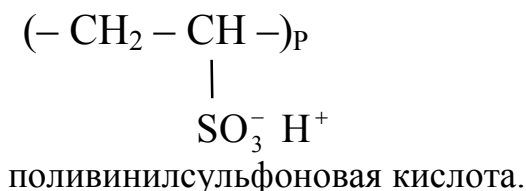


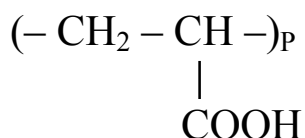
## 1. Полиэлектролиты: классификация, применение.

Полиэлектролиты – это полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации.

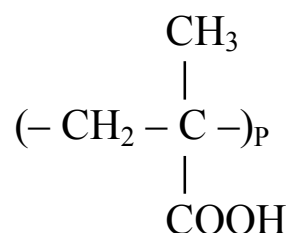
В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты, как и низкомолекулярные электролиты, могут быть сильными и слабыми кислотами, основаниями, солями. Сильной поликислотой является, например,



Типичные примеры слабых поликислот:

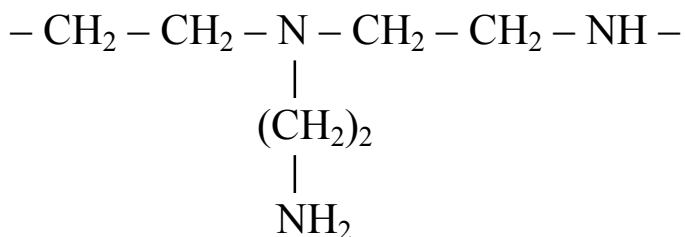


полиакриловая кислота

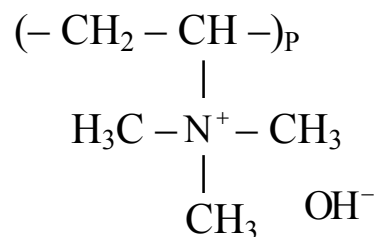


полиметакриловая кислота.

К полиоснованиям относятся различные замещенные полиамины. Первичные, вторичные, третичные полиамины в водных растворах ведут себя как слабые полиоснования. Аминосоединения, содержащие четвертичный азот в основной цепи или боковой группе, являются сильными полиоснованиями. Например:

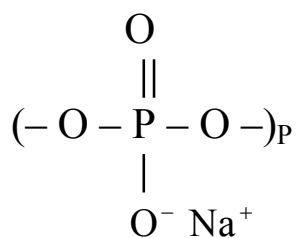


полиэтиленимин разветвленный

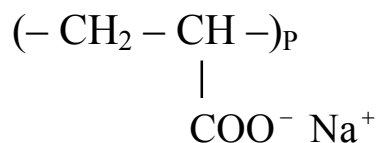


гидроксид поли-N-триметилвиниламмония.

К сильным полиэлектролитам относятся также соли поликислот и полиоснований. Например:

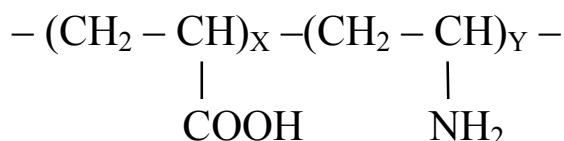


полифосфат натрия



полиакрилат натрия

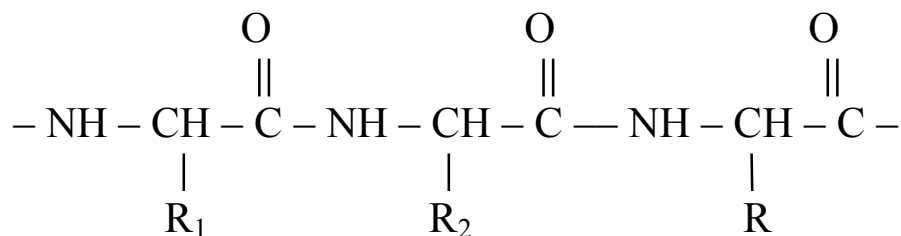
Полиэлектролиты, в макромолекулах которых содержатся как кислотные, так и основные группы, называются амфотерными или полиамфолитами. Типичный пример – сополимер виниламина и акриловой кислоты:



