid and sodium polyacrylate

系图.聚丙烯酸是一种弱酸,文献中常用醋酸的离解常数看作是聚丙烯酸的本征离解常数,即单体结构单元的离解常数.用醋酸的离解常数($pK_a = 4.76$)计算得到的 pH 值与浓度的关系也用虚线画在图 1 上.可以看到,只有在一段浓度范围内,即 $0.02 < c_m < 2 \text{ mol/L}$ 时,聚丙烯酸水溶液的 pH 值才与醋酸的 pH 值相当.而当聚丙烯酸的浓度小于 0.02 mol/L 时, pH 值高于醋酸,反之当其浓度高于 2 mol/L 时,它的 pH 值又小于醋酸.显然,这必然是聚丙烯酸的结构单元间有化学键相互连接而产生的后果.

图 2 是聚丙烯酸钠水溶液的 pH 值与浓度的关系图.聚丙烯酸钠是弱酸与强碱反应而生成的盐,它在水溶液里要水解,使溶液呈碱性, $pH > 7$. 实验测量的结果符合这一定性推断,溶液的 pH

值确随聚丙烯酸钠浓度的增加而平滑升高.但是,如与醋酸钠在水溶液中水解后的 pH 值相比,只有当 $c_m = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时两者才接近,其它的浓度下聚丙烯酸钠溶液的 pH 值都要比醋酸钠溶液高,如图 2 下方虚线所示.另一方面,如果聚丙烯酸钠全部离解为钠离子和带负电荷的聚离子,溶液的 pH 值应随浓度如图 2 中上方的虚线而变化.实验结果正好处在这两条极限理论预计线之间,低浓度时靠近下方,而高浓度时靠近上方.

聚丙烯酸的离解(Dissociation)和聚丙烯酸钠的水解(Hydrolysis)都是本质相近的电离(Ionization)反应.测量得到的 pH 值可以转化为离解度 α 和水解度 β 作定量的表述.按定义,它们分别是:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{c_m} = \frac{10^{-pH}}{c_m} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{[OH^-]}{c_m} = \frac{K_w/[H^+]}{c_m} = \frac{K_w}{c_m \cdot 10^{-pH}} \quad (2)$$

其中 K_w 是纯水的离解常数.从 pH 值计算得到的电离度(即离解度 α 和水解度 β)与溶液浓度的关系画在图 3 上.由图 3 的结果发现聚电解质溶液的电离度对溶液所在浓度区域十分敏感.中性高分子溶液浓度区域的划分原则对聚电解质溶液完全适用,而且更加明显.每一个区域大致包括两个数量级的浓度范围.在极稀溶液区域 I;聚丙烯酸和聚丙烯酸钠的电离度很接近,两者都随浓度的减小而增加.但与相同浓度的醋酸的电离度相比,又要小一到两个数量级.这显然是孤立单链行为的表现.在亚浓溶液区域 III,高分子链相互穿插交叠,溶液呈现多链的协同行为.此时,中性高分子的各种溶液性质将无分子量依赖性,而对聚电解质分子链而言,链的连接性似已消失,表现了结构单元的电离性质.这样,稀溶液区域 II 实际上也就是从孤立单链行为到多链行为的一个过渡区域,而当浓度增高到浓溶液区域 IV 时,链的堆积状态和方式将起重要作用.

本文即将完成之际,惊闻钱先生仙逝.谨以此文敬献于先生灵前.先生卓见开创的领域,后学者当继续努力,务使发扬,以慰先生在天之灵.

REFERENCES

- 1 de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. New York: Cornell University Press, 1979. 1 ~ 12
- 2 Qian Reyuan(钱人元), Cao Di(曹娣), Chen Shangxian(陈尚贤). Sci in China, Ser B(中国科学 B 辑), 1983, 12: 1080 ~ 1087
- 3 Cheng R S, Yan X H. J Appl Polym Sci Appl Polym Symp, 1991, 48: 123 ~ 132
- 4 Liu M Z, Cheng R S, Qian R Y. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1995, 33(12): 1731 ~ 1735
- 5 Wu C. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1994, 32: 1503 ~ 1509
- 6 Cheng R S. Macromol Symp, 1997, 124: 27 ~ 34
- 7 Cheng R S. In: Shi L, Zhu D, eds. Polymers and Organic Solids. Beijing: Science Press, 1997. 69 ~ 78
- 8 de Gennes P G, Pincus P, Velasco R M. J Phys, 1976, 37: 1461 ~ 1473
- 9 Odijk T. Macromolecules, 1979, 12(4): 688 ~ 693
- 10 Kaji K, Urakawa H, Kanaya T, Kitamaru R. J Phys, 1988, 49: 993 ~ 1000
- 11 Nishida K, Kaji K, Kanaya T. J Chem Phys, 2001, 115: 8217 ~ 8220
- 12 Sedláček M, Amis E J. J Chem Phys, 1992, 96: 826 ~ 834
- 13 Krause R, Maier E E, Degglemann M, Hagenbuchle M, Schulz S F, Weber R. Physica A, 1989, 160: 135 ~ 147
- 14 Johnner C, Kramer H, Batzill S. J Phys II, 1994, 4: 1571 ~ 1584
- 15 Kaji K, Urakawa H, Kanaya T, Kitamaru R. J Phys, 1988, 49: 993 ~ 1000
- 16 Nierlich M, Williams C E, Boue F, Cotton J P, Daoud M, Farnoux B, Jannink G, Picot C, Moan M, Wolff C, Rinaudo M, de Gennes P G. J Phys, 1979, 40: 701 ~ 704
- 17 Kanaya T, Kaji K, Kitamaru R, Higgins J S, Farago B. Macromolecules, 1989, 22: 1356 ~ 1359
- 18 Wandrey C. Langmuir, 1999, 15: 4069 ~ 4075
- 19 Launay B, Cuvelier G, Martine S. Carbohydrate Polym, 1999, 34: 385 ~ 395

DIVISION OF THE CONCENTRATION RANGES OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS

CAI Jiali^{1b}, BO Shuqin², CHENG Rongshi^{1a,3}

(^{1a} College of Chemistry and Chemical Engineering,

^{1b} Department of Biochemistry and National Laboratory of Pharmaceutical Biotechnology, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(³ College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The degree of ionization of polyacrylic acid and pure sodium polyacrylate solutions covering a wide concentration range was determined by measuring the pH values of these solutions. The results show that the degrees of ionization are very sensitive to the location of the concentration range of polyelectrolyte solutions. The concept of dynamic contact concentration proposed by Qian Renyuan and the principle of division of flexible neutral polymer solutions into four concentration ranges namely extremely dilute, dilute, semidilute and concentrated solutions are confirmed to be universally applicable to polyelectrolyte solutions.

Key words Degree of ionization, Polyelectrolyte, Concentration ranges