

Московский Государственный Университет
имени М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра высокомолекулярных соединений

А.Д. Антипина

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ
К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
ПО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМ

Москва - 1988

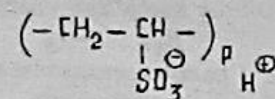
Утверждено
учебно-методической комиссией
кафедры высокомолекулярных
соединений

Под редакцией
ст.н.с. В.Б. Рогачевой

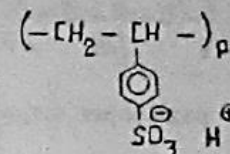
I. Полиэлектролиты: классификация, применение

Полиэлектролиты – это полимеры, звенья которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации (ионогенные группы).

В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты, как и низкомолекулярные электролиты, могут быть сильными и слабыми, кислотами, основаниями, солями. К числу сильных поликислот относятся, например:

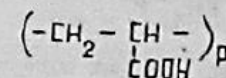


поливинилсульфоновая
кислота

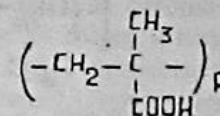


поли-*p*-стиролсульфоновая
кислота

Типичные примеры слабых поликислот:



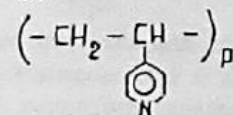
полиакриловая
кислота



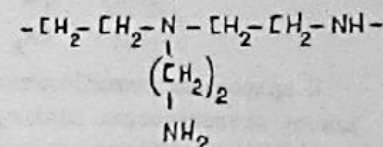
полиметакриловая
кислота

К полиоснованиям относятся различные замещенные полиамины. Первичные, вторичные, третичные полиамины в водных растворах ведут себя как слабые полиоснования.

Например,



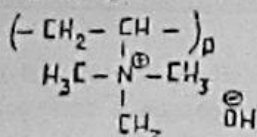
поли-4-винилпиридин



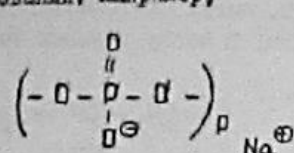
полиэтиленамин
разветвленный

Аминосоединения, содержащие четвертичный азот в основной цепи или в боковой группе, являются сильными полиоснованиями. На-

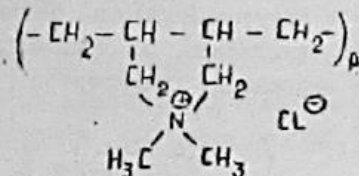
— пример, гидрохлорид поли-N-триметиламинил-акрилонитрил:



К сильным полиэлектролитам относятся соли поликислот и полиоснований. Например,

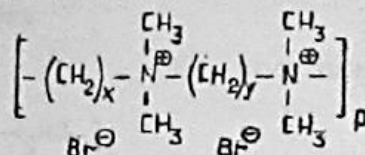


полифосфат натрия

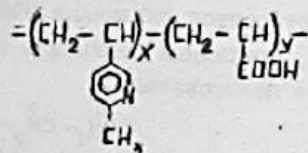


полидиметилдiallyл-
аммонийхлорид

или так называемые коплены:



Полиэлектролиты, в макромолекулах которых содержатся как кислотные, так и основные группы, называются амфотерными или полиамфолитами. Типичный пример — сополимер 2-метил-5-винил-п-радика и акриловой кислоты:

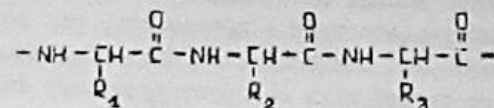


К природным полиамфолитам относятся два наиболее важных класса биологических полимеров: белки и нуклеиновые кислоты. Это обстоятельство в значительной степени определяет большой интерес к изучению полиэлектролитов всех видов, поскольку закономерности, установленные на синтетических полимерах, справедливы и для биополимеров. В то же время и химия высокомолекулярных соединений много способствует для своего развития из достижений биологической науки, используя принципы функционирования биологических систем для создания и модификации синтетичес-

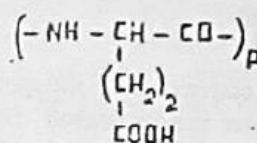
ких полимеров.

Биополимеры обычно представляют собой сополимеры, в основной цепи которых различные мономерные звенья чередуются по строго определенному закону. Последовательность мономерных звеньев, включая систему ковалентных связей и конфигурацию асимметрических центров, определяет первичную структуру макромолекулы. Биологическим полимерам, в отличие от их синтетических аналогов, свойственна высокая специфичность всех уровней структурной организации макромолекул.

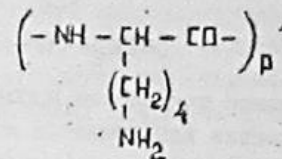
Белки — это сополимеры различных (до двадцати видов) α -аминокислот общей формулы:



где R_1, R_2, R_3 — боковые заместители, содержащие кислотные и основные группы. Большое число аминокислот, из которых строятся белки, и еще большее число способов их сборки в полимерные цепи приводят к громадному разнообразию белковых макромолекул и функций, выполняемых ими в организме. Белки обеспечивают веществами и энергией весь процесс жизнедеятельности организмов. Простейшими синтетическими моделями белков являются гомополимеры α -аминокислот, называемые полипептидами. Например:



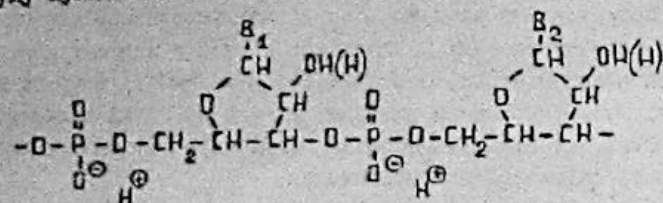
полиглутаминовая
кислота



полилизин

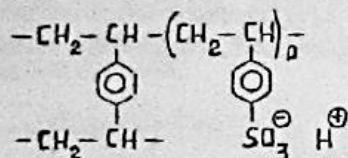
Нуклеиновые кислоты или полинуклеотиды — это сополимеры 4-х типов нуклеотидов, представляющих собой сложные эфир фосфорной кислоты и пентозы (пятиуглеродного циклического сахара), в молекуле которой одна из гидроксильных групп замещена азотистым основанием. В природе существует два типа нуклеиновых кислот, различающихся входящими в их молекулы пентозами:

рибонуклеиновая кислота (РНК), содержащая рибозу, и дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), содержащая дезоксирибозу. Общую формулу нуклеиновых кислот можно представить схемой:



где B_1, B_2 - гетероциклические азотистые основания. В природных нуклеиновых кислотах входит оснований 4-х типов, которые могут попарно взаимодействовать друг с другом или, как говорят, они попарно комплементарны. Специфическая последовательность оснований в полинуклеотидной цепи кодирует программу синтеза всех белков живой клетки. Главная функция нуклеиновых кислот в организме - хранение и передача потомству генетической информации, определяющей все свойства организма.

С точки зрения структуры полиэлектролиты могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. Примером сетчатого полиэлектролита может служить катионит на основе полистиролсульфокислоты и дивинилбензола в качестве сшивающего агента:



Основное применение пространственно сшитых полиэлектролитов - в качестве ионообменных материалов: они используются для деминерализации воды, разделения и выделения ионов редких металлов, очистки неорганических веществ от ионных примесей. Кроме того иониты могут служить полупроницаемыми мембранами медицинского назначения, катализаторами таких реакций как омыление, этерификация и т.д.

Линейные полиэлектролиты широко применяются в различных отраслях техники в качестве флокулянтов и коагулянтов коллоидных дисперсий в воде, например, для осветления отработанных и мутных вод, для стабилизации коллоидов, в частности, эмуль-

сий и пен, для структурирования почв и грунтов, для борьбы с водной и ветровой эрозией почв. Они находят применение при производстве волокон и бумаги, используются в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности. Полиэлектролиты могут служить носителями ферментов и лекарственных веществ; они используются в качестве искусственных антигенов, которые стимулируют защитные реакции живого организма на все биологически чуждое (инородный ответ организма).

Полиэлектролиты своеобразным способом сочетают свойства неорганических полимеров и низкомолекулярных электролитов. Например, растворы полиэлектролитов, как и растворы неорганических полимеров, обладают высокой вязкостью и, как растворы низкомолекулярных электролитов, хорошо проводят электрический ток. Одновременно полиэлектролиты в растворах характеризуются рядом особенностей, отличающих их как от растворов незаряженных полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.

Все специфические свойства полиэлектролитов проявляются лишь в условиях, когда их макромолекулы несут локально нескомпенсированные заряды. И определяются эти свойства взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами.

2. Термодинамика растворов полиэлектролитов

Многие полиэлектролиты хорошо растворимы в воде благодаря наличию большого числа полярных групп в макромолекулах. Равновесные (термодинамические) свойства, например, осмотическое давление водных растворов полиэлектролитов существенно отличается от аналогичных свойств незаряженных полимеров и низкомолекулярных веществ.

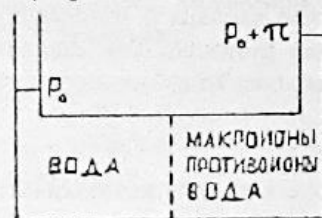


Рис. I
Схема осмотической ячейки

Рассмотрим бессолевой водный раствор полиэлектролита, состоящий из макроионов, низкомолекулярных противоионов и воды, отделенный полупроницаемой мембраной от чистой воды (Рис. I). Противоионы,

как и молекулы воды, могут свободно проходить через мембрану. Однако, перенос малых ионов приведет к нарушению электронейтральности растворов, к разделению макро- и противоионов и возникновению на границе между растворами потенциала, который будет препятствовать дальнейшей диффузии ионов. Поэтому противоионы фактически не проходят через мембрану и являются осмотически активными, как и макроионы.

Принимая, что каждый ион (большой и малый) дает вклад в осмотическое давление раствора, т.е. раствор ведет себя как идеальный, можно записать выражение для осмотического давления ($\pi_{ид}$) рассматриваемой системы:

$$\pi_{ид} = RT(n_p + n_i) = RT\left(\frac{n_m}{P} + n_m\alpha\right) = RTn_m\left(\frac{1}{P} + \alpha\right) = RTn_m\alpha \quad (I)$$

где n_p и n_m — концентрации полиэлектролита соответственно в моль/л и в осново-моль/л; осново-моль — это моль мономерных звеньев. Принимая, что каждое мономерное звено полимера содержит ионогенную группу, можно записать: $n_m = n_p \cdot P$, где P — степень полимеризации полиэлектролита. Поскольку обычно $P \gg 1$, то $(1/P) \rightarrow 0$; n_i — концентрации противоионов, равная $n_m\alpha$, где α — степень ионизации полиэлектролита.

Из уравнения (I) следует, что осмотическое давление бессолевого водного раствора полиэлектролита определяется, в основном, количеством противоионов, так как их в растворе значительно больше, чем макроионов. Поэтому из данных по осмотическому давлению такого раствора нельзя определить молекулярную массу полиэлектролита.

Кроме того реальное осмотическое давление (π) бессолевого водного раствора полиэлектролита значительно меньше идеального, вычисляемого по формуле (I). Это обусловлено тем, что часть противоионов достаточно прочно связана с макроионами и не дает вклада в осмотическое давление раствора. Отклонение от идеального поведения учитывается введением поправочного коэффициента (2):

$$\pi = \phi \pi_{ид} = \phi RT n_m \alpha,$$

где $\phi = (\pi/\pi_{ид}) < 1$ называется осмотическим коэффициентом, который характеризует долю свободных, несвязанных противоионов, дающих вклад в осмотическое давление раствора полиэлектролита.

Связывание противоионов макроионами является одной из причин отклонения от идеального поведения водного бессолевого раствора полиэлектролита.

Ситуация существенно изменится в присутствии постороннего низкомолекулярного полиэлектролита, катионы и анионы которого могут совместно диффундировать через мембрану, не нарушая тем самым электронейтральности растворов. Условием равновесия такой системы является равенство химических потенциалов по обе стороны мембраны всех компонентов, способных проходить через мембрану. Такими компонентами являются низкомолекулярный электролит и растворитель.

Равенство химических потенциалов низкомолекулярного электролита по обе стороны мембраны сводится фактически к равенству активностей диффундирующего электролита в ячейке с полиэлектролитом (a_s) и в ячейке без полиэлектролита (a'_s): $a_+ = a'_+$ (см. Приложение I). Это равенство получило название равновесия Дюранда. Так как активность электролита равна произведению активностей составляющих его ионов, то

$$a_+ a_- = a'_+ a'_- \quad (2)$$

или, переходя к концентрациям, можно записать:

$$n_+ n_- (\gamma_{\pm})^2 = n'_+ n'_- (\gamma'_{\pm})^2 \quad (3)$$

где a_+ , a_- и n_+ , n_- — соответственно активности и молярные концентрации малых катионов и анионов; $\gamma_{\pm}$ — средний коэффициент активности электролита. Здесь и далее символы без штриха относятся к ячейке, содержащей полиэлектролит, а символы со штрихом — к ячейке без полиэлектролита.

Если $\bar{z}$ — средний заряд моли полиэлектролита, то условие электронейтральности растворов по обе стороны мембраны при малых концентрациях водородных и гидроксильных ионов для случая $\bar{z} > 0$ имеет вид:

$$\frac{n_-}{n'_-} = \frac{n_+}{n'_+} + n_p \bar{z} \quad (4)$$

где n_p — молярная концентрация макроионов. Комбинируя (3) и (4), получим:

$$\begin{aligned} (n_+^1)^2 &= (\gamma_+/\gamma_+^1)^2 n_+(n_+ + n_p \bar{z}) \\ (n_-^1)^2 &= (\gamma_-/\gamma_-^1)^2 n_-(n_- - n_p \bar{z}) \end{aligned} \quad (5)$$

Концентрация ионов можно выразить через концентрации компонента, т.е. электролита по обе стороны мембраны (n_s , n_s^1). Учитывая, что $n_+ = n_s$, $n_- = n_s + n_p \bar{z}$ и $n_+^1 = n_s^1$, $n_-^1 = n_s^1 + n_p \bar{z}$, вместо (5) получим:

$$n_s(n_s + n_p \bar{z})(\gamma_+)^2 = (n_s^1)^2 (\gamma_+^1)^2 \quad (6)$$

в равенство (2) можно переписать в виде:

$$\frac{n_s^1}{n_s} = \frac{n_+^1}{n_+} = \frac{n_-}{n_-^1} = \Gamma_D \quad (7)$$

где Γ_D - отношение Доннана, представляющее собой отношение концентраций соли по обе стороны мембраны, которое равно отношению концентраций ионов (ионов одного знака заряда с макроионами) или обратному отношению концентраций противоионов.