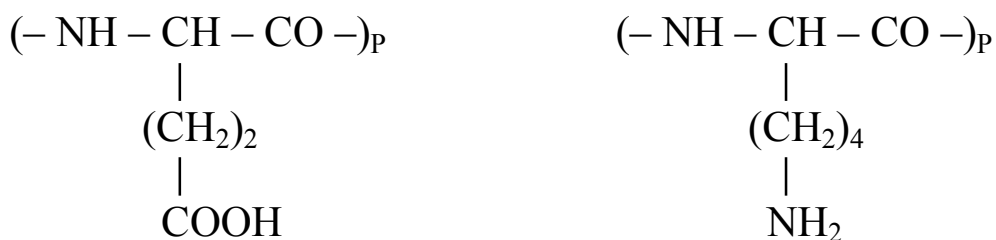
К природным полиамфолитам относятся два наиболее важных класса биологических полимеров: белки и нуклеиновые кислоты. Это обстоятельство в значительной степени определяет большой интерес к изучению полиэлектролитов всех видов, поскольку закономерности, установленные на синтетических полимерах, справедливы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

Биологическим полимерам, в отличие от их синтетических аналогов, свойственна высокая специфичность всех уровней структурной организации макромолекул. Последовательность мономерных звеньев, включая систему ковалентных связей и конфигурацию асимметрических центров, определяет первичную структуру макромолекулы.

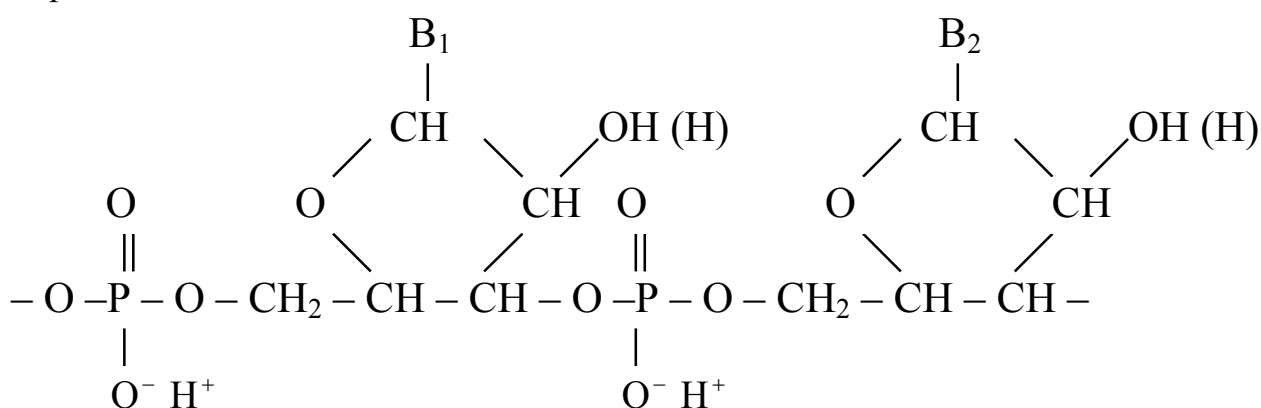
Белки – это сополимеры различных  $\alpha$ -аминокислот общей формулы:



где  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  - 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  $\alpha$ -аминокислот, называемые полипептидами. Например:

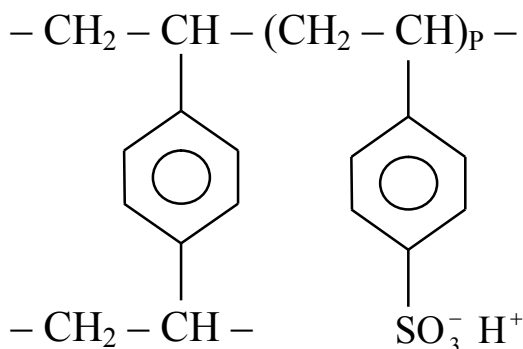


Нуклеиновые кислоты или полинуклеотиды – это сополимеры четырех типов нуклеотидов, представляющих собой сложные эфиры фосфорной кислоты и пентозы (пятичленного циклического сахара), в молекуле которой одна из гидроксильных групп замещена азотистым основанием. В природе существует два типа нуклеиновых 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<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> – гетероциклические азотистые основания. В природные нуклеиновые кислоты входят основания четырех 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 сшитых полиэлектролитов – в качестве ионообменных материалов: они используются для деминерализации воды,

разделения и выделения ионов редких металлов, очистки неионогенных 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, эмульсий и пен, для структурирования почв и грунтов, для борьбы с водной и ветровой эрозией почвы. 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 защитную реакцию живого организма на все биологически чуждое (иммунный ответ организма).

