

·快 报·

## 丙烯酸-丙烯酸钠共聚物在水溶液中的离解\*

刘全伟 李 艺 王治流 谢鸿峰 杨 琥 程镨时\*\*

(南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 南京 210093)

关键词 聚电解质, 离解, 高分子缓冲溶液

聚丙烯酸和聚丙烯酸盐是一类重要的水溶性聚合物,也是典型的聚电解质的代表.聚电解质在溶液中可以离解为聚离子和对离子,这一行为是它的根本特性.聚电解质的离解行为与相应的小分子-弱酸和弱酸强碱所生成的盐的离解行为有很大的不同,从而引发了许多实验和理论的研究<sup>[1-4]</sup>.早期的工作,大都是用电位滴定的方法研究酸性聚电解质的离解,发现酸性聚电解质的离解行为不能像小分子羧酸那样用一个离解常数即可做出完整的描述<sup>[5-7]</sup>.它与强碱所生成的盐又不能像预期的那样全部离解.这些实验事实导致聚电解质的“对离子凝聚”理论<sup>[8,9]</sup>的诞生.新近的研究结果证明,溶液所在的浓度区域对聚电解质的离解度十分敏感<sup>[10]</sup>.在极稀浓度区它表现的是单个聚电解质链的离解行为,在亚浓溶液区表现为聚电解质结构单元的本征行为,而在这两者之间的稀溶液区,则是聚电解质链从孤立单链行为过渡到多链行为的一个过渡区域.

从这一认识出发,再来审视酸性聚电解质的溶液用强碱作电位滴定时的实验过程,立刻可以发现,以往常用中和度代替离解度来处理实验数据是有问题的.这是因为原溶液的离解度决定于它的起始浓度,而溶液的浓度又一定要随滴定的进行而变稀,变稀的程度又取决于滴定液的浓度.这应该就是过去不同作者的实验结果难于相互映证的根本原因.为探求聚电解质的中和度、离解度和浓度三者间的相互关系,本工作对一个聚丙烯酸试样,用滴加定量纯碱的方法制备得到各种中和度的丙烯酸-丙烯酸钠共聚物,然后对每一个共聚物在一个很宽浓度范围里的溶液 pH 值作了测量,来考察它们的离解行为.所用聚丙烯酸通过自

由基聚合得到,粘均分子量为  $2.5 \times 10^4$ .酸度计为瑞士 Mettler-Toledo 公司生产的 Delta320 型 pH 计,同时配有该公司生产的 Inlab 433 型特制电极,测量区间为  $\text{pH} = 1 \sim 14$ .

配制不同中和度(中和度是指 NaOH 物质的量与 PAA 单体的物质的量之间的比值,用  $\alpha$  表示)及不同浓度的聚丙烯酸和聚丙烯酸钠盐水溶液,中和度为 0~1,浓度区间为  $10^{-6} \sim 1 \text{ mol/L}$ .密封条件下,精确控温( $25 \pm 0.1$ ) $^{\circ}\text{C}$ ,然后精确测量其 pH 值.

中和度  $\alpha$  不同的丙烯酸-丙烯酸钠共聚物在溶液中等同于聚丙烯酸和聚丙烯酸钠以  $(1 - \alpha)$  和  $\alpha$  的比例配成的混合物, $\alpha = 0$  的试样是聚丙烯酸, $\alpha = 1$  的试样是纯聚丙烯酸钠.在聚丙烯酸及其钠盐混合所得的水溶液中,既存在聚丙烯酸的电离,同时又会发生聚丙烯酸钠的水解.电离和水解是相互竞争的关系,电离会导致溶液 pH 值降低,而水解会导致溶液 pH 值升高.

不同中和度的聚丙烯酸和聚丙烯酸钠盐水溶液的 pH 值随浓度的变化如图 1 所示.可以看到,中和度  $\alpha = 0$  的纯聚丙烯酸和  $\alpha = 0.15$  的共聚物,因为聚丙烯酸的量远大于中和后产生的聚丙烯酸钠的量,此时主要发生的是酸的电离,故溶液呈现出单一的酸性,并且 pH 值随浓度增大而逐步减小.而对于中和度为 1 的纯聚丙烯酸钠溶液,主要发生的是聚丙烯酸钠的水解,故溶液呈现出单一的碱性,其 pH 值随浓度增大而增大.当中和度为 0.3 时,溶液的 pH 值先是基本保持不变,说明此时聚丙烯酸的电离与聚丙烯酸盐的水解处于平衡状态;但当浓度增大到 0.001 mol/L 时,pH 值则明显随着溶液浓度的增大而减小,说明酸的电离此

\* 2005-05-21 收稿,2005-05-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 20204004 和 20474026)及国家教育部博士点基金(基金号 2003028403)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: rscheng@nju.edu.cn