Как влияют исходные концентрации полиэлектролита и соли на отношение Доннана, можно оценить, рассмотрев состояние системы до и после установления равновесия (рис. 2). Для простоты примем коэффициенты активности равными единице; символом P^{n+} обозначим макроион, n_m - основомольная концентрация полиэлектролита, n_s^0 - исходная молярная концентрация низкомолекулярного электролита, первоначально введенного в ячейку без полиэлектролита.

$P^{n+}(n_m)$	$P^{n+}(n_m)$
$Cl^-(n_s^0)$	$Cl^-(n_s^0 - x)$
$Na^+(n_s^0)$	$Na^+(n_s^0 - x)$
$Cl^-(n_m)$	$Cl^-(n_m + x)$
$Na^+(x)$	$Na^+(x)$

Начальное состояние

Конечное состояние

Рис. 2

Схема, иллюстрирующая эффект Доннана.

Из-за разницы в концентрациях ионов натрия, они диффундируют в ячейку с полиэлектролитом, а чтобы при этом сохранить электронейтральность раствора, они диффундируют вместе с ионами

хлора. Процесс продолжается до установления равновесия. Положим, что при равновесии молярная концентрация ионов натрия, перешедших в ячейку с полиэлектролитом, составляет X . Тогда согласно (3):

$$(n_m + X)X = (n_s^0 - X)^2, \text{ откуда } X = \frac{(n_s^0)^2}{n_m + 2n_s^0}$$

Подставляя это значение X в равенство (7), получим:

$$\Gamma_D = \frac{n_s^1}{n_s} = \frac{n_+^1}{n_+} = \frac{n_s^0 - X}{X} = 1 + \frac{n_m}{n_s^0} \quad (8)$$

Из уравнений (5), (6) и (8) можно сделать несколько важных выводов:

1) $n_s^1 > n_s$, т.е. низкомолекулярный электролит вытесняется из ячейки, содержащей полиэлектролит. Следовательно, присутствие макроионов приводит к неравномерному распределению диффундирующего низкомолекулярного электролита по разные стороны мембраны. Это явление получило название эффекта Доннана. Неравномерное распределение электролита обусловлено необходимостью соблюдения электронейтральности растворов и наблюдается даже при отсутствии взаимодействия малых и макроионов, т.е. при допущении $\gamma_+ = \gamma_- = 1$. Учет связывания противоионов макроионами ($\gamma_+ \neq 1$) увеличит разность концентраций электролита по разные стороны мембраны.

2) $n_+^1 > n_+$ и $n_-^1 < n_-$, т.е. концентрация катионов больше в ячейке без макроионов, а концентрация противоионов больше в ячейке, где находятся макроионы. Неравномерное распределение одноименно заряженных малых ионов относительно мембраны приводит к возникновению разности электрических потенциалов, которая связана с активностями иона в растворе полимера (a_i) и в растворе без полимера (a_i^1) согласно формуле:

$$E_M = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_i^1}{a_i}$$

где z - заряд иона, F - число Фарадея. Величина E_M называется мембранным потенциалом.

Измеряя экспериментально мембранные потенциалы, можно рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов в растворах полиэлектролитов. Таким образом было установлено, что присутствие макроионов в растворе приводит к снижению коэффициента активности противоионов, но практически не влияет на коэффици-

ент активности ионов.

3) Разница в концентрациях ионов (или электролита) тем больше, чем больше заряд макроиона и чем меньше концентрация электролита. При избытке низкомолекулярного электролита ($n_s \gg n_p \bar{z}$), как и в отсутствие полиэлектролита ($n_p \bar{z} = 0$), имеет место практически равномерное распределение малых ионов (или электролита) по разные стороны мембраны. Так, если концентрация полиэлектролита $n_p = 0,1$ осново-моль/л, то при увеличении начальной концентрации электролита n_s^0 от 0,01 до 1,0 моль/л отношение Доннана $\bar{D}$, согласно (8), уменьшается от 11,0 до 1,1.

Эффект Доннана наблюдается и в отсутствие полупроницаемой мембраны, если в процессе эксперимента происходит отделение раствора, содержащего макроионы, от раствора без макроионов, например, при седиментации, диффузии, электрофорезе и др. Доннановское распределение ионов необходимо учитывать при интерпретации результатов таких экспериментов, или, чтобы исключить эффект Доннана, эксперимент проводят в присутствии избытка низкомолекулярного электролита.

Основные законы распределения малых ионов по разные стороны мембраны применимы и к более сложным мембранам, встречающимся в биологических системах. Мембранные потенциалы являются одной из причин возникновения биоэлектрических потенциалов, играющих важную роль в физиологических процессах в организме. Жизнь клетки, в которой содержатся различные малые и макроионы, окружена мембраной, играющей роль посредника между внутриклеточным содержанием и внешней средой. Однако в живой природе в распределении ионов относительно мембраны нередко проявляются специфические свойства биологических мембран, нарушающие рассмотренные выше простые закономерности.

Из условия равенства химических потенциалов растворителя по обе стороны мембраны вытекает выражение для осмотического давления водного раствора полиэлектролита в присутствии низкомолекулярного электролита (см. Приложение 2). Осмотическое давление раствора полиэлектролита определяется суммарным эффектом всех частиц, присутствующих в растворе, которые не могут проходить через мембрану:

$$\pi = RT[n_p + n_p \bar{z} + 2(n_s^1 - n_s)]$$

где n_p — молярная концентрация макроионов; $n_p \bar{z}$ — концентрация собственных противоионов полиэлектролита; $2(n_s^1 - n_s)$ — разность концентраций низкомолекулярного электролита по обе стороны мембраны, которую можно вычислить из уравнения (6), приняв коэффициенты активности равными единице и $n_s > n_p \bar{z}$ (см. Приложение 3).

Тогда для осмотического давления раствора полиэлектролита получим выражение:

$$\pi = RT\left(n_p + \frac{n_p^2 \bar{z}^2}{4 n_s^1} + \dots\right)$$

Так как $n_p = C_2/M_2$, где C_2 , M_2 — соответственно весовая концентрация и молекулярная масса макроиона, то для приведенного осмотического давления раствора полиэлектролита в присутствии постороннего низкомолекулярного электролита имеем:

$$\frac{\pi}{C_2} = RT\left(\frac{1}{M_2} + \frac{\bar{z}^2}{4 n_s^1 M_2^2} C_2 + \dots\right) = RT(A_1 + A_2 C_2 + \dots), \quad (9)$$

где $A_1 = \frac{1}{M_2}$ и $A_2 = \frac{\bar{z}^2}{4 n_s^1 M_2^2}$

Следовательно, измерив осмотическое давление водного раствора полиэлектролита в присутствии низкомолекулярного электролита, можно определить молекулярную массу полиэлектролита.

Уравнение (9) получено при условии, что раствор полиэлектролита ведет себя как идеальный с учетом лишь вклада, обусловленного неравномерным распределением подвижных ионов. Из этого уравнения видно, что эффект Доннана приводит к отклонению от идеального поведения и второй вириальный коэффициент (A_2), учитывающий это отклонение, зависит от плотности заряда на макроионе ($\bar{z}/M_2$) и от ионной силы раствора (n_s^1). A_2 можно выразить также через степень диссоциации (α) полиэлектролита и осмотический коэффициент (Φ). Поскольку средний эффективный заряд моли полиэлектролита ($\bar{z}$) определяется долей свободных, несвязанных с противоионами заряженных групп (Φ) от общего числа диссоциированных групп (αP) в моле полиэлектролита, то $\bar{z} = \alpha P = \Phi \alpha M_0/M_0$, где M_0 — молекулярная масса звена полиэлектролита, содержащего одну ионогенную группу. Тогда:

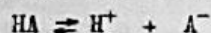
$$A_2 = \frac{\alpha^2 \Phi^2}{4 n_s^1 M_0}$$

Чем больше степень диссоциации полиэлектролита и чем меньше ионная сила раствора, тем сильнее отклонение от идеального поведения водного солевого раствора полиэлектролита.

Таким образом, помимо всех особенностей термодинамического поведения растворов незаряженных полимеров, обусловленных полимерной природой этих соединений и отличающих их от растворов низкомолекулярных веществ, при рассмотрении свойств растворов полиэлектролитов необходимо еще дополнительно учитывать специфические эффекты, связанные с наличием большого числа заряженных групп в макромолекулах.

3. Ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов

В растворе низкомолекулярного электролита, например, слабой кислоты, равновесие реакции электролитической диссоциации:



описывается термодинамической константой диссоциации (K):

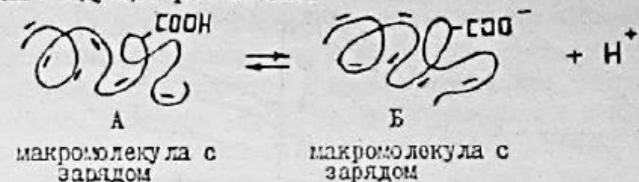
$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad \text{или} \quad pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

где a_{H^+} , a_{A^-} , a_{HA} — активности соответствующих частиц, α — степень диссоциации (ионизации). Практически обычно определяют эффективную константу диссоциации (K') при конечном значении ионной силы: $pK' = pK + \lg (\gamma_{A^-} / \gamma_{HA})$, где γ_{A^-} и γ_{HA} — коэффициенты активности соответствующих частиц. Коэффициенты активности заряженных частиц зависят от ионной силы раствора. Поэтому истинную константу диссоциации получают из эффективных значений экстраполицией их к нулевой ионной силе. Для одноосновных электролитов отношение $\gamma_{A^-} / \gamma_{HA}$ близко к единице, влиянием ионной силы можно пренебречь и с хорошим приближением принять, что $K' = K$. Тогда эффективная константа диссоциации низкомолекулярного электролита является характеристической величиной, не зависит от концентрации и степени диссоциации электролита и связана с изменением стандартной энергии Гиббса при ионизации молекул ($\Delta G_{\text{ион}}^0$) уравнением:

$$pK = 0,434 \Delta G_{\text{ион}}^0 / RT$$

Теперь рассмотрим ионизационное равновесие в растворе полиэлектролита, например, слабой поликислоты, содержащей P ионогенных групп в макромолекуле. Если в каждом мономерном звене

присутствует одна ионогенная группа, то P совпадает со степенью полимеризации. Степень диссоциации такого полиэлектролита определяется, вообще говоря, P различными константами диссоциации. В растворе содержатся молекулы со всеми возможными степенями ионизации от нейтральных до полностью ионизованных. Но с увеличением числа ионизованных групп в макромолекуле распределение их сужается и можно допустить, что каждая молекула обладает некоторым средним зарядом и средней степенью ионизации: $\alpha = \bar{Z} / P$. Рассмотрим следующее равновесие:



Скорость прямой реакции пропорциональна концентрации макромолекулы А и количеству карбоксильных групп в макромолекуле $(1-\alpha)P$, а скорость обратной — концентрации ионов водорода, концентрации макромолекул В и количеству карбоксилатных групп в макромолекуле αP . Таким образом для константы равновесия имеем:

$$K = \frac{[H^+][B]\alpha P}{[A](1-\alpha)P}$$

Если $\bar{Z}$ — велико (при $\alpha \neq 0$ и достаточно больших P), то макромолекулы А и В практически неразличимы, и для ионизационного равновесия в растворах полиэлектролитов получим выражение, по форме аналогичное таковому для низкомолекулярных электролитов:

$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (10)$$

Удаление первого протона от нейтральной макромолекулы описывается константой диссоциации (K_0) ионогенной группы, входящей в состав мономерного звена. Такой ионизация соответствует изменению стандартной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{ион}}^0$). Для ионизации каждой последующей группы макромолекулы полиэлектролита необходимо совершить дополнительную работу против электростатического поля, создаваемого уже диссоциированными группами. Величина этой дополнительной работы зависит от степени ионизации макромолекулы. Поэтому полиэлектролит всегда является более слабым электролитом, чем его низкомолекулярный аналог, который соот-

ответствует по химическому строению вторичным/связи звену полиэлектролита. А константа диссоциации полиэлектролита в отличие от низкомолекулярного электролита зависит от степени конизации его молекул (Рис.3). Эту зависимость можно учесть, представляя pK полиэлектролита как сумму двух слагаемых:

$$pK = pK_0 + \Delta pK(\alpha) = (0,434/RT) (\Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}}^0) \quad (II)$$

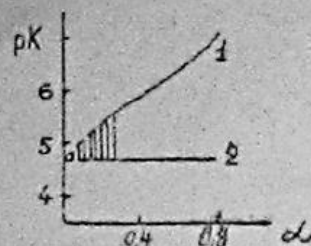


Рис. 3

Зависимость величины pK от степени конизации для слабой поликислоты (1) и её низкомолекулярного аналога (2).

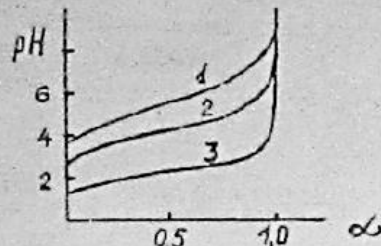


Рис. 4

Кривые потенциометрического титрования слабой полимерной (1), слабой низкомолекулярной (2) и сильной низкомолекулярной (3) кислот.