Полиэлектролиты своеобразным способом сочетают свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Например, растворы полиэлектролитов, как и растворы неионогенных 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 отличаются от аналогичных свойств незаряженных полимеров и низкомолекулярных веществ.

Рассмотрим бессолевой водный раствор полиэлектролита, состоящий из макроионов, низкомолекулярных противоионов и воды, отделенный полупроницаемой мембраной от чистой воды (рис. 1). 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.

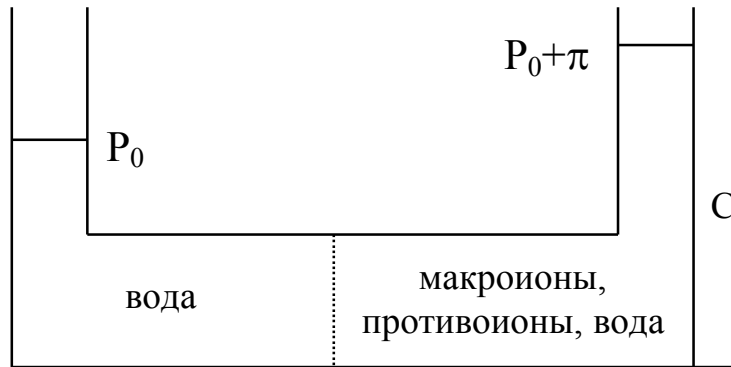


Рис. 1.  
Схема осмотической ячейки

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:

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

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:  $n_m = n_p * P$ , где  $P$  – степень полимеризации полиэлектролита. Поскольку обычно  $P \gg 1$ , то  $1/P \rightarrow 0$ .  $n_i$  – концентрация противоионов, равная  $n_m * \alpha$ , где  $\alpha$  – степень ионизации полиэлектролита.

Из уравнения (1) 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 ( $\pi$ ) бессолевого водного раствора полиэлектролита значительно меньше идеального, вычисляемого по формуле (1). Это обусловлено тем, что часть противоионов прочно связана с макроионами и не дает вклада в осмотическое давление раствора. Отклонение от идеального поведения учитывается введением поправочного коэффициента ( $\Phi$ ):

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

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 изменяется в присутствии постороннего низкомолекулярного электролита, катионы и анионы которого могут совместно диффундировать через мембрану, не нарушая тем самым электронейтральность 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 ( $a'_s$ ):  $a_s = a'_s$ . Это равенство получило название **равновесия Доннана**. Так как активность электролита равна произведению активностей составляющих его ионов, то  $a_+ a_- = a'_+ a'_-$ , или, переходя к концентрациям, можно записать:

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

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

$$n_- = n_+ + n_p \bar{z}, \quad n'_+ = n'_- \quad (3)$$

где  $n_p$  – молярная концентрация макроионов. Комбинируя (2) и (3), получим:

$$\begin{aligned} (n'_+)^2 &= \left( \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma'_+} \right)^2 n_+ (n_+ + n_p \bar{z}), \\ (n'_-)^2 &= \left( \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma'_-} \right)^2 n_- (n_- - n_p \bar{z}) \end{aligned} \quad (4)$$

Концентрации ионов можно выразить через концентрации компонента, т. е. электролита по обе стороны мембраны ( $n_s$ ,  $n'_s$ ). Учитывая, что  $n_+ = n_s$ ,  $n_- = n_s + n_p \bar{z}$  и  $n'_+ = n'_- = n'_s$ , вместо (4) получим:

$$n_s(n_s + n_p \bar{z})(\gamma_{\pm})^2 = (n'_s)^2(\gamma_{\pm})^2 \quad (5)$$

Теперь равновесие Доннана можно переписать в виде:

$$\frac{n'_s}{n_s} = \frac{n'_+}{n_+} = \frac{n_-}{n'_-} = r_D, \quad (6)$$

где  $r_D$  – отношение Доннана, представляющее собой отношение концентраций соли по обе стороны мембраны, которое равно отношению концентраций коионов (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 макроионы,  $n_m$  – основомольная концентрация полиэлектролита,  $n_s^o$  – исходная концентрация низкомолекулярного электролита, первоначально введенного в ячейку без полиэлектролита.

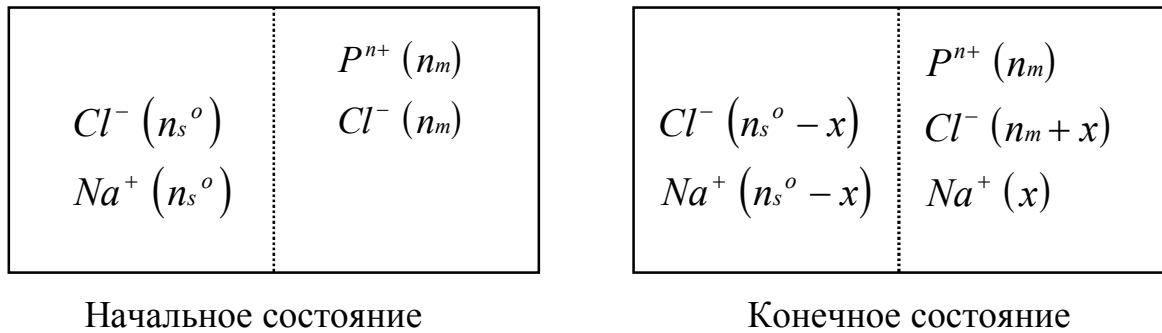


Рис. 2.  
Схема, иллюстрирующая эффект Доннана

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 (2):

$$(n_m + x)x = (n_s^o - x)^2, \text{ откуда } x = \frac{(n_s^o)^2}{n_m + 2n_s^o}.$$

Подставляя это значение  $x$  в равенство (6), получим:

$$r_D = \frac{n'_s}{n_s} = \frac{n_s^o - x}{x} = 1 + \frac{n_m}{n_s^o} \quad (7)$$

Из уравнений (4), (5) и (7) можно сделать несколько важных выводов:

- 1)  $n'_s \gg n_s$ , 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  $\gamma_{\pm} = \gamma'_{\pm} = 1$ . Учет связывания противоионов макроионами ( $\gamma_{\pm} \neq 1$ ) увеличит разность концентраций электролита по разные стороны мембраны.
- 2)  $n'_+ \gg n_+$  и  $n'_- \ll n_-$ , 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 ( $a'_i$ ) согласно формуле:

$$E_M = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_i}{a_i},$$

где  $z$  – заряд иона,  $F$  – число Фарадея. Величина  $E_M$  называется **мембранным потенциалом**.

Измеряя мембранные потенциалы экспериментально, 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 коэффициент активности катионов.

- 3) Разница в концентрациях ионов (или электролита) тем больше, чем больше заряд макроиона и чем меньше концентрация электролита. При избытке низкомолекулярного электролита ( $n_s \gg n_p z$ ), как и в отсутствие полиэлектролита ( $n_p z = 0$ ), имеет место практически равномерное распределение малых ионов (или электролита) по разные стороны мембраны. Так, если концентрация полиэлектролита  $n_m = 0.1$  основ-моль/л, то при увеличении начальной концентрации электролита  $n_s^0$  от 0.01 до 1.0 моль/л отношение Доннана  $r_D$ , согласно (7), 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. Живая клетка, в которой содержатся различные малые и макроионы, окружена мембраной, играющей роль посредника между внутриклеточным содержимым 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. Осмотическое давление раствора полиэлектролита определяется суммарным эффектом всех частиц, присутствующих в растворе, которые не могут проходить через мембрану:

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

где  $n_p$  — молярная концентрация макроионов;

е

$n_p \bar{z}$  — концентрация собственных противоионов полиэлектролита;

$2(n_s - n'_s)$  — разность концентраций низкомолекулярного электролита по обе стороны мембраны, которую можно вычислить из уравнения (5), принимая коэффициенты активности равными единице и  $n'_s > n_p \bar{z}$ .

Тогда для осмотического давления раствора полиэлектролита получим выражение:

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

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:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left( \frac{1}{M_2} + \frac{\bar{z}^2}{4n'_s M_2^2} c_2 + \dots \right) = RT (A_1 + A_2 c_2 + \dots), \quad (8)$$

где  $A_1 = \frac{1}{M_2}$  и  $A_2 = \frac{\bar{z}^2}{4n'_s M_2^2}$ .

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

Уравнение (8) 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 ( $n'_s$ ).  $A_2$  можно выразить также через степень диссоциации ( $\alpha$ ) полиэлектролита и осмотический коэффициент ( $\Phi$ ). Поскольку средний эффективный заряд моля полиэлектролита ( $\bar{z}$ ) определяется долей свободных, несвязанных с противоионами заряженных групп ( $\Phi$ ) от общего числа диссоциированных групп ( $\alpha P$ ) в моле полиэлектролита, то  $\bar{z} = \Phi \alpha P = \Phi \alpha M_2 / M_o$ , где  $M_o$  – молекулярная масса звена полиэлектролита, содержащего одну ионогенную группу. Тогда:

$$A_2 = \frac{\alpha^2 \Phi^2}{4n'_s M_o^2}$$

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):

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

где  $a_{\text{H}^+}, a_{\text{A}^-}, a_{\text{HA}}$  – активности соответствующих частиц,

$\alpha$  – степень диссоциации (ионизации).

Практически обычно определяют эффективную константу диссоциации

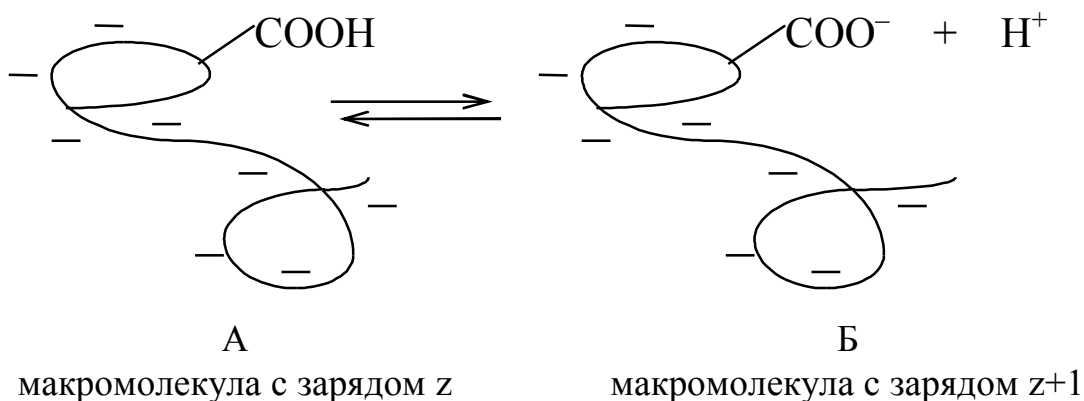
(K') при конечном значении ионной силы:  $pK' = pK + \lg \left( \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \right)$ , где

$\gamma_{\text{A}^-}$  и  $\gamma_{\text{HA}}$  – коэффициенты активности соответствующих частиц. Коэффициенты активности заряженных частиц зависят от ионной силы раствора. Поэтому истинную константу диссоциации получают из эффективных значений экстраполяцией их к нулевой ионной силе. Для

одноосновных электролитов отношение  $\frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}}$  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:  $\alpha = z / P$ . Рассмотрим следующее равновесие:



Скорость прямой реакции пропорциональна концентрации макромолекул А и количеству карбоксильных групп в макромолекуле  $(1 - \alpha)P$ , а скорость обратной – концентрации ионов водорода, концентрации макромолекул Б и количеству карбоксилатных групп в макромолекуле  $\alpha P$ . 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 Б практически неразличимы, и для ионизационного равновесия в растворах полиэлектролитов получим выражение, по форме аналогичное таковому для низкомолекулярных электролитов:

$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (9)$$

Удаление первого протона от нейтральной макромолекулы описывается константой диссоциации ( $K_0$ ) ионогенной группы, входящей в состав мономерного звена. Такой ионизации соответствует изменение 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 по сравнению с его низкомолекулярным аналогом. А константа диссоциации полиэлектролита в отличие от низкомолекулярного электролита зависит от степени ионизации его молекул (рис. 3). Эту зависимость можно учесть, представляя  $pK$  полиэлектролита как сумму двух слагаемых:

$$pK = pK_0 + \Delta pK(\alpha) = (0.434 / RT) (\Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}}^0) \quad (10)$$

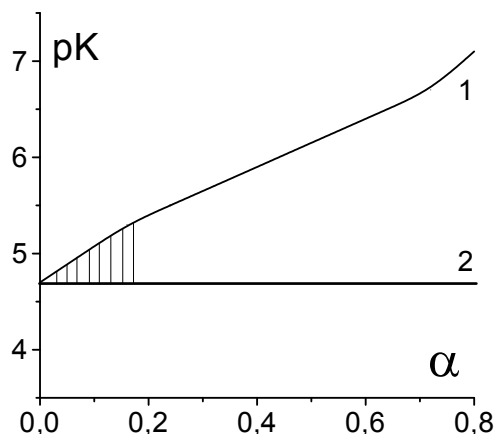


Рис. 3.

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

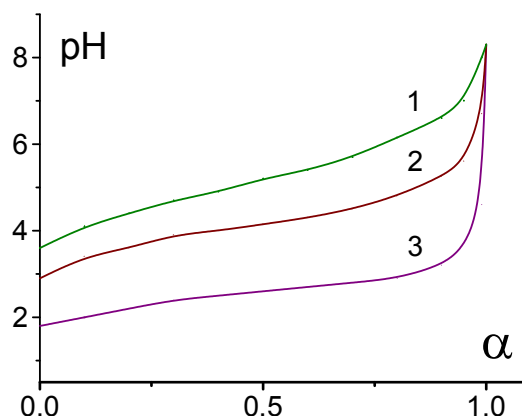


Рис. 4.

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

Величина  $pK_0$  полиэлектролита, которую находят экстраполяцией зависимости pK от  $\alpha$  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  $\alpha$  для полиэлектролита, строго говоря, непрямолинейна, так как эффективный радиус макромолекулярного клубка растет с ростом  $\alpha$ , что замедляет рост линейной плотности заряда макроиона. Характеристическую константу диссоциации полиэлектролита можно получить, проводя дополнительно экстраполяцию  $pK_0$  к нулевой ионной силе раствора.  $\Delta G_{эл}^0(\alpha)$  – изменение электростатической составляющей энергии Гиббса (в расчете на ионогенную группу) полиэлектролита при удалении моля протонов от моля частично ионизованных клубков степени ионизации  $\alpha$ . Из уравнения (10) можно выразить электростатическую составляющую энергии Гиббса как функцию степени ионизации полиэлектролита:

$$\Delta G_{эл}^0(\alpha) = 2.3RT \sum_{\alpha=0}^{\alpha} (pK - pK_0) \Delta\alpha \cong 2.3RT \int_0^{\alpha} (pK - pK_0) d\alpha \quad (11)$$

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

$\Delta G^{\circ}_{\text{эл}}$  зависит от ионной силы раствора. Повышение ионной силы раствора приводит к ослаблению электростатических взаимодействий в полимерной цепи вследствие частичного экранирования зарядов и, следовательно, к уменьшению  $\Delta G^{\circ}_{\text{эл}}$  и увеличению эффективной константы диссоциации поликислоты. В результате кривая титрования полиэлектролита приближается к кривой титрования низкомолекулярного аналога. Величина  $\Delta G^{\circ}_{\text{эл}}$  чувствительна как к конфигурации звеньев полиэлектролитной цепи, так и к конформациям, принимаемым 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. Изменение 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 полиионе.

Взаимное влияние функциональных групп в молекулах полиэлектролитов приводит к “размыванию” кривой титрования по оси рН и к слабо выраженному скачку рН в точке эквивалентности по сравнению с аналогичной кривой для низкомолекулярного аналога (рис. 4).

Ионизация полиэлектролита обычно сопровождается изменением конформации его молекул. Поэтому изменение энергии Гиббса при ионизации полиэлектролита включает не только электростатическую составляющую, но и энергию конформационного перехода. Если конформационный переход происходит в достаточно узком интервале значений  $\alpha$ , т. е. носит **кооперативный характер**, то эти две составляющие удастся разделить и из кривых потенциометрического титрования определить термодинамические параметры соответствующего 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  **$\alpha$ -спираль**, стабилизированная системой направленных вдоль оси спирали внутримолекулярных водородных связей между группами NH и C=O.

Водородные связи образуются между довольно близкими по цепи звеньями (между каждым 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  $\alpha$ -спирали цепи могут выпрямляться, принимая конформацию плоского зигзага. Параллельная упаковка таких выпрямленных полипептидных цепей за счет межмолекулярных водородных связей приводит к возникновению так называемой  **$\beta$ -структуры**. При набухании  $\beta$ -структура может переходить в  $\alpha$ -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) межплоскостных 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 дают 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 полярному растворителю (например, к метанолу в случае ПМАК) нарушает 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 еще 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 отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. Кооперативный конформационный переход проявляется в аномальном ходе кривых титрования по сравнению с аналогичными кривыми для полиэлектролитов (например, полиакриловой кислоты), макромолекулы которых не обладают вторичной структурой в водном растворе. На кривой титрования структурированной

