

Работа 24**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ АМФОТЕРНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ****Цель работы:**

определение изоэлектрической точки амфотерного полиэлектролита по зависимости вязкости и мутности его раствора от pH среды.

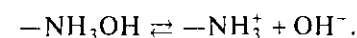
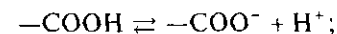
Полиэлектролиты (ПЭ) благодаря наличию в молекулах ионогенных групп способны диссоциировать в воде и других полярных растворителях. Поэтому конформации молекул ПЭ и степень набухания их клубков зависят не только от обычного осмотического проникновения внутрь последних молекул растворителя, но и от электростатического взаимодействия заряженных групп полииона. Степень диссоциации полимерных электролитов определяется природой ионогенных групп, pH и ионным составом растворов.

При увеличении степени диссоциации возрастает электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп макромолекул ПЭ и их клубки, разворачиваясь, стремятся принять конформацию стержня. В результате этого увеличивается эффективный размер макромолекул и существенно изменяются физико-химические свойства растворов, например, возрастает их вязкость, уменьшается интенсивность светорассеяния. При уменьшении степени диссоциации макромолекулы, наоборот, сворачиваются, принимая конформации, отвечающие максимальному значению энтропии. Если pH раствора поддерживают постоянным, то в результате электростатического взаимодействия ионизированной части полярных групп и теплового движения устанавливаются определенные конформации молекул ПЭ. Состояние равновесия их зависит от величины заряда полииона, температуры, концентрации и ионной силы раствора.

В случае амфотерных ПЭ при изменении pH растворов может изменяться не только величина, но и знак заряда полиионов. Поэтому для них зависимости свойств растворов от pH имеют более сложный вид: с минимумом или максимумом в изоэлектрической точке (ИЭТ) и с еще двумя экстремумами в кислой и щелочной областях pH. Такой вид, например, имеют зависимости относительной вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) и мутности (τ) 0,5—1,0 %-х растворов желатины от pH среды.

Желатина представляет собой продукт переработки коллагена — распространенного в природе белкового вещества. В молекулах желатины содержатся как кислотные (карбоксильные), так и основные (амино) группы. Поэтому в водных растворах желатина проявляет

свойства, присущие амфотерным полиэлектролитам, т. е. происходит ионизация кислотных и основных групп:



Степень диссоциации ионогенных групп желатины зависит от pH среды и ионной силы раствора. В кислой среде (относительно изоэлектрической точки), например в присутствии HCl, диссоциация карбоксильных групп подавлена и полиионы содержат в основном положительно заряженные группы $-\text{RNH}_3^+$. В слабокислой среде с увеличением содержания в растворе HCl степень диссоциации аминогрупп повышается. В результате электростатическое отталкивание групп RNH_3^+ возрастает, и молекулярные клубки полиамфолита разворачиваются. Это сопровождается увеличением вязкости и уменьшением мутности раствора. При значительном содержании HCl (при pH < 2,5) степень диссоциации основных групп в результате образования солевой формы RNH_3Cl , наоборот, понижается и как следствие эффективные размеры полиионов уменьшаются.

Такие же конформационные превращения молекул желатины происходят и в щелочных средах, только в этом случае преобладает процесс диссоциации кислотных групп, и полиионы приобретают отрицательный заряд. В слабощелочных средах электростатическое взаимодействие групп RCOO^- приводит к увеличению эффективных размеров полиионов. При значительном повышении щелочности (при pH > 10,5—11,0), так же как и в сильнокислых средах, количество заряженных групп в макромолекулах вследствие образования ионных пар (RCOONa) уменьшается. Поэтому молекулы желатины снова сворачиваются в более плотные клубки.

В области промежуточных значений pH макромолекулы желатины также принимают форму клубков. В изоэлектрической точке, когда число диссоциированных основных и кислотных групп становится одинаковым, суммарный заряд полиионов равен нулю и желатина ведет себя как неионогенный полимер. В этом состоянии полиионов раствор обладает максимальной мутностью и минимальной вязкостью.

ИЭТ является важнейшей электрохимической константой полиамфолитов. Ее можно определить путем потенциометрического титрования или по данным электрофоретических исследований растворов при различных pH. В изоэлектрической точке электрофоретическая подвижность полиионов равна нулю. ИЭТ можно найти также по зависимости от pH любого свойства растворов полиамфолита, связанного с формой и размерами макромолекул, например,

осмотического давления, светорассеяния, вязкости и др. На этих зависимостях в ИЭТ наблюдается четко выраженный экстремум.