Величина pK_0 полиэлектролита, которую находят экстраполируя зависимость pK от α к $\alpha = 0$, не всегда совпадает с pK_0 соответствующего низкомолекулярного электролита. Причиной этого является изменение характера среды вокруг ионогенной группы, когда она принадлежит неионизованной макромолекуле, имеющей обычно конформацию клубка. Кроме того зависимость pK от α для полиэлектролита, строго говоря, непрямолинейна, так как эффективный радиус макромолекулярного клубка растет с ростом α , что замедляет рост линейной плотности заряда макроиона. Характеристическую константу диссоциации полиэлектролита можно получить, проводя дополнительно экстраполицию pK_0 к нулевой ионной силе раствора. $\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha)$ — изменение электростатической составляющей энергии Гиббса (в расчете на ионогенную группу) полиэлектролита при удалении моля протонов от моля частично ионизованных клубков степени конизации α . Из уравнения (II) можно выразить электростатическую составляющую энергии Гиббса как функцию степени конизации полиэлектролита:

$$\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha) = 2,3 RT \sum_{i=1}^{\alpha} (pK - pK_0) d\alpha \approx 2,3 RT \int_0^{\alpha} (pK - pK_0) d\alpha \quad (I2)$$

Экспериментально $\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha)$ находят по площади, ограниченной кривой титрования полиэлектролита в координатах $pK - \alpha$, перпендикуляром, восстановленным из α , и горизонтальной прямой, проходящей через pK_0 (см. Рис.3, заштрихованная область).

$\Delta G_{\text{эл}}^0$ зависит от ионной силы раствора. Повышение ионной силы раствора приводит к ослаблению электростатических взаимодействий в полимерной цепи вследствие частичного экранирования зарядов а, следовательно, к уменьшению $\Delta G_{\text{эл}}^0$ и увеличению эффективной константы диссоциации моликолоты. В результате кривая титрования полиэлектролита приближается к кривой титрования низкомолекулярного аналога. Величина $\Delta G_{\text{эл}}^0$ чувствительна как к конфигурации звеньев полиэлектролитной цепи, так и к конформации, принятой макромолекулой в растворе (глобула, рыхлый клубок, спираль и т.д.). Например, изотактическая полиакриловая кислота является более слабой кислотой, чем синдиотактическая. Полиметакриловая кислота, обладающая вторичной структурой в водном растворе, проявляет более слабые кислотные свойства, чем полиакриловая, для которой вторичная структура не характерна. Изменения степени полимеризации (при достаточно больших P) не влияет на величину $\Delta pK(\alpha)$, так как электростатическое взаимодействие в достаточно длинной цепи определяется не суммарным зарядом макромолекул, а его линейной плотностью на полимоне.

Взаимное влияние функциональных групп в молекулах полиэлектролитов приводит к "размыванию" кривой титрования по оси pH и к слабо выраженному скачку pH в точке эквивалентности по сравнению с аналогичными кривыми для их низкомолекулярных аналогов (рис.4).

Конизация полиэлектролита обычно сопровождается изменением конформации его молекул. Поэтому изменение энергии Гиббса при конизации полиэлектролита включает не только электростатическую составляющую, но и энергию конформационного перехода. Если конформационный переход происходит в достаточно узком интервале значений α , т.е. носит кооперативный характер, то эти две составляющие удастся разделить и из кривых потенциометрического титрования определить термодинамические параметры соответствующ-

ного конформационного перехода.

Полимеры являются линейными кооперативными системами, поскольку все звенья полимерной цепи взаимосвязаны и состояние каждого звена зависит от состояния других звеньев. Локально-упорядоченное пространственное расположение звеньев основной цепи составляет так называемую вторичную структуру (конформацию) макромолекулы. Если первичную структуру определяют ковалентные связи, то за вторичную — ответственны более слабые молекулярные силы между атомами. Биополимерам с их регулярной и специфической первичной структурой свойственна высоко упорядоченная и специфическая вторичная структура.

Для белков и полипептидов характерна так называемая α -спираль, стабилизированная системой направленных вдоль оси спирали внутримолекулярных водородных связей между группами NH и C=O (схемы структур см. Методические разработки к общему представлению о полимерах). Водородные связи образуются между доволно близкими по цепи звеньями (между третьим и четвертым от него), потери в энтропии от фиксации таких участков невелики и это оказывается термодинамически выгодным. При этом каждая пептидная группа образует две водородные связи, обеспечивая тем самым максимальную компактность спирали. При деформировании макромолекул в конформации α -спирали цепи могут выпрямляться, принимая конформацию плоского зигзага. Параллельная упаковка таких выпрямленных полипептидных цепей за счет межмолекулярных водородных связей приводит к возникновению так называемой β -структуры. При набухании β -структура может переходить в α -спираль.

Молекулы нуклеиновых кислот в нативном состоянии имеют конформацию правильных двойных спиралей с максимально возможным числом водородных связей между комплементарными основаниями, принадлежащими как одной и той же (в РНК), так и разным (в ДНК) молекулам. Спаренные основания располагаются в плоскостях, параллельных друг другу и перпендикулярных оси спирали. Ван-дер-Ваальсово (дисперсионное) взаимодействие параллельно уложенных оснований, образующих "стопку" внутри спирали, дает существенный вклад в стабилизацию спиральной структуры. Конформация двойной спирали является результатом баланса различных молекулярных сил: 1) водородных связей между парами оснований, 2) электростатического взаимодействия заряженных фосфатных групп основной цепи, 3) межплос-

костных взаимодействий оснований.

Вторичной структурой обладают и некоторые синтетические полиэлектролиты, например, полиметакриловая кислота (ПМАК) в водном растворе. Образованию структуры в ПМАК способствуют водородные связи между недиссоциированными карбоксильными группами. Однако последние содержатся и в полиакриловой кислоте, которая вторичной структурой не обладает. Это свидетельствует о том, что основной вклад в стабилизацию вторичной структуры ПМАК дает так называемые гидрофобные взаимодействия боковых метильных групп ПМАК. Контакты неполярных групп с водой энтропийно невыгодны, так как они вызывают вокруг себя структурирование молекул воды, образование "льдоподобной" структуры. Неполярные группы в водных растворах предпочитают контактировать друг с другом, что приводит к сворачиванию полимерной цепи в компактный клубок. Внутри клубка находятся гидрофобные (метильные) группы, а в наружном слое клубка располагаются гидрофильные (карбоксильные) группы. При ассоциации неполярных групп "льдоподобная" структура воды разрушается, что сопровождается поглощением тепла ($\Delta H > 0$) и увеличением энтропии системы ($\Delta S > 0$). Поэтому повышение температуры приводит к усилению гидрофобных взаимодействий, а в случае ПМАК к стабилизации вторичной структуры. Переход к менее полному растворителю (например, к метанолу в случае ПМАК) разрушает гидрофобные взаимодействия. Аналогично ПМАК формируется глобулярная структура белков, где ядро глобулы образуют гидрофобные аминокислотные остатки.

Разрушение вторичных структур в полимерах всегда носит кооперативный характер. Смысл кооперативности перехода состоит в том, что освобождение одного звена требует энергии, но не дает ещё выигрыша энтропии. Необходимо одновременно освободить несколько соседних звеньев, чтобы реализовать дополнительные вращательные степени свободы и получить выигрыш энергии Гиббса. Признаком кооперативности процесса является протекание его в узком интервале изменения условий, например, pH, ионной силы, температуры, концентрации раствора, молекулярной массы, степени диссоциации макромолекул, состава растворителя и др.

При титровании щелочью водных растворов поликислот, например, полиметакриловой или полиглутаминовой, происходит разрушение вторичной структуры макромолекул вследствие взаимного отталкива-

ния односторонне заряженных звеньев цепи. Кооперативный конформационный переход проявляется в аномальном ходе кривых титрования по сравнению с аналогичными кривыми для полиэлектролитов (например, полиакриловой кислоты), молекулы которых не обладают вторичной структурой в водном растворе. На

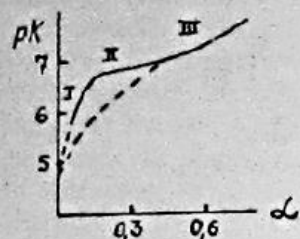


Рис. 5. Зависимость величины pK от степени ионизации для поликислоты, обладающей вторичной структурой в водном растворе.

кривой титрования структурированной поликислоты, представленной в координатах $pK - \alpha$ (рис. 5), можно выделить три участка: 1) начальный участок резкого увеличения pK , который отвечает ионизации структурированной формы поликислоты; 2) участок, соответствующий конформационному переходу; ход зависимости pK от α в этой области определяется тем, что возрастание pK с ростом заряда

на цепи компенсируется разворачиванием цепи и уменьшением линейной плотности заряда; 3) пологий участок подъема кривой, который отвечает ионизации макромолекул в неструктурированной форме.

Полное изменение энергии Гиббса, приходящееся на моль звеньев макромолекул, при полной ионизации можно определить согласно уравнению (12) по площади (δ_1), ограниченной кривой титрования при изменении степени ионизации от 0 до 1:

$$\Delta G_{\text{полн}}^{\circ} = 2,3 RT \int_0^1 (pK - pK_0) d\alpha = 2,3 RT \delta_1$$

Оно складывается из изменений энергии Гиббса при ионизации карбоксильных групп ($\Delta G_{\text{ион}}^{\circ} + \Delta G_{\text{эл}}^{\circ}$) и при изменении конформации макромолекул ($\Delta G_{\text{конф}}^{\circ}$). Если третий участок кривой, отвечающий ионизации неструктурированной формы поликислоты, экстраполировать на область малых α , то по площади (δ_2) под экстраполированной кривой можно определить изменение энергии Гиббса при ионизации гапсотетической цепи, находящейся при всех α в неструктурированной форме ($\Delta G_{\text{неструк.}}^{\circ}$). Эта величина включает лишь ($\Delta G_{\text{ион}}^{\circ} + \Delta G_{\text{эл}}^{\circ}$). По разности площадей находят изменение энергии Гиббса при конформационном переходе в незаряженной макромолекуле поликислоты:

$$\Delta G_{\text{конф}}^{\circ} = \Delta G_{\text{полн}}^{\circ} - \Delta G_{\text{неструк.}}^{\circ} = 2,3 RT (\delta_1 - \delta_2) \quad (13)$$

Выполнив потенциометрическое титрование при разных температурах и рассчитав $\Delta G_{\text{конф}}^{\circ}$ для разных температур, можно найти изменения энтальпии и энтропии при конформационном переходе, которые позволят судить о природе сил, стабилизирующих вторичную структуру полиэлектролита. Так, конформационный переход в полиглутаминовой кислоте требует подвода энергии ($\Delta H_{\text{конф}}^{\circ} > 0$) для разрыва водородных связей, стабилизирующих α -спиральную конформацию макромолекул, и характеризуется увеличением энтропии системы ($\Delta S_{\text{конф}}^{\circ} > 0$). Тогда как разрушение компактной вторичной структуры ПАК в водно-солевом растворе сопровождается уменьшением энтропии системы ($\Delta S_{\text{конф}}^{\circ} < 0$), что свидетельствует о существенной роли микроробных взаимодействий в стабилизации вторичной структуры этой поликислоты.

Кривые прямого и обратного титрования нуклеиновых кислот не совпадают вследствие того, что при прямом титровании помимо ионизации энергии расходуется ещё на разрушение вторичной структуры макромолекул поликислоты.

Таким образом, ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов обнаруживает ряд особенностей в поведении этих систем по сравнению с низкомолекулярными электролитами, одновременно выявляя отличия, связанные с конформационным состоянием полиэлектролитов.

4. Гидродинамические свойства линейных полиэлектролитов

Все разнообразие свойств полимеров обусловлено способностью цепных макромолекул к конформационным превращениям. Основные представления о конформациях макромолекул в растворах получают обычно из анализа гидродинамических, в частности, вязкостных свойств растворов полимеров. Измерение вязкости раствора линейного полимера дает возможность оценить многие молекулярные характеристики полимера такие, как молекулярная масса, полидисперсность, размеры, форма макромолекул и др. (см. Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров).

Известно, что для незаряженных полимеров приведенная вязкость линейно убывает с уменьшением концентрации раствора (зависимость типа 2 рис. 6), стремится к своему пределу — характеристической

вязкости. Растворы конъюгированных макромолекул обнаруживают аномально малую зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора: их приведенная вязкость нелинейно растет с уменьшением концентрации полиэлектролита (рис.6, кривая 1), что делает невозможным определение характеристической вязкости раствора полиэлектролита.

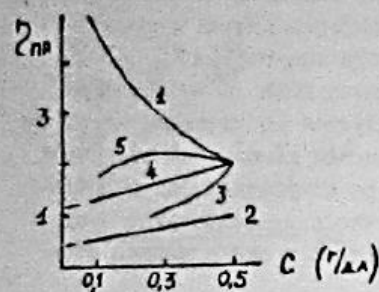


Рис.6.
Зависимости приведенной вязкости от концентрации для бессолевого (1) и солевых (2-5) водных растворов полиэлектролита.

но заряженных звеньев цепи. При разбавлении раствора полиэлектролита противополоны, образующие вокруг макромолекулярного клубка диффузный слой, распределяются на больший объем. При этом часть противополонов выходит из клубка и уменьшается экранирование фиксированных зарядов полииона, что вызывает усиление их взаимного отталкивания и набухание полиэлектролитного клубка. Этот эффект значительно превосходит, так называемый, "электровязкий эффект", обусловленный отставанием ионной атмосферы от движущейся в жидкости заряженной частицы. Заметим, что удельная вязкость раствора полиэлектролита при разбавлении падает. Возрастает именно приведенная вязкость, которая, как и характеристическая, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе.

Полиэлектролитное набухание устраняется либо в присутствии избытка нейтрального низкомолекулярного электролита (рис.6, кривая 2), либо при поддержании постоянной ионной силы в растворе при разбавлении (рис.6, кривая 4). Тогда концентрация компенсирующих противополонов в молекулярных клубках не изменится при разбавлении и полиэлектролит ведет себя в растворе как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно падает с уменьшением концентрации полимера. Аналогичное поведение обнаруживает по-

лиэлектролит в растворителях с относительно низкой диэлектрической постоянной, в которых электролитическая диссоциация практически полностью подавлена (например, полиметакриловая кислота в метаноле или полиакриловая кислота в диоксане). Такими приемами устранения полиэлектролитного набухания пользуются при определении молекулярной массы полиэлектролита вискозиметрическим методом.

Наибольший интерес представляет метод изотонного разбавления. Для поддержания постоянной ионной силы раствора необходимо компенсировать ее уменьшение при разбавлении раствора полиэлектролита введением в раствор определенного количества низкомолекулярного электролита. Суммарная эффективная ионная сила раствора (J) определяется вкладом низкомолекулярного электролита ($J_{\text{низ}}$) и полиэлектролита ($J_{\text{пз}}$):

$$J = J_{\text{низ}} + J_{\text{пз}}$$

Сложность поддержания постоянной ионной силы заключается в учете вклада полиэлектролита. Если каждое мономерное звено полиэлектролита несет одну ионогенную группу, то:

$$J_{\text{пз}} = n_m \alpha \psi$$

где n_m — концентрация полиэлектролита (основ-моль/л); α — степень диссоциации полиэлектролита; ψ — доля собственных противополонов, несвязанных внутри клубка. Обычно $\psi < 1$, поскольку часть противополонов всегда прочно удерживается полиионами.

Водный бессолевой раствор полиэлектролита концентрации n_m разбавляют раствором нейтральной низкомолекулярной соли постоянной концентрации n_s . Если при этом ионная сила раствора соли, взятого для разбавления, больше ионной силы исходного раствора полиэлектролита, то зависимость приведенной вязкости от концентрации выразится вогнутой кривой (рис.6, кривая 3). Если же ионная сила раствора соли меньше ионной силы исходного раствора полиэлектролита, наблюдается выпуклая кривая разбавления (рис.6, кривая 5). Максимум на этой кривой соответствует равенству вкладов в ионную силу раствора низкомолекулярной соли и полиэлектролита, поскольку в ходе разбавления вклад полиэлектролита убывает, а вклад соли растет.

На практике производят разбавление водного раствора полиэлектролита растворами соли разных концентраций до тех пор, пока не получают прилинейную зависимость. Это означает, что ионная

сила раствора в ходе разбавления остается постоянной, а подобранная концентрация низкомолекулярного электролита в точности равняется ионной силе исходного раствора полиэлектролита, т.е.

$$n_s = n_m \cdot \alpha \cdot \gamma \quad (14)$$

Пользуясь уравнением (14) можно определять долю свободных противоионов в растворе и долю противоионов $(1-\gamma)$, связанных полиионами.

Ассоциация противоположно заряженных ионов имеет место и в растворах низкомолекулярных электролитов, на что указывает, в частности, образование ионных пар, особенно в неводных растворителях. В случае полиэлектролитов из-за высокого электростатического потенциала полиионов связывание низкомолекулярных противоионов с микроионами настолько сильно, что, например, в растворе полиакрилата натрия до 60% конденсирующих катионов натрия движутся в электрическом поле к аноду вместе с полианионами. Даже значительное повышение напряженности электрического поля не приводит к отрыву основной массы противоионов от полиионов. Степень связывания низкомолекулярных ионов зависит от химической природы ионов, заряда и концентрации полиионов, ионной силы раствора, но практически не зависит от молекулярной массы полимера. Связывание ионов может быть обусловлено как чисто электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов, так и более специфическими взаимодействиями, приводящими к образованию ионных пар или комплексов.

Полиэлектролитное набухание проявляется также в зависимости вязкости раствора слабого полиэлектролита от pH (или степени ионизации). Например, при добавлении щелочи к слабой поликислоте образуется полисоль, которая хорошо диссоциирована в водном растворе. Поэтому по мере нейтрализации растет число одномономерных зарядов в цепи и силы электростатического отталкивания между ними приводят к набуханию полиэлектролитных клубков. Изменение конформации сопровождается увеличением вязкости раствора в десятки и сотни раз (рис. 7). Максимальное разворачивание наблюдается не в точке полной нейтрализации, а при $\alpha = 0,5-0,8$. При более высоких значениях α вязкость уменьшается, что объясняется повышением ионной силы раствора и экранированием зарядов на цепи. Повышение ионной силы раствора приводит к подавлению полиэлектролитного набухания. Поэтому максимум на кривых зависимости при-

веденной вязкости от pH снижается при повышении концентрации полиэлектролита или при введении в раствор низкомолекулярных солей (рис. 7, кривые 1, 2). Начальный пологий участок зависимости приведенной вязкости от pH для раствора полиметакриловой кислоты (рис. 7, кривая 3) соответствует начальному участку кривой титрования этой поликислоты (см. рис. 5) и обусловлен сохранением в этой области pH исходной компактной вторичной структуры макромолекул.

Для водных растворов сильных полиэлектролитов таков, проходящая через максимум, зависимость вязкости от pH раствора не характерна, так как молекулы максимально заряжены и имеют развернутую форму уже в исходном водном растворе. В процессе титрования сильного полиэлектролита возможно изменение лишь ионной силы раствора, которая хоть и влияет на конформацию макромолекул, но не так сильно, как зарядке полимерной цепи.

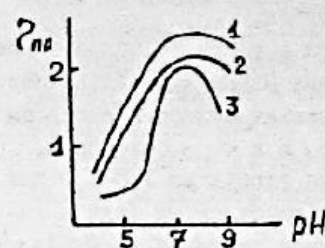


Рис. 7.

Зависимости приведенной вязкости от pH водных растворов полиакриловой кислоты (1, 2) разных концентраций: $C_1 < C_2$ и полиметакриловой кислоты (3)

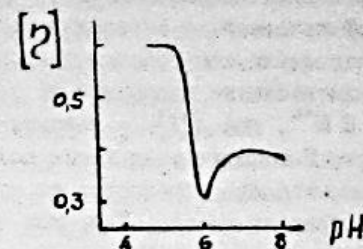


Рис. 8.

Зависимость характеристической вязкости от pH водного раствора полиглутаминовой кислоты

Иного характера зависимости вязкости от pH наблюдается для водного раствора ионизирующего полипептида, например, полиглутаминовой кислоты (рис. 8). При низких значениях pH макромолекулы полиглутаминовой кислоты практически недиссоциированы и имеют палочкообразную конформацию α -спирали, что обуславливает высокую вязкость раствора. Зарядение молекул поликислоты вызывает разрушение α -спиральной конформации, переход ее в конформацию статистического клубка и сопровождается падением вязкости раствора. Дальнейшее изменение вязкости с увеличением pH раствора — связано

с полиэлектролитным набуханием уже клубкообразных макромолекул.

Конформационный переход спираль-клубок, выражающийся в резком падении вязкости раствора, сопровождает процесс денатурации нуклеиновых кислот. При нагревании, подкислении, сильном подщелачивании, а также при действии веществ, разрушающих водородные связи таких, как формалин, мочевина и др., спиральные комплексы ДНК распадаются на отдельные цепи, имеющие конформацию статистического клубка.

Конформационный переход спираль-клубок происходит настолько в узком интервале изменения условий, что напоминает плавление. Однако этот переход не является фазовым, так как в одномерной системе, какой является полимер в конформации спирали, невозможно расслоение на фазы. Кроме того, при очень больших размерах спиральная макромолекула не остается прямолинейной, как одномерный кристалл, а сворачивается в клубок.

Об изменении конформации макромолекул в растворе можно также судить по величине параметра α уравнения Марка-Куна-Хаувиша:

$[\eta] = K M^{\alpha}$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора полимера, M — молекулярная масса полимера, K и α — постоянные.

Известно, что α изменяется от нуля для глобул до 1,8–2,0 для палочкообразных частиц. Так, для многих глобулярных белков характеристическая вязкость имеет постоянное значение ($\sim 0,04$ дл/г) и не зависит от молекулярной массы полимера, т.е. $\alpha = 0$. В растворе сильного полиэлектролита при достаточно высокой ионной силе раствора (например, для полифосфата натрия в 0,4M бромиде натрия) $\alpha = 0,5$, т.е. цепь имеет конформацию статистического клубка; с уменьшением ионной силы такого раствора параметр α увеличивается. Для полиэлектролитов в заряженной форме в бессолевом водном растворе, а также для полипептидов в незаряженном состоянии в конформации α -спирали $\alpha = 1,8-2,0$.

По величине параметра α можно судить о конформации в растворе очень протяженных жестких частиц, какими, например, являются макромолекулы ДНК. Молекулярная масса двухцепочечной ДНК лежит в пределах $10^5 - 10^6$. Для ДНК с молекулярными массами ниже 10^5 величина параметра α близка к 1,8, т.е. макромолекулы имеют конформацию жесткого стержня. А при очень высоких молекулярных массах (больше 10^5) параметр α равен 0,7. Это говорит о

тем, что жесткие протяженные макромолекулы ведут себя в растворе не как стальные иглы, а как стальная проволока, т.е. в процессе теплового движения сворачиваются в рыхлые клубки.

Более того, жесткие молекулы ДНК в определенных условиях могут принимать компактную глобулярную конформацию. При ухудшении качества растворителя, что достигается введением в водно-солевой раствор ДНК высокомолекулярного сильно набухающего полимера (например, полиметилгликоли), происходит расслоение гомогенного раствора. Однако, вместо макроскопической границы между фазами наблюдается компактизация каждой отдельной молекулы ДНК. Происходит конформационный кооперативный переход клубок-глобула, имеющий характер фазового. Напомним, что клубок отличается от глобулы тем, что объемная доля растворителя в полимерном клубке близка к единице, а в глобуле — существенно меньше. Так как у жесткой двойной спирали нет мест легкого перегибания, глобулы ДНК имеют форму так называемых торов-глобул, в центре которых находится дырка. Предполагается существование подобных структур и в природе, поскольку объемный рыхлый клубок ДНК не может поместиться в клетке, а роль веществ, способствующих компактизации ДНК, в клетке могут играть белки.

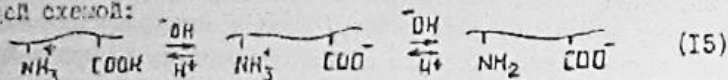
Способность полиэлектролитов к конформационным изменениям позволила создать модель механохимической машины, так называемой, "pH-мускул", работающей по принципу превращения химической энергии в механическую работу. Если к волоконцу из слабо смоченной полиакриловой кислоты подвесить грузик, то при подщелачивании поликислоты макромолекулы заряжаются и раскручиваются, что приводит к удлинению нити, а при подкислении макромолекулы теряют заряд и скручиваются, волоконце сокращается и поднимает грузик на некоторую высоту. Таким образом, за счет энергии конформационной — деионизации совершается механическая работа. Способность к обратимым механохимическим циклам является специфическим свойством именно полимерных систем. Ионизация малых молекул также сопровождается электростатическим отталкиванием и расширением системы. Но такая система не выполняет механохимического цикла, так как нет валентных связей между заряженными группами, как в макромолекулах, которые обеспечивают бы сохранение целостности системы при растяжении, и нет возвращающих упругих сил, обусловленных изменением конформационной энтропии. Циклы ки-

ных образцов построены из полиэлектролитов — белков и движение мускулов есть также результат превращения химической энергии в механическую, однако механизм механикохимического цикла в живом организме более сложный, чем в рассмотренной здесь простой модели.

5. Особенности поведения полиэлектролитов

Полиэлектролиты, макромолекулы которых содержат одновременно и кислотные и основные группы, в зависимости от pH среды могут вести себя либо как поликислоты, либо как полиоснования. И тогда им в равной мере присущи все рассмотренные выше свойства линейных полиэлектролитов. Но полиэлектролиты обладают и рядом специальных свойств, обусловленных наличием в их молекулах групп различной природы.

В кислой среде диссоциация кислотных групп значительно подавлена, а в результате диссоциации основных групп макромолекула превращается в поликатион, т.е. приобретает положительный заряд. В щелочной среде, наоборот, диссоциируют, главным образом, кислотные группы и макромолекула приобретает отрицательный заряд. В промежуточной области макромолекулы представляют собой дипольные ионы. Эти представления могут быть иллюстрированы следующей схемой:



Если определять кислоты как вещества, способные отдавать протоны, а основания как вещества, способные присоединять протоны, то группы $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COOH}$ следует рассматривать как кислотные, а группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COO}^-$ как основные. Тогда при титровании щелочью кислого раствора полиэлектролита последний ведет себя как двухосновная кислота. Если исходить из нейтрального водного раствора полиэлектролита, в котором его молекула находится в виде дипольных ионов, то при титровании такого раствора кислотой изменяется сила кислотных групп, так как основные группы при этом остаются без изменения, а происходит фактически подавление диссоциации карбоксильных групп. Соответственно при титровании щелочью изменяется сила основных групп.

Кривые титрования белков, являющихся полиэлектролитами, носят характер плавных кривых часто без заметных перегибов. Это обус-

ловлено различными причинами. Макромолекулы белков содержат обычно несколько типов как основных, так и кислотных групп, каждый из которых имеет свое значение pH и характеризуется своей точкой перегиба на кривой титрования. Но даже одному типу групп свойственно несколько значений pH в зависимости от расположения этих групп на поверхности или внутри белковой глобулы. Наконец, описанные выше электростатические эффекты, которые приводят к сглаживанию кривых титрования поликислот (или полиоснований), действуют также и в случае полиэлектролитов.

Нуклеиновые кислоты, особенно ДНК, хоть и являются полиэлектролитами, однако в широкой области pH (4 — 11), где устойчива природная структура макромолекул, не обнаруживают полиэлектролитных свойств. Это обусловлено тем, что макромолекулы ДНК образуют настолько жесткую вторичную структуру, что ни pH, ни конная сила раствора практически не влияют на их свойства. При этом группы с основными свойствами спрятаны внутри двойной спирали, а остатки фосфорной кислоты всегда полностью диссоциированы. Растворы с натриевой ДНК обычно в водно-солевых растворах, так как при понижении ионной силы раствора ($< 10^{-3} \text{M}$) усиление отталкивания отрицательно заряженных звеньев цепи приводит к разрушению спиральной структуры. В достаточно кислой среде (pH = 3,0 — 3,5) и в сильно щелочной (pH = 12) также наблюдается разрушение спиральной структуры (денатурация) ДНК: в кислой области из-за зарядки основных групп, в щелочной — вследствие кислотной диссоциации OH-групп оснований. Денатурированная ДНК ведет себя как частотный полиэлектролит.

pH обнаруживает полиэлектролитное поведение и в нативном состоянии, так как ее молекулы содержат, наряду со спиральными жесткими структурами, аморфные участки в тех местах, где нарушается комплементарность оснований. Аморфные области играют роль шарниров, позволяющих цепи РНК более гибкими, чем у ДНК.

Значение pH раствора полиэлектролита, при котором средний суммарный заряд макромолекулы равен нулю, называется электростатической точкой (ИЭТ). Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиэлектролита и является важной константой полиэлектролита. ИЭТ нуклеиновых кислот лежит в области pH = 1-2. Существуют белки с различными ИЭТ, например, от 1,1 для пепсина до 11,0 для калексина, хотя для большинства белков ИЭТ лежит в пределах pH = 4 — 7. На

различия в ИЭТ основано фракционирование смесей белков, например, методом электрофореза. При определении ИЭТ учитывается суммарный заряд макромолекул, обусловленный не только диссоциацией кислотных и основных групп полиамфолита, но и специфическим связыванием посторонних ионов из раствора. Поэтому ИЭТ не может быть определена из кривой титрования. Кривая титрования не дает величины полного заряда макромолекулы, а только той ее части, которая вызвана связыванием и диссоциацией ионов водорода. ИЭТ определяется с помощью электрокинетических методов (в частности, электрофореза), либо косвенным путем по изменению свойств, связанных с зарядом макромолекул. Степень набухания, растворимость полиамфолитов, осмотическое давление и вязкость их растворов в ИЭТ проходят через минимум. Вязкость в ИЭТ минимальна (рис.9), поскольку полимерная цепь принимает свернутую конформацию из-за взаимного притяжения присутствующих

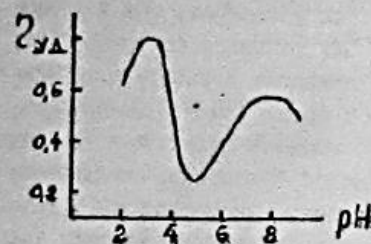


Рис.9.

Зависимость удельной вязкости водного раствора полиамфолита от pH

в равном количестве противоположно заряженных групп. При удалении от ИЭТ цепь полиамфолита приобретает суммарный положительный (в кислой области pH) или отрицательный (в щелочной области pH) заряд и из-за взаимного отталкивания одновременно заряженных звеньев разворачивается. Увеличение ионной силы раствора приводит к подавлению разворачивания макромолекул вдали от ИЭТ и, напротив, к увеличению разворачивания вблизи ИЭТ.

pH водного раствора полиамфолита (в отсутствие посторонних ионов) определяется только диссоциацией собственных ионизированных групп и называется изоионной точкой (ИЭТ). Заряд макромолекул в этой точке зависит от природы и соотношения кислотных и основных групп в молекуле полиамфолита. Изионная точка совпадает с изоэлектрической только в случае, если она равна pH=7. Это следует из условия электронейтральности изионного раствора:

$$n_p \bar{z} + [H^+] = [OH^-] \quad (16)$$

где n_p — молярная концентрация полиамфолита, $\bar{z}$ — средний суммарный заряд моля полиамфолита в изионном состоянии. Если $\bar{z} = 0$, то $[H^+] = [OH^-]$, т.е. pH = 7. Во всех остальных случаях макромолекула в изионном состоянии имеет заряд, отличный от нуля. Однако в случае белков макромолекулы содержат, в основном, слабые кислотные и основные группы, и суммарный заряд таких молекул в чистом водном растворе не слишком отличается от нуля. Например, пусть pH изионного раствора равен 4, молекулярная масса полиамфолита 10^4 и концентрация раствора 1% (т.е. ~ 10 г/л), то из условия электронейтральности раствора получим: $\bar{z} = -0,1$. Следовательно, если ИЭТ отличается от нейтрального значения pH не больше, чем на ± 4 единицы и концентрация полиамфолита достаточно высока, то заряд макромолекул в ИЭТ близок к нулю. Тогда определение ИЭТ сводится к определению точки нулевого заряда. Однако, как следует из уравнения (16), ИЭТ в отличие от ИЭТ зависит от концентрации раствора. С уменьшением концентрации изионного раствора полиамфолита увеличивается эффективный заряд макромолекул и изменяется величина pH раствора (в кислой области увеличивается, в щелочной — уменьшается). Однако при достаточно высокой концентрации ($\geq 1\%$) заряд макромолекул в изионном растворе становится очень малым и ИЭТ практически не зависит от концентрации раствора.

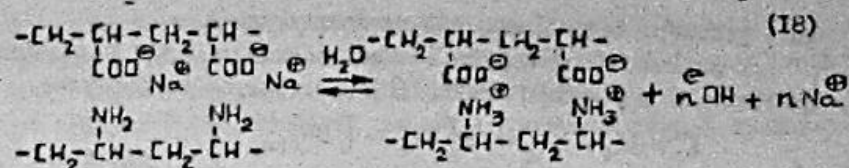
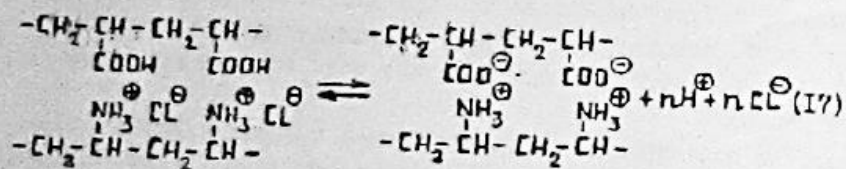
ИЭТ отвечает тому значению pH раствора, при котором избирательное поглощение ионов H^+ или OH^- полиамфолитом из раствора отсутствует. Поэтому ИЭТ может быть определена, во-первых, из кривых титрования полиамфолита. Выполняя титрование при разных ионных силах раствора, получают серию кривых титрования, которые различаются наклоном в кислой и щелочной областях, но все пересекаются в одной точке, соответствующей ИЭТ. Во-вторых, ИЭТ можно определить путем подбора того значения pH раствора кислоты или щелочи, которое не изменяется при добавлении в этот раствор полиамфолита. Наконец, в-третьих, ИЭТ находят как pH изионного раствора, т.е. раствора полиамфолита в воде в отсутствие посторонних ионов.

Изоточки растворов полиамфолитов очень чувствительны к влиянию неорганических солей, ионы которых могут избирательно сорбироваться на цепях полиамфолита. Если полиамфолит сорбирует одинаковое количество анионов и катионов солей, то положение изоточек не изменяется. Преимущественное связывание катиона или аниона соли приводит к смещению изоточек, причем изоионная и изоэлектрическая точки смещаются по шкале pH в противоположные стороны.

Рассмотрим в качестве примера случай преимущественного связывания анионов макромолекулами полиамфолита. Последние приобретают при этом не скомпенсированный отрицательный заряд. Для того, чтобы средний суммарный заряд макромолекулы оставался равным нулю, ей нужно дополнительно сообщить некоторый положительный заряд, что достигается в более кислых растворах. Следовательно, ИЭТ сместится в кислую область. Напротив, если рассматривать соотношение только H^+ и OH^- ионов, связанных полимерной цепочкой, то избыточная адсорбция анионов обычно сопровождается вытеснением в раствор части связанных OH^- ионов. И для того, чтобы восстановить прежнее состояние макромолекулы, необходимо добавить в раствор щелочь. Таким образом, ИИТ сместится в щелочную область. Аналогичные рассуждения можно привести для случая преимущественного связывания катионов. Тогда ИЭТ сместится в щелочную, а ИИТ в кислую область.

6. Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролитов

Кооперативный характер взаимодействия является причиной существенного сдвига равновесия в ионных химических реакциях между полиэлектролитами по сравнению с теми же реакциями их низкомолекулярных аналогов. В качестве примера рассмотрим реакцию обмена между полиакриловой кислотой и поливинилпиридином в кислых и щелочных средах:



В обеих реакциях равновесие заметно смещено вправо, т.е. фактически слабый полимерный кислотный электролит эффективно вытесняет сильную низкомолекулярную кислоту из ее соли с полимерным основанием, а слабое полимерное основание эффективно вытесняет щелочь из ее соли с полимерной кислотой. Одним из продуктов реакций (17) и (18) является полиэлектролитный солевой комплекс. При стехиометрических соотношениях исходных полимерных компонентов и высоких степенях превращения полиэлектролитный комплекс нерастворим в воде, так как ионогенные группы полиионов оказываются взаимно блокированными.

Степень превращения (θ) в реакции между полиэлектролитами можно определить как долю функциональных групп, связанных солевыми связями, от общей концентрации функциональных групп любого компонента (при эквивалентных соотношениях противоположно заряженных полиэлектролитов в смеси): $\theta = C_K/C_0$, где C_K — основомольная концентрация солевых связей, C_0 — исходная основомольная концентрация любого полиэлектролита.

Из кривой потенциометрического титрования смеси слабой поликислоты и соли полноразложения можно рассчитать θ при некоторых значениях pH раствора по формуле:

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{пк} \quad (19)$$

где q_{NaOH} — количество введенной щелочи (г-экв); V_0 — объем реакционной смеси (л); $[H^+]$ — концентрации протонов в растворе (г-ион/л); $[H^+]_{пк}$ — концентрация протонов в растворе, создаваемая непрореагировавшей поликислотой (г-ион/л). $[H^+]_{пк}$ не поддается экспериментальному определению и рассчитывается по формуле: $[H^+]_{пк} = \sqrt{K_{кар,пк} \cdot C_0}$ в предположении, что диссоциация полимерной кислоты описывается характеристической константой диссоциации $K_{кар,пк}$; такое допущение справедливо при $pH \leq pK_{кар,пк}$.

ного раствора поликислоты той же концентрации.

Для реакции между слабым полиоснованием и солью поликислоты, протекающей в щелочной среде, θ определяется по формуле:

$$C_k = \theta C_0 = \frac{q_{\text{нкл}}}{V_0} + [\text{OH}^-] - [\text{OH}^-]_{\text{по}} \quad (20)$$

где $q_{\text{нкл}}$ — количество введенной кислоты (г-экв); $[\text{OH}^-]$ — концентрации гидроксильных групп в реакционной смеси (г-кон/л); $[\text{OH}^-]_{\text{по}}$ — концентрация гидроксильных групп, создаваемая непрореагировавшим основанием (г-кон/л) и рассчитываемая по формуле: $[\text{OH}^-]_{\text{по}} = \sqrt{K_w \cdot C_0 / K_{\text{хар.по}}}$, где K_w — ионное произведение воды; $K_{\text{хар.по}}$ — характеристическая кислотная константа полизащипа полиоснования. Расчет по формуле (20) справедлив только при $\text{pOH} \leq \text{pOH}$ раствора полиоснования той же концентрации.

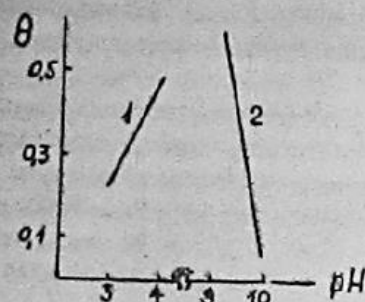
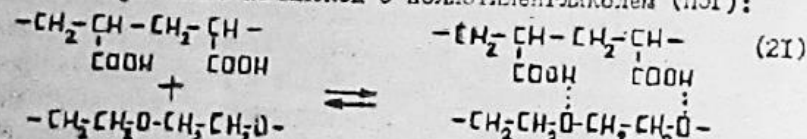


Рис. 10.

Зависимость степени превращения от pH в реакциях обмена между поликислотой и солью полиоснования (1), полиоснованием и солью поликислоты (2)

стехиометрические комплексы с полиэтиленгликолем (ПЭГ):



Комплексы поликислот с ПЭГ водорастворимы. В стабилизации комплекса ПЭГ с ПЭГ помимо водородных связей существенную роль играют гидрофобные взаимодействия. Взаимное связывание полярных групп макромолекул приводит к сдвигу равновесия диссоциации

поликислоты в сторону недиссоциированной формы, а также и гидрофобизации частиц поликомплеса и сворачивание их в компактные клубки. Поэтому за такими реакциями можно следить как по изменению pH, так и по изменению вязкости растворов смесей полимеров (рис. II).

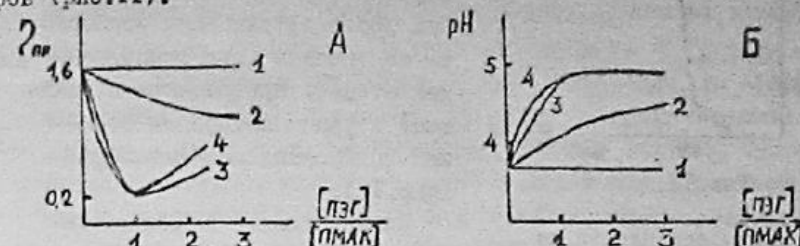


Рис. II.

Зависимости приведенной вязкости (А) и pH (Б) водных растворов смесей ПЭГ с олиго- и полиэтилениколем разных молекулярных масс ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4$) от основного молярного соотношения компонентов в смеси.

О кооперативном характере реакций типа (17), (18) и (21), приводящих к образованию поликомплесов, свидетельствует также тот факт, что эти реакции не идут, если в качестве исходных компонентов использовать соответствующие модельные низкомолекулярные вещества или даже если только один из компонентов является полимером. При этом движущей силой реакции (17, 18) образования полиэлектролитных комплексов является выигрывание энтропии системы за счет освобождения противоионов, а тепловой эффект таких реакций в большинстве случаев мал. Образование же поликомплесов за счет водородных связей происходит благодаря выигрыванию энергии. При этом выигрыш в энтропии при взаимодействии олигомера с полимером значительно меньше, чем при взаимодействии малых молекул с полимером, так как звенья уже связаны в цепочку в случае олигомера. Это и приводит к смещению равновесия реакции в сторону образования комплекса.

Изучая реакции типа олигомер-полимер при разных молекулярных массах олигомера, можно определить критическую длину цепи олигомера, начиная с которой олигомер приобретает способность кооперативно взаимодействовать с полимером. Если при образовании полиэлектролитных комплексов критическая степень полимеризации

составляет $R_{кр} = 6-8$ звеньев, то для ПЭГ, образующего комплекс с ЦПАК, $R_{кр}$ в 7 раз больше, а для ПАК, взаимодействующего с ЦПАК, в 20 раз больше. Во всех случаях это отражается в резком росте эффективной константы связывания (при фиксированной степени превращения в реакцию) в узком интервале степеней полимеризации олигомера (рис.12).