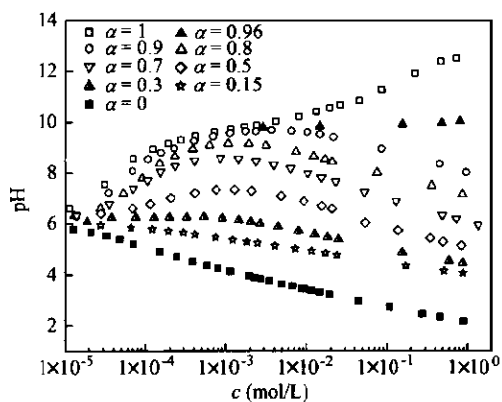


Fig. 1 Concentration dependence of the pH value of aqueous poly(acrylic acid) and sodium polyacrylate solution

时开始占据了主导地位.然而,当中和度为 0.5 ~ 0.9 时,溶液的 pH 值先是随浓度增大而增大,此时聚丙烯酸钠的水解占优.当浓度增大到 0.001 mol/L 时,pH 出现了一个极大值,此时溶液的碱性

最强.随着浓度的进一步增大,溶液的 pH 值也不再增大,反而有所降低,此时溶液的碱性在减弱,有些甚至转变为酸性(如  $\alpha = 0.7$ ),说明此时聚丙烯酸的电离占优势.

小分子弱酸与弱酸钾或钠盐的混合物是缓冲试剂,其溶液的 pH 值可以在一个很宽的浓度范围里保持恒定.聚丙烯酸也是弱酸,它与聚丙烯酸钠的混合物在水溶液中的 pH 值的浓度依赖性具有如图 1 的特殊性质,这理应有化学键将它的结构单元丙烯酸相互连接的缘故.聚电解质作为高分子,它不能透过半透膜.在一定的条件下用它组成的缓冲试剂,不受透析作用的影响,将会有其特殊用途.本工作的实验结果指示,当中和度  $\alpha = 0.3$  时,溶液的 pH 在  $c < 0.001$  mol/L 的浓度区间保持恒定.当中和度  $\alpha = 0.96$  时,溶液的 pH 在  $c > 0.001$  mol/L 的浓度区间保持恒定.

## REFERENCES

- 1 de Gennes P G, Pincus P, Velasco R M, Brochard F. *J Phys Fr*, 1976, 37: 1461 ~ 1465
- 2 Odijk T. *Macromolecules*, 1979, 12(4): 688 ~ 693
- 3 Kaji K, Urakawa H, Kanaya T, Kitamaru R. *J Phys Fr*, 1988, 49: 993 ~ 998
- 4 Nishida K, Kaji K, Kanaya T. *J Chem Phys*, 2001, 115: 8217 ~ 8220
- 5 Fukushima M, Tatsumi K, Wada S. *Analytical Sciences*, 1999, 15: 1153 ~ 1155
- 6 Borukhov I, Andelman D, Borrego R, Cloitre M, Leibler L, Orland H. *J Phys Chem, Part B*, 2000, 104 (47): 11027 ~ 11034
- 7 Miyajima T, Mori M, Ishiguro S I, Chung K H, Moon C H. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 184: 279 ~ 288
- 8 Oosawa F. *Polyelectrolytes*. New York: Marcel Dekker, 1971
- 9 Manning G S. *J Chem Phys*, 1969, 51: 924 ~ 933
- 10 Cai Jiali(蔡佳利), Bo Shuqin(薄淑琴), Cheng Rongshi(程榕时). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (5): 625 ~ 627

## DISSOCIATION OF ACRYLIC ACID-SODIUM ACRYLATE COPOLYMERS IN AQUEOUS SOLUTIONS

LIU Quanwei, LI Yi, WANG Zhiliu, XIE Hongfeng, YANG Hu, CHENG Rongshi

(Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, College of Chem. & Chem. Eng., Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract** In order to investigate the property and concentration dependence of dissociation and hydrolysis of polyelectrolytes, acrylic acid-sodium acrylate copolymers with various degree of neutralization were prepared by adding calculated amounts of sodium hydroxide into the aqueous solutions of a poly(acrylic acid) sample, and the pH values of the solutions covering a wide concentration range were measured for each copolymer at 25 °C. It was found that the pH values of the solutions of a copolymer with degree of neutralization of 0.96 kept constant and equaled to 9.80 as  $c > 0.001$  mol/L. For another copolymer with degree of neutralization of 0.30, the pH values of its solutions remained constant and equaled to 6.25 as  $c < 0.001$  mol/L. These two copolymers may serve as polymeric buffer reagents which couldn't penetrate through semi-permeable membranes in the corresponding concentration regions.

**Key words** Polyelectrolyte, Dissociation, Polymeric buffer