Белки являются более сильными кислотами, чем основаниями. Поэтому для достижения ИЭТ в их растворы необходимо ввести некоторое количество кислоты, подавляющее избыточную диссоциацию кислотных групп. Изoeлектрическое состояние в растворах желатины устанавливается при значениях рН от 4,8 до 5,1.

Порядок выполнения работы

Вариант 1. Определение изoeлектрической точки полиамфолита по зависимости относительной вязкости его раствора от рН среды

Для проведения работы необходимы:

- установка для измерения вязкости;
- секундомер;
- рН-метр;
- конические колбы емкостью 50 мл;
- пипетки емкостью 10 мл;
- 1,5 %-й (мас.) раствор полиамфолита, например, желатины;
- 0,05M раствор HCl;
- 0,01M раствор KOH.

В пронумерованные колбы вносят пипеткой по 10 мл охлажденного до комнатной температуры и отфильтрованного раствора желатины. После этого в колбы добавляют растворы соляной кислоты, KOH и деионизированной воды в следующих объемах:

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------------|----|---|---|---|-----|----|---|---|----|
| Объем HCl, мл | 10 | 6 | 3 | 1 | 0,4 | — | — | — | — |
| Объем раствора KOH, мл | — | — | — | — | — | — | 2 | 5 | 10 |
| Объем воды, мл | — | 4 | 7 | 9 | 9,6 | 10 | 8 | 5 | — |

Вначале определяют рН деионизированной воды, после чего измеряют рН всех приготовленных растворов. Измерения проводят в стаканчике, в который опускают стеклянный электрод и наливают 15–20 мл исследуемой жидкости. После каждого измерения рН стаканчик и электрод тщательно промывают водой. После измерений рН растворы переносят обратно в колбы.

Затем определяют вязкость растворителя и растворов. Для этого используют капиллярный вискозиметр Уббелодде (методика измерения приведена в лабораторной работе 29). Измерения проводят при постоянной разности давлений Δp на концах капилляра вискозимет-

ра (значение Δp устанавливают по указанию преподавателя). В этом случае при работе на одном и том же вискозиметре, согласно уравнению Пуазейля [см. уравнения (VI.9) и (VI.10)], имеем:

$$\eta = K\tau, \quad (IV.38)$$

где K — константа вискозиметра; τ — время истечения жидкости.

Для каждой жидкости измерения проводят три раза (время истечения фиксируют с точностью до 0,1 с), и по ним находят среднее время истечения $\tau_{\text{ср}}$. Относительную вязкость исследуемых растворов рассчитывают по формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0 = \tau/\tau_0, \quad (IV.39)$$

где η и η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно; τ и τ_0 — время истечения раствора и растворителя.

Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу (табл. IV.10) и показывают преподавателю. По его указанию проводят дополнительные измерения. По полученным данным строят график зависимости относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ от рН раствора и по минимуму на кривой определяют ИЭТ полиамфолита.

Таблица IV.10. Результаты измерения рН и вязкости растворов полиамфолита для определения изoeлектрической точки

| № образца | рН раствора | Время истечения τ , с | | | $\tau_{\text{ср}}$, с | $\eta_{\text{отн}}$ |
|-----------|-------------|----------------------------|----------|----------|------------------------|---------------------|
| | | τ_1 | τ_2 | τ_3 | | |
| | | | | | | |

Вариант 2. Определение изoeлектрической точки полиамфолита по зависимости мутности его раствора от рН среды

Для проведения работы необходимы:

- фотозлектроколориметр;
- рН-метр;
- конические колбы емкостью 50 мл;
- пипетки емкостью 10 мл;
- 1,5 %-й (мас.) раствор желатины;
- 0,05M раствор HCl;
- 0,01M раствор KOH.

В пронумерованные колбы (№ 1–9) вносят по 10 мл отфильтрованного раствора желатины и добавляют растворы соляной кислоты, основания и деионизированную воду в объемах, указанных в первом варианте работы.