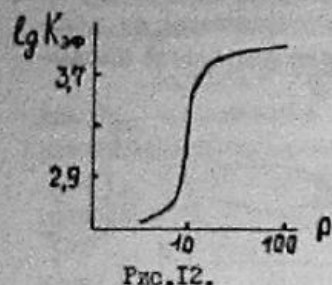


Рис.12.
Зависимость эффективной константы связывания от степени полимеризации олиго- и полифосфатов в реакции с полиосновани-ем ($\phi=0,3$)

Нуклеиновые кислоты существуют в клетке только в виде комплексов с белками, так называемых нуклеопротеидов. Поскольку фосфатные остатки нуклеотидов диссоциированы в молекулах нуклеиновых кислот, последние представляют собой фактически полианионы, которые склонны взаимодействовать с белками основного характера, несущими положительно заряженные группы. С другими белками нуклеиновые кислоты взаимодействуют за счет образования водородных связей. Например, вирусы являются нуклеопротеидами. В частности, хорошо изученный вирус табачной мозаики состоит на 9% из РНК и на 91% из белка: палочкообразная частица вируса представляет собой спиральную молекулу РНК, окруженную белковой оболочкой. Нуклеопротеиды участвуют в передаче генетической информации в живом организме.

6. Ионнообменные свойства полиэлектролитов сетчатого строения

Полиэлектролиты сетчатого строения (кониты, ионообменные смолы) не растворимы ни в каких растворителях, но ограниченно набухают в воде и других полярных жидкостях благодаря наличию большого числа полярных групп. Набухание конита протекает обратимо и характеризуется равенством осмотического давления внутреннего

раствора и упругости эластичной сетки полимера.

В воде ионогенные группы сшитого полиэлектролита диссоциируют с образованием положительно или отрицательно заряженного макромолекулярного каркаса и подвижных малых противоионов, которые могут обмениваться на эквивалентное количество других подвижных ионов того же знака из раствора. В зависимости от знака обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты. Катиониты — это кониты, содержащие кислотные группы ($-SO_3H$, $-COOH$, $-SH$, $-PO(OH)_2$ и др.), способные к обмену катионов. Аниониты содержат основные группы ($-NR_3Cl$, $-NH_2$ и др.) и способны к обмену анионов. Существуют также амфотерные кониты, в которых может осуществляться одновременно и катионный, и анионный обмен.

Ионный обмен можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, протекающую по схеме:



где R — элементарное звено конита, содержащее одну активную группу, M_1 , M_2 — обменивающиеся ионы, z_1 , z_2 — заряды ионов. Обмен ионов обратим и происходит в стехиометрических соотношениях. Возможное отклонение от эквивалентности обмена указывает на неидеальный (молекулярный) характер связывания ионов. Обратимость ионного обмена позволяет легко регенерировать кониты после их использования.

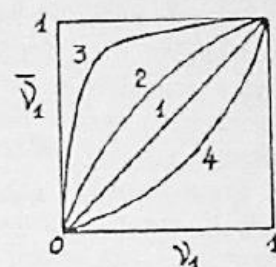


Рис.13.

Изотермы обмена ионов

Качественно состояние равновесия ионного обмена при постоянных температуре и концентрации раствора характеризуют изотермой обмена (рис.13), которая представляет собой зависимость эквивалентной доли противоиона в коните ($\bar{\gamma}_1$) от эквивалентной доли того же иона в растворе (γ_1).

$$\bar{\gamma}_1 = \frac{z_1 \bar{n}_1}{z_1 \bar{n}_1 + z_2 \bar{n}_2}, \quad \gamma_1 = \frac{z_1 n_1}{z_1 n_1 + z_2 n_2},$$

где $\bar{n}_1$, $\bar{n}_2$ и n_1 , n_2 — молярные концентрации обменивающихся ионов соответственно в коните и в растворе. Изотерма обмена показывает, в какой степени соотношение концентраций обменивающихся ионов в коните отличается от соотношения

их в растворе. Прямолинейная изотерма обмена (рис.13, прямая 1), - когда концентрации иона одинаковы в ионите и в растворе, практически не наблюдается. В реальных системах ионит всегда предпочтительно поглощает какой-то один вид ионов. Нелинейный характер изотерм обмена (рис.13, кривые 2-4) свидетельствует о селективности ионита к одному из ионов.

Количественно состояние ионообменного равновесия характеризуется термодинамической константой равновесия (K):

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K,$$

где ΔG° - изменение стандартной энергии Гиббса при ионном обмене и сорбции/десорбции растворителя и электролита. Если сорбцией и десорбцией электролита и изменением набухания ионита при обмене ионов можно пренебречь, то константа $K = (\bar{a}_1/a_1)^{1/2} \cdot (a_2/\bar{a}_2)^{1/2}$,

где $\bar{a}_1, \bar{a}_2$ и a_1, a_2 - активности ионов соответственно в фазе ионита и в растворе при равновесии. Ввиду трудности определения активности ионов в фазе ионита, пользуются коэффициентом равновесия, который вычисляют по аналогичной формуле, используя вместо активности равновесные молярные концентрации ионов в растворе и в фазе ионита. Тепловой эффект ионного обмена небольшой (1-2 ккал/моль) и общий объем системы практически не изменяется при обмене ионов, поэтому температура и внешнее давление почти не влияют на положение равновесия.

Обычно коэффициенты равновесия имеют величину порядка нескольких единиц, не больше 10. Более высокие значения коэффициентов равновесия (до 10^2-10^4) свидетельствуют о селективности ионита к данному иону. Избирательность связывания ионов ионитом определяется природой ионита и обменивающихся ионов: а) ионит предпочтительнее поглощает ионы с большим зарядом ($Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+}$); б) ионит проявляет большее сродство к ионам меньшего размера в гидратированном состоянии ($Li^+ < Na^+ < K^+$), которые вызывают меньшее набухание ионита, поскольку эластичная сетка молекулярного каркаса ионита стремится занять наименьший объем и оказывает сопротивление набуханию; в) легко полярзуемые ионы сильнее поглощаются ионитом, а это обычно ионы большого размера в гидратированном состоянии; этот эффект может подавлять действие эффекта (б); г) наконец, избирательность поглощения ионов ионитом наблюдается всегда, когда связь катион-анион утрачивает свою ге-

терополярность и становится ковалентной, или помимо электростатических возникают другие виды взаимодействий (дисперсионные, донорно-акцепторные, водородные связи и т.д.), т.е. при образовании комплексных соединений между ионом и ионитом.

Селективность ионита растет с увеличением числа фиксированных зарядов и количества поперечных связей в ионите, при условии, конечно, что размеры ячеек в каркасе ионита больше размеров обменивающихся ионов. Понижение температуры и разбавление раствора также способствует специфическому связыванию ионов ионитом.

Скорость ионного обмена лимитируется диффузией ионов в ионите, так как собственно химический обмен ионов, как всякая обменная реакция, протекает быстро. А диффузия ионов зависит от многих факторов: температуры и концентрации раствора, заряда и размера обменивающихся ионов, степени сшивки и размера гранул ионита. Измельчение гранул ионита, применение сильно набухающих смол, перемешивание системы ускоряет процесс обмена ионов.

Способность ионита к обмену ионов характеризуют величиной его обменной емкости, которая показывает количество (мг-экв) способных к обмену ионов в единице массы (Ir) сухого или в единице объема (Icm³) набухшего ионита. Выражают обменную емкость в мг-экв/г или мг-экв/см³. Различают полную и равновесную обменные емкости.

Полная обменная емкость (ПОЕ) определяется количеством ионогенных групп, входящих в состав ионита, и является постоянной величиной, составляющей обычно несколько мг-экв/г.

Равновесная обменная емкость (РОЕ) зависит от условий, в которых она определяется: pH равновесного раствора, концентрации и температуры раствора электролита, свойств обменивающихся ионов, структуры ионита и его набухаемости, и является, вообще говоря, переменной величиной.

Обменную емкость ионитов определяют из коротких потенциометрических титрований ионитов, которые, в целом, аналогичны кривым титрования линейных полиэлектролитов. Различие их состоит в том, что начальное значение pH водной фазы, например, катионита, существенно выше (алионита - ниже), чем для соответствующего линейного полиэлектролита. Это обусловлено тем,

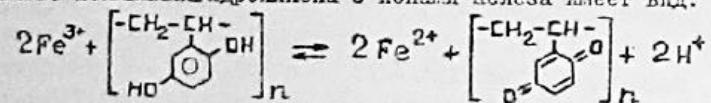
что даже в случае сильного конъюкта все противоионы (H^+ или OH^-) находятся в фазе конъюкта. Кроме того, кривые титрования, особенно сильных конъюктов, очень чувствительны к присутствию в растворе электролита. Так, при титровании щелочью сильного катионита в присутствии хлорида натрия конъюктный обмен идет до добавления щелочи, что приводит к существенному снижению начального pH водной фазы конъюкта. Слабый катионит в водородной форме практически не диссоциирован и конъюктный обмен начинает идти только после добавления щелочи. Поэтому хлорид натрия мало влияет на начальный pH водной фазы слабого конъюкта.

По количеству щелочи или кислоты, помещенной на нейтрализацию всех ионогенных групп конъюкта, определяют максимальную, т.е. полную обменную емкость конъюкта. РОЕ сильных конъюктов равна ПОЕ и не зависит от pH среды, так как их ионогенные группы полностью диссоциированы практически во всей области pH (1,5 - 12,5). РОЕ катионитов и анионитов зависит от рК активной группы конъюкта и pH раствора.

Количественно оценить рК активных групп конъюкта довольно сложно ввиду различия pH водной фазы и фазы конъюкта. Это можно сделать, используя специальную технику (микроэлектроды) или грубо оценить по кривой титрования, полученной в присутствии избытка нейтральной соли. Значения рК активных групп слабого конъюкта, в первом приближении, совпадают с аналогичными данными для растворимых полиэлектролитов.

Таким образом, полиэлектролиты сетчатого строения, наряду со сходством, обладают рядом специфических свойств, отличающих их от линейных растворимых аналогов.

К конъюктам несколько принадлежит особый класс соединений, получивших название электрообменных смол (электрообменников). Вообще говоря, это вещества, способные не к обмену электронами, а лишь к переносу электронов, т.е. способные к реакциям окисления-восстановления с низкомолекулярными компонентами раствора. Например, обратимая реакция окисления-восстановления смолы на основе поливинилпирролидона с ионами железа имеет вид:



Особенностью такой реакции является то, что смола-восстанови-

тель (окислитель) не загрязняет раствор посторонними веществами, как это имеет место при использовании обычных окислителей и восстановителей. Электрообменники применяются для удаления из воды растворенного в ней кислорода, что важно в борьбе с коррозией.

Экспериментальная часть

Работа I. Определение констант диссоциации полимерной кислоты и её низкомолекулярного аналога

Цель работы: получение кривых потенциометрического титрования и зависимостей рК от α для поликислоты и её низкомолекулярного аналога; получение зависимости вязкости раствора слабой поликислоты от pH и кривой титрования поликислоты в присутствии хлорида натрия.

Реактивы: водные растворы полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот концентрации 0,05 основомоль/л; водные растворы пропионовой и изомасляной кислот концентрации 0,05 М; водный раствор NaOH концентрации 0,1 М; NaCl, сухая соль.

Приборы и посуда: иономер универсальный ЭВ-74, магнитная мешалка, весы аналитические, вискозиметр, секундомер, груша резиновая, стаканчики на 50 мл (3 шт.), бюретка на 12 мл.

Работа выполняется на иономере со стеклянным электродом в качестве измерительного при комнатной температуре.

Порядок работы на иономере

1. При необходимости корректором механического нуля с помощью отвертки установить стрелку прибора на начальную отметку.
2. Нажать клавиши "t" и "-1+19".
3. Включить прибор в сеть на ~220В, при этом загорается контрольная лампочка. Дать прибору прогреться в течение 30 мин.
4. Промыть электроды дист. водой. Смена растворов под электродами производится путем осторожного поворачивания столика в сторону при поддержании рукой стаканчика с электродами. При смене растворов всегда должна быть нажата клавиша "t".
5. Для установки температуры раствора нажать клавишу "t" и

являющу узкого диапазона измерения pH (-1+4, 4+9, 9+14, 14+19). —

Ручкой "температура раствора" по шкале 0+100 установить стрелку прибора на значение температуры контролируемого раствора.

6. При измерении pH раствора должны быть нажаты клавиши:

— "анионы/катионы",

— "pH",

— необходимого диапазона измерения pH (-1+19, -1+4, 4+9, 9+14, 14+19).

7. Величину pH сначала оценивают по грубой шкале (-1+19), титрование выполняют, пользуясь точной шкалой. При работе в диапазонах 4+9, 9+14, 14+19 отсчеты производят по шкале "0+5", суммируя показание этой шкалы со значением нижнего предела выбранного диапазона (4,9 или 14).

8. Раствор в процессе титрования перемешивается с помощью магнитной мешалки. Для этого стержень магнитной мешалки помещают в стакан с электродами и включают мешалку в сеть.

9. Перед каждым отсчетом следует выждать 1-2 мин. до установления постоянного значения pH. При снятии показаний с прибора мешалку можно не отключать.

10. После окончания работы электроды промывают дистиллированной водой и оставляют погруженными в воду.

Методика работы

Титрование раствора низкомолекулярной кислоты. 20 мл водного раствора проионовой (или изомаляновой) кислоты титруют водным раствором щелочи. Измерения pH производят через каждые 0,5 мл добавленной щелочи. После скачка pH делают еще 2-3 отсчета pH. По окончании титрования тщательно промывают электроды дист.водой.

Форма записи результатов:

Количество добав- ленной щелочи (мл)	pH раствора
--	-------------

Титрование раствора поликислоты. 20 мл водного раствора ПАК (или ПМАК) титруют водным раствором щелочи, одновременно изме-

ря вязкость раствора с помощью вискозиметра. Отсчет величины pH производят через каждые 0,5 мл (для ПАК) или 0,25 мл (для ПМАК до pH = 6, далее через 0,5 мл) добавленной щелочи. После скачка pH делают еще 2-3 отсчета pH.

Вязкость измеряют для исходного раствора поликислоты и затем вблизи следующих значений pH: 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 8,5; 9,5; 11,0. Для измерения вязкости раствор с помощью груши засасывают в вискозиметр так, чтобы уровень раствора был на 3-4 см выше верхней метки над шариком вискозиметра. Грушу отсоединяют от вискозиметра и последний приподнимают в штативе так, чтобы конец капилляра вискозиметра находился над уровнем жидкости в стакане. Секундомером измеряют не менее 3-х раз время прохождения мениском расстояния от верхней до нижней метки на вискозиметре. Перед каждым новым измерением внутренние стенки капилляра и шарика вискозиметра следует смочить рабочим раствором, для чего один раз засасывают и выдавливают из них раствор с помощью груши без измерения времени истечения.

После окончания титрования, тщательно выжав вискозиметр и электроды до pH чистой воды, измеряют время истечения растворителя — дистиллированной воды.

Форма записи результатов:

Время истечения чистого растворителя (сек): t_0 .

Количество добавленной щелочи (мл)	pH раствора	t — время истечения раст- вора (сек)	$\eta_{\text{сн}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{уд}} = \frac{t}{t_0} - 1$
--	----------------	--	------------------------------------	--

Титрование раствора поликислоты в присутствии нейтральной соли. 20 мл раствора ПАК (или ПМАК) титруют водным раствором щелочи в присутствии такого количества соли (NaCl), чтобы концентрация последней в растворе была 0,1 М. Предварительно рассчитав, взвешивают на весах необходимое количество соли и растворяют его в полученном растворе поликислоты. Измерения pH производят через каждые 0,5 мл добавленной щелочи. После скачка pH делают еще 2-3 отсчета pH.

Результаты записывают в виде таблиц, как при титровании низкомолекулярной кислоты.

Обработка результатов

На одном графике строят три кривые потенциометрического титрования, откладывая по оси ординат рН, а по оси абсцисс - объем добавленной щелочи.

Значения рК для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога вычисляют по уравнению (10). Для нахождения степени диссоциации (α) принимают, что в отсутствие щелочи степень диссоциации слабой кислоты равна нулю, а в точке нейтрализации $\alpha = 1$ и что между количеством добавленной щелочи и α прямая зависимость.

Форма записи результатов:

α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	ПАК (или ПМАК)		Пропионовая (изомасляная) кислота	
		рН	рК	рН	рК
0,05	-1,28				
0,1	-0,95				
0,2	-0,60				
0,3	-0,37				
0,4	-0,17				
0,5	0,0				
0,6	0,17				
0,7	0,37				
0,8	0,60				

Строят график зависимости рК от α для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога. Экстраполицией зависимости рК от α к $\alpha = 0$ определяют рК₀ поликислоты. Строят график зависимости удельной вязкости раствора поликислоты от рН раствора.

Задание: объяснить различие в поведении полимерной кислоты и ее низкомолекулярного аналога; как влияет ионная сила раствора на поведение полиэлектролита в растворе; объяснить зависимость вязкости раствора поликислоты от рН раствора.

Работа 2. Определение изменения энергии Гиббса при конформационном переходе полиметакриловой кислоты

Цель работы: получение кривых потенциометрического титрования и кривых зависимости вязкости от рН для растворов полиакриловой и полиметакриловой кислоты.

Реактивы: водные растворы полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот концентрации 0,05 основомоль/л; водный раствор NaOH концентрация 0,1 М.

Приборы и посуда: иономер универсальный ЭВ-74; магнитная мешалка; вискозиметр; груша резиновая; стаканчики на 50 мл (3 шт.); бюретка на 12 мл.

Работа выполняется на иономере со стеклинным электродом в качестве измерительного при комнатной температуре. Порядок работы на иономере см. в работе 1.

Методика работы

20 мл водного раствора ПМАК (затем соответственно 20 мл водного раствора ПАК) титруют водным раствором щелочи, одновременно измеряя вязкость раствора, как описано в работе 1. Форма записи результатов та же, что в работе 1.

Обработка результатов

На одном графике строят две кривые потенциометрического титрования для ПМАК и ПАК, на другом графике - две зависимости удельной вязкости растворов ПМАК и ПАК от рН раствора.

Значения рК для ПМАК вычисляют по формуле (10), как описано в работе 1. Строят зависимость рК от α . Для экстраполяции части кривой, отвечающей титрованию неструктурированной формы поликислоты (при высоких значениях рН), на область малых α строят дополнительный график в координатах рН от $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$. Согласно уравнению Гендерсона-Лассальбаха: $\text{pH} = \text{pK}' + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$, где рК' и n - некоторые постоянные для данной концентрации полимера и ионной силы раствора. Зависимость рН от $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ для многих полиэлектролитов приложима в широком интервале α . Для ПМАК эта зависимость имеет вид двух приложимых участков с перегибом между ними, отвечающим области конформационного перехода. Приложимый участок этой зависимости, соответствующий более высоким значениям рН, экстраполируют на область малых α и находят рН_{кис} для α в пределах 0,05-0,30. Вычислив рК_{кис}.

переносят их на график pK от α , получая таким образом полную кривую титрования в координатах $pK - \alpha$ для гипотетической неструктурированной формы ПМАК. Аналогично можно найти несколько точек для экстраполяции зависимости $pK - \alpha$ для структурированной поликислоты на область очень малых α .

Форма записи результатов:

α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	pH	pK	$pK_{\text{экс}}$	$pK_{\text{экс}} = pH_{\text{экс}} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$
----------	-------------------------------	----	------	-------------------	---

Для вычисления изменения энергии Гиббса при конформационном переходе ПМАК необходимо найти разность площадей, ограниченных кривыми pK от α для структурированной и неструктурированной форм поликислоты $(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) \cdot \Delta G_{\text{конф}}^0$ вычисляют по формуле (13).

Задание: объяснить различие в кривых титрования и в зависимости вязкости от pH для растворов ПМАК и ПАК; какие взаимодействия стабилизируют вторичную структуру макромолекул ПМАК.

Работа 3. Определение изоэлектрической точки полиамфолита

Данная работа включает два варианта:

- Определение изоэлектрической точки желатина.
- Определение смещения изоэлектрической точки желатина в присутствии нейтральных солей.

Реактивы: желатин пищевой; водный раствор NaOH (0,02N); водный раствор HCl (0,03N); BaCl₂ и KJ, сухие соли.

Приборы и посуда: лабораторный pH-метр pH-121; термостат; магнитная мешалка; весы аналитические; вискозиметр; секундомер; груша резиновая; колба плоскодонная на 50 мл; цилиндр мерный на 25 мл; бюретка на 12 мл (2 шт.); ячейка для титрования.

Оба варианта работы выполняются на pH-метре pH-121 со стеклянным электродом в качестве измерительного при 40°C.

Порядок работы на лабораторном pH-метре

- При необходимости корректором механического нуля с помощью отвертки установить стрелку прибора на начальную отметку.
- Нажать клавишу "0, t".
- Включить прибор в сеть на ~ 220В; при этом загорается конт-

рольная лампочка. Дать прибору прогреться в течение 20 минут.

- Промыть электроды дистиллированной водой. Смена растворов под электродами производится путем осторожного поворачивания столика в сторону при поддержании рукой стаканчика с электродами. Всегда при смене растворов должна быть нажата клавиша "0, t".
- При нажатой клавише "0, t" ручкой "температура раствора" поставить по верхней шкале показывающего прибора измеренное значение температуры контролируемого раствора.
- Величину pH раствора измеряют сначала по нижней грубой шкале прибора. Для этого нажимают клавишу диапазона "-1+14", затем клавишу "pH".
- Для точного измерения величины pH нажимают клавишу узкого диапазона pH (-1+4; 4+9; 9+14), внутри которого находится значение pH, определенное по грубой шкале.
- Раствор в процессе титрования перемешивается с помощью магнитной мешалки. Для этого стержень магнитной мешалки погружают в стакан с электродами и включают мешалку в сеть.
- Перед каждым отсчетом следует выждать одну-две минуты до установления постоянного значения pH. При отсчете показаний прибора мешалку можно не отключать.
- После окончания работы электроды промывают водой до значения pH дистиллированной воды и оставляют погруженными в воду.

Вариант 3а: Определение изоэлектрической точки желатина.

Цель работы: получение кривой потенциметрического титрования желатина и зависимости вязкости раствора желатина от pH для области pH = 2+10.

Методика работы и обработка результатов

Изоэлектрическую точку желатина определяют по изменению вязкости его раствора при титровании кислотой и щелочью. Готовят 50 мл раствора желатина в воде концентрации 1г/дл. Для этого взвешивают необходимое количество желатина и растворяют его в воде при перемешивании на магнитной мешалке и нагревании до температуры не выше 40°C. Включают термостат для обогрева ячей-

ки для титрования, установив на контактном термометре температуру 40°C .

20 мл приготовленного раствора помещают в термостатированную ячейку и титруют $0,03\text{N HCl}$, одновременно измеряя вязкость раствора. Отсчет величины pH производят сначала через каждые 0,2 мл добавленной кислоты; когда pH начинает изменяться медленно, кислоту добавляют порциями в 0,5 – 1,0 мл. Вязкость определяют для исходного раствора и затем вблизи следующих значений pH: 5,0; 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,1. Для измерения вязкости раствор с помощью груши засасывают в вискозиметр на 3–4 см выше верхней метки над шариком вискозиметра. Грушу отсоединяют от вискозиметра и последний приподнимают в штативе так, чтобы конец капилляра вискозиметра находился над уровнем жидкости в ячейке.

Секундомером измеряют не менее 3-х раз для одного и того же раствора время прохождения мениском расстояния от верхней до нижней метки на вискозиметре. Перед каждым новым измерением внутренние стенки капилляра и шарика следует смочить рабочим раствором, для чего один раз засасывают и выжимают из них раствор с помощью груши без измерения времени истечения.

По окончании титрования электроды и вискозиметр тщательно моют водой, и определяют время истечения растворителя – дистиллированной воды – при 40°C .

Другую порцию (20 мл) раствора желатина титруют $0,02\text{N NaOH}$. Отсчет величины pH производят сначала через каждые 0,2 мл добавленной щелочи, затем щелочь добавляют порциями в 0,5–1,0 мл. Вязкость измеряют для исходного раствора и вблизи следующих значений pH: 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0.

По окончании титрования электроды и вискозиметр тщательно моют водой.

Форма записи результатов

Время истечения растворителя (сек): $t_0 =$

Количество добавленной кислоты или щелочи (мл)	pH	t_0 – время истечения раствора (сек)	$\eta_{\text{сп}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{уд}} = \frac{t}{t_0} - 1$
--	----	--	------------------------------------	--

Строят кривую потенциометрического титрования раствора желатина и кривую зависимости удельной вязкости раствора желатина

от pH раствора. Отмечают изоэлектрическую точку желатина.

Задание: объяснить зависимость вязкости раствора полимерного амфотерного электролита от pH раствора; что такое изоэлектрическая точка полиамфолита, от чего она зависит? объяснить "разрывность" кривой титрования желатина.

Вариант 36: Определение смещения изоэлектрической точки желатина в присутствии нейтральных солей

Цель работы: получение зависимости вязкости раствора желатина от pH в отсутствие и в присутствии нейтральной соли (BaCl_2 или KJ) при титровании желатина кислотой.

Методика работы и обработка результатов

Готовят 50 мл раствора желатина в воде концентрации 1г/дл . Для этого взвешивают необходимое количество желатина и растворяют его в воде при перемешивании на магнитной мешалке и нагревании до температуры не более 40°C . Включают термостат для обогрева ячейки для титрования, установив на контактном термометре температуру 40°C .

20 мл приготовленного раствора помещают в термостатированную ячейку и титруют $0,03\text{N HCl}$, одновременно измеряя вязкость раствора, как это описано в работе 3а. Вязкость измеряют для исходного раствора и вблизи следующих значений pH: 5,0; 4,75; 4,5; 4,25; 4,0. По окончании титрования электроды и вискозиметр тщательно моют водой и определяют время истечения растворителя – дистиллированной воды – при 40°C .

Другую порцию (20 мл) раствора желатина помещают в термостатированную ячейку для титрования. Растворяют в этом растворе такое количество BaCl_2 (или KJ), чтобы концентрация соли в растворе была $0,01\text{M BaCl}_2$ (или $0,02\text{M KJ}$), и титруют раствор желатина кислотой, как описано выше, измеряя вязкость исходного раствора и вблизи тех же значений pH. Форма записи результатов та же, что в работе 3а.

По окончании титрования электроды и вискозиметр тщательно моют водой.

На одном графике строят две зависимости удельной вязкости

от pH для желатина в бессолевом растворе и в присутствии BaCl_2 (или KJ). Отмечают, в какую сторону смещается изоэлектрическая точка желатина в присутствии нейтральной соли.

Задание: объяснить причину смещения изоэлектрической точки полиамфолита в присутствии постороннего низкомолекулярного электролита.

Работа 4. Определение изоэлектрической точки полиамфолита

Цель работы: определение изоэлектрической точки желатина.

Реактивы: желатин пищевой; водный раствор HCl (0,01 N)

Приборы и посуда: лабораторный pH-метр pH-I2I; термостат; магнитная мешалка; весы аналитические; цилиндр мерный на 25 мл; стаканчики на 50 мл (6 шт.).

Методика работы и обработка результатов

Работа выполняется на pH-метре pH-I2I со стеклянным электродом в качестве измерительного при 40°C . Порядок работы с прибором см. в работе 3.

В термостатированной ячейке для титрования готовят последовательно 6 растворов со следующими значениями pH: 6,5; 6,0; 5,5; 5,0; 4,5; 4,0. Для этого к каждой порции в 20 мл дистиллированной воды добавляют необходимое количество 0,01N-ного раствора HCl , измеряя pH растворов при 40°C (pH_1). Затем эти растворы переливают в 6 пронумерованных стаканчиков и в каждый из них вносят такое количество желатина, чтобы получились 1%-ные растворы. Желатин растворяют при перемешивании и нагревании до 40°C на магнитной мешалке. Вновь измеряют pH всех растворов (pH_2).

Форма записи результатов

№/шт	pH ₁	pH ₂	$\Delta \text{pH} = \text{pH}_1 - \text{pH}_2 $

Строят графики зависимости ΔpH от pH_1 . Отмечают изоэлектрическую точку желатина.

Задание: объяснить, что такое изоэлектрическая точка полиамфолита, как ее можно оценить, от чего она зависит.

Работа 5. Определение характеристической вязкости раствора полиэлектролита методом изонейтрального разбавления.

Цель работы: получение зависимостей приведенной вязкости от концентрации для растворов частично нейтрализованной полиакриловой кислоты при разбавлении их водой или водными растворами хлорида натрия разных концентраций; нахождение условий изонейтрального разбавления; определение характеристической вязкости полиэлектролита и степени связывания противоположных макроионов.