Измеряют рН всех приготовленных растворов, как указано в варианте 1 работы. Затем определяют оптическую плотность D растворов с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны $\lambda = 350\text{--}400$ нм. Для каждого образца измерения проводят три раза и определяют среднее значение $D_{\text{ср}}$. По полученным значениям $D_{\text{ср}}$ рассчитывают мутность τ [см. уравнение (II.38)] растворов полиамфолита.

Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу (табл. IV.11) и показывают преподавателю. По его указанию проводят дополнительные измерения. По полученным данным строят график зависимости мутности раствора от рН. По максимуму на кривых находят ИЭТ полиамфолита.

Таблица IV.11. Результаты измерения рН и мутности раствора желатины для определения изоэлектрической точки

| № образца | рН раствора | Оптическая плотность D | | | $D_{\text{ср}}$ | Мутность раствора τ , см ⁻¹ |
|-----------|-------------|--------------------------|-------|-------|-----------------|---|
| | | D_1 | D_2 | D_3 | | |
| | | | | | | |

Контрольные вопросы

1. По какому признаку дисперсные системы делят на лиофобные и лиофильные? Чем объяснить самопроизвольное возрастание межфазной поверхности при образовании лиофильных дисперсных систем?
2. Какой параметр используется в качестве критерия лиофильности дисперсной системы? Какие виды энергии сопоставляются в уравнении Ребиндера—Щукина?
3. Какие дисперсные системы относят к лиофильным? Приведите примеры таких систем. Как происходит формирование частиц дисперсной фазы в лиофильных системах?
4. Как классифицируют поверхностно-активные вещества?
5. Чем отличаются коллоидные ПАВ от истинно растворимых? Что называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)?
6. Какие существуют методы определения ККМ? Почему при концентрациях, превышающих ККМ, поверхностное натяжение растворов ПАВ практически не изменяется?
7. Какие факторы влияют на ККМ? Как и почему влияет длина углеводородного радикала на ККМ в разных по полярности растворителях?
8. Каким образом ориентируются молекулы ПАВ в мицеллах, образующихся в полярной и неполярной средах? От чего зависит форма мицелл в растворах коллоидных ПАВ?

9. Как влияет на ККМ природа полярных групп молекул ПАВ? Каково влияние добавок индифферентного электролита на ККМ ионогенных и неионогенных ПАВ?

10. В чем проявляется взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов коллоидных ПАВ?

11. Какое явление называют солюбилизацией? Чем обусловлено это явление? Каково практическое значение этого явления?

12. Расскажите о практическом применении ПАВ. На чем основано использование ПАВ в качестве стабилизаторов дисперсных систем? В чем заключается механизм моющего действия растворов ПАВ?

13. Каковы особенности растворения полимеров? Какой процесс называется набуханием? В каких случаях происходит ограниченное и неограниченное набухание полимера?

14. Каковы основные механизмы набухания полимеров? Какие параметры используют для описания процесса набухания полимеров и как их определяют?

15. Что характеризует второй вириальный коэффициент в уравнении состояния растворов полимеров? По изменению каких свойств растворов полимеров можно определить этот параметр?

16. Каковы основные особенности растворов полиэлектролитов (отличие их свойств от свойств растворов низкомолекулярных электролитов и растворов неионогенных полимеров)?

17. В каких случаях наблюдаются полиэлектролитный и электровязкостный эффекты в растворах полиэлектролитов?

18. Как влияет рН раствора на форму молекул полиамфолитов? Что такое изоэлектрическая точка полиэлектролитов?

19. Как влияет изменение конформаций макромолекул на вязкость и светорассеяние растворов полиамфолитов?

Примеры решения задач

1. Рассчитайте значение критического межфазного натяжения $\sigma_{\text{кр}}$, при достижении которого становится возможным образование коллоидной системы путем самопроизвольного диспергирования фазы. Примите, что частицы имеют сферическую форму, коэффициент их диффузии $D = 2,15 \cdot 10^{-11}$ м²/с, температура $t = 20$ °С, вязкость среды $\eta = 1$ мПа·с, концентрация дисперсной фазы мала и коэффициент γ в уравнении Ребиндера—Щукина (IV.1) равен $15/\pi$.

Решение. Межфазное натяжение $\sigma_{\text{кр}}$ для частиц диаметром d вычисляется по уравнению (IV.1):

$$\sigma_{\text{кр}} = \gamma \frac{k_B T}{d^2}.$$