Реактивы: водный раствор частично нейтрализованной полиакриловой кислоты (ПАК) степени ионизации 0,5 и концентрации 0,1г/дл; водные растворы NaCl концентраций: 0,005M; 0,0025M; 0,00125M.

Приборы и посуда: термостат; вискозиметр; секундомер; груша резиновая; цилиндры мерные на 10 мл (2шт.).

Работа выполняется на капиллярном вискозиметре Уббелюде при 25°C .

Порядок работы с вискозиметром.

На контактном термометре термостата устанавливают необходимую температуру и включают термостат в сеть на ~220в. Когда требуемая температура будет достигнута,

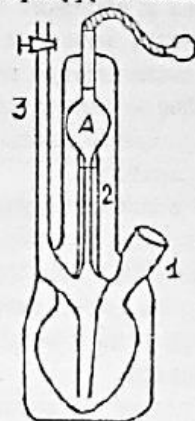


Рис.14
Вискозиметр Уббелюде

в чистый вискозиметр Уббелюде (рис.14) через трубку 1 вводят минимальное количество раствора достаточное для заполнения капиллярной трубки 2 и измерительного шарика 4. При закрытом кране на трубке 3 смачивают раствором внутренние стенки капилляра и измерительного шарика путем всасывания и выдавливания из них раствора с помощью груши, надетой на трубку 2.

После 5-минутного термостатирования при заданной температуре можно приступить к измерению времени истечения раствора. Для этого при

закритом крапе на трубке 3 заповняють капіляр і измерительний шарик, вкасаючи рідинку з допомогою груші завжди приблизно до одного і того ж рівня вище верхньої метки над измерительним шариком. Отсоединяют грушу от прибора и открывают край трубки 3. Жидкость из трубки 3 и шарика А начинает стекать в резервуар вискозиметра. Отмечают по секундомеру время истечения жидкости от верхней метки над измерительным шариком до нижней – под ним. Время истечения определяют не менее 3-х раз, причем отсчеты по секундомеру не должны расходиться более, чем на 0,4 сек. Отклонения, превышающие указанную величину, могут быть вызваны либо колебаниями температуры, либо присутствием пыли в растворе. Поэтому в процессе измерения надо тщательно следить за постоянством температуры и чистотой измеряемых растворов.

Методика работы

В чистый термостатированный вискозиметр помещают 8 мл растворителя – дистиллированной воды. Измерив время истечения воды, вытесняя воду из капилляра с помощью груши. Помещают в вискозиметр 8 мл исходного водного раствора полиэлектrolита и измеряют время истечения растворов при разных концентрациях, выполняя разбавления раствора полимера непосредственно в вискозиметре последовательным добавлением 8 мл, 8 мл, 16 мл воды. После окончания измерения раствор выливают и тщательно моют вискозиметр чистым растворителем. Проверяют время истечения растворителя.

Две серии разбавлений выполняют, используя в качестве растворителя водные растворы хлорида натрия концентраций C_1 и C_2 (по указанию преподавателя: 0,005М; 0,0025М; или 0,00125М). Концентрация исходного раствора полиэлектrolита при этом может быть 0,1г/дл или 0,05 г/дл. Времена истечения чистой воды и разбавленного раствора хлорида натрия практически совпадают.

Одну порцию (8мл) раствора ПАК помещают в чистый вискозиметр, измеряют время истечения этого раствора, затем разбавляют его раствором соли концентрации C_1 , добавляя последовательно 4мл; 8мл; 8мл раствора соли и измеряя времена истечения растворов, как описано выше. Окончив измерения, моют вискозиметр.

Другую порцию (8мл) раствора ПАК той же концентрации помеща-

ют в чистый вискозиметр и выполняют аналогичные измерения, используя для разбавления солевой раствор концентрации C_2 .

Форма записи результатов

Исходный раствор полимера: полимер – _____, растворитель – _____.
Температура измерения: _____

Время истечения чистого растворителя (сек): $t_0 =$ _____

объем раствора	концентрация раствора (г/дл)	t – время истечения раствора (сек)	$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{сп}} = \frac{t}{t_0} - 1$	$\eta_{\text{сп}} = \frac{\eta_{\text{отн}}}{C}$
----------------	------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	--	--

Обработка результатов

На графике строят три кривые зависимости приведенной вязкости от концентрации для разбавлений раствора полиэлектrolита водой и соевыми растворами разных концентраций. Зависимость, имеющую приблизительно линейный характер, экстраполируют к нулевой концентрации полиэлектrolита и находят характеристическую вязкость раствора полиэлектrolита при данной ионной силе раствора (J). На основании уравнения (14) рассчитывают долю свободных противоионов в исходном растворе полиэлектrolита (χ) и степень связывания ($1 - \chi$) противоионов.

Форма записи результатов

Концентрация исходного раствора ПАК (основ-моль/л)	[η]	J	χ	$1 - \chi$
--	------------	-----	--------	------------

Задание: объяснить, чем обусловлено связывание противоионов макроионами и от чего оно зависит; что такое полиэлектrolитное набухание и каковы его причины?

Работа 6. Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектrolитов.

Цель работы: получение кривых потенциометрического титрования слабой поликислоты (полиоснования) и эквивалентных смесей поликислоты с солью полиоснования (полиоснования с солью поликислоты); получение зависимости степени превращения от pH в реакции обмена между молекулами полиэлектrolитов.

Реактивы: водный раствор полиакриловой кислоты (ПАК) концентрации 0,01 н; водный раствор полиоснования — полидиметиламиноэтилметакрилата (ПА) концентрации 0,01 н; водный раствор полиакрилата натрия (ПАК-Na) концентрации 0,01 н; водный раствор хлористоводородной соли полиоснования (ПА-HCl) концентрации 0,01 н; водный раствор HCl (0,1 н); водный раствор NaOH (0,1 н).

Приборы и посуда: лабораторный pH-метр; магнитная мешалка; стаканчики на 50 мл (2 шт); бюретки на 12 мл (2 шт).

Методика работы

Работа выполняется на лабораторном pH-метре pH-121 со стеклянным электродом в качестве измерительного при комнатной температуре. Порядок работы с прибором см. в работе 3.

Титрование растворов поликислоты и полиоснования. 20 мл водного раствора ПАК(или ПА) концентрации 0,005 осново-моль/л титруют раствором щелочи до pH = 11 (или соответственно ПА титруют раствором соляной кислоты до pH = 3). Титрант добавляют по 0,1 мл.

Титрование смесей полиэлектролитов. 20 мл эквимольной смеси (ПАК + ПА-HCl) концентрации 0,005 осново-моль/л, считая на один из компонентов, титруют раствором щелочи до pH=8,5. А 20 мл эквимольной смеси (ПА + ПА'-Na) титруют раствором соляной кислоты до pH=3. Титрант в обоих случаях добавляют по 0,1 мл.

Форма записи результатов

Количество добавленной NaOH или HCl (мл)	pH раствора
--	-------------

Обработка результатов

Строят четыре кривых титрования: ПАК и смеси (ПАК + ПА-HCl), ПА и смеси (ПА + ПАК-Na).

Степень превращения (θ) в реакции обмена, протекающей в кислой области pH, рассчитывают по формуле (19), принимая $pK_{\text{хар.ПАК}} = 4,8$. Расчет выполняют для пяти произвольно выбранных значений pH на кривой титрования смеси (ПАК + ПА-HCl) в области от исходного pH этой смеси до значения pH исходного раствора одной ПАК.

Форма записи результатов

pH	[H ⁺] моль/л	NaOH			$\theta \cdot C_0$	θ
		л	моль	моль/л		

Степень превращения (θ) в реакции обмена, протекающей в щелочной области pH, рассчитывают по формуле (20), принимая $pK_{\text{хар.ПА}} = 6,7$. Расчет выполняют для пяти произвольно выбранных значений pH на кривой титрования смеси (ПА + ПАК-Na) в интервале от исходного pH этой смеси до значения pH исходного раствора одного полиоснования.

Форма записи результатов

pH	[OH ⁻] моль/л	HCl			$\theta \cdot C_0$	θ
		л	моль	моль/л		

На одном графике строят зависимости θ от pH для реакций обмена между полиэлектролитами, протекающих в кислой и щелочной областях pH.

Задание: объяснить причины протекания реакций обмена между слабой поликислотой (полиоснованием) и солью полиоснования (поликислоты); какой вывод следует сделать из зависимости степени превращения в этих реакциях от pH?

Приложение I

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s + \int_{p_0}^{p_0 + \pi} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right)_T dp =$$

$$= \mu_s^0 + RT \ln a_s + \int_{p_0}^{p_0 + \pi} \bar{V}_s dp$$

где μ_s^0 — стандартный химический потенциал электролита,
 $\bar{V}_s$ — парциальный молярный объем электролита, составляющий $\sim 0,1$ л.

$$\mu'_s = \mu_s^0 + RT \ln a'_s$$

$$RT \ln a_s + \int_{P_0}^P \frac{1}{V_s} dP = RT \ln a'_s$$

$$\ln a'_s = \ln a_s + \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \frac{1}{V_s} dP$$

Второе слагаемое в правой части этого равенства можно пренебречь, так как при обычных значениях осмотического давления растворов полимеров $\sim 0,1$ атм второе слагаемое составляет величину порядка $0,0004$ г-моль. Поэтому: $a'_s = a_s$

Приложение 2.

$$\mu_s = \mu'_s$$

$$\mu_s = \mu_s^0 \text{ (при } P=P_0) + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial P} \right)_T dP = \mu'_s + RT \ln a_s + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial P} \right)_T dP =$$

$$= \mu'_s + RT \ln a_s + \int_{P_0}^P \frac{1}{V_s} dP = \mu'_s + RT \ln a_s + \bar{V}_s \pi$$

где μ'_s - стандартный химический потенциал растворителя,
 $\frac{1}{V_s}$ - парциальный мольный объем растворителя, не зависящий от давления при осмотическом давлении раствора полимера порядка $0,1$ атм.

$$\mu'_s = \mu_s^0 + RT \ln a'_s$$

$$RT \ln a_s + \bar{V}_s \pi = RT \ln a'_s$$

$$\pi = - \frac{RT}{\bar{V}_s} (\ln a_s - \ln a'_s)$$

Примем активности компонентов равными их мольным долям (X):

$a_s = X_s$ и учитывая, что при равновесии низкомолекулярный электролит содержится как в ячейке без полиэлектролита, так и в ячейке с полиэлектролитом, получим

$$\ln a_s = \ln X_s = \ln [1 - (X_p + X_s)] \approx -(X_p + X_s)$$

$$\ln a'_s = \ln X'_s = \ln (1 - X'_s) \approx -X'_s$$

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_s} (X_p + X_s - X'_s)$$

Перейдем к молярным концентрациям с учетом, что раствор достаточно разбавленный: $X_1 \gg X_p + X_s$

$$\frac{X_p}{\bar{V}_1} = \frac{N_p}{\bar{V}_1 (N_1 + N_p + N_s)} \approx \frac{N_p}{\bar{V}_1 N_1} = \frac{N_p}{V} = n_p$$

где N_i - число молей компонентов,

n_s - молярная концентрация компонентов,

$\bar{V}_1$ - мольный объем растворителя ($\bar{V}_1 \approx \bar{V}_1^0$)

$$\pi = RT [n_p + n_p \bar{z} + 2(n_s - n'_s)]$$

где n_p - молярная концентрация микроионов,

$n_p \bar{z}$ - молярная концентрация противоионов.

Умножитель 2 учитывает, что электролит при диссоциации дает две частицы в растворе.

Приложение 3.

Принимая $\gamma_{\pm} = \gamma'_{\pm} = 1$ и решая уравнение (6):

$$n_s^2 + (n_p \bar{z}) n_s - (n'_s)^2 = 0, \text{ получим}$$

$$n_s = - \frac{n_p \bar{z}}{2} + \sqrt{\frac{(n_p \bar{z})^2}{4} + (n'_s)^2} = - \frac{n_p \bar{z}}{2} + n'_s \sqrt{1 + \frac{(n_p \bar{z})^2}{2(n'_s)^2}}$$

Второе слагаемое можно разложить в ряд при условии $n_s > n_p \bar{z}$ (согласно формуле $(1 + X)^m = 1 + mX + \frac{m(m-1)}{2!} X^2 + \dots$, где $|X| \leq 1, m > 0$):

$$n_s = n'_s - \frac{n_p \bar{z}}{2} + \frac{n_p^2 \bar{z}^2}{8 n'_s} + \dots \text{ или } n_s - n'_s = - \frac{n_p \bar{z}}{2} + \frac{n_p^2 \bar{z}^2}{8 n'_s} + \dots$$

$$\pi = RT \left(n_p + \frac{n_p^2 \bar{z}^2}{4 n'_s} + \dots \right)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Присланье по высокомолекулярным соединениям, под редакцией В.А. Кабанова, М., "Химия", 1965.
2. Энциклопедия полимеров, М., ВСЭ, т.3, 1977.
3. В.Я. Шестков, В.В. Зекун, С.Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, М., "Наука", 1964.
4. Г. Моравец, Макромолекулы в растворах, М., "Мир", 1967.
5. Ч. Тейлор, Физическая химия полимеров, М., "Химия", 1965.
6. Ф. Гельферах, Иониты, М., ИЛ, 1962.
7. И.А. Плате, А.Д. Литманович, О.В. Ноа, Макромолекулярные реакции, М., "Химия", 1977г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Теоретическая часть

стр.

1. Полиэлектролиты: классификация, применение 1
2. Термодинамика растворов полиэлектролитов 5
3. Ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов 12
4. Гидродинамические свойства линейных полиэлектролитов . 19
5. Особенности поведения полиамфолитов 26
6. Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролитов 30
7. Ионнообменные свойства полиэлектролитов сетчатого строения 34

Экспериментальная часть

1. Определение констант диссоциации полимерной кислоты и её низкомолекулярного аналога 39
2. Определение изменения энергии Гиббса при конформационном переходе полиметакриловой кислоты 42
3. Определение изоэлектрической точки полиамфолита 44
4. Определение изопонной точки полиамфолита 48
5. Определение характеристической вязкости раствора полиэлектролита методом изопонного разбавления 49
6. Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролитов 51
- Литература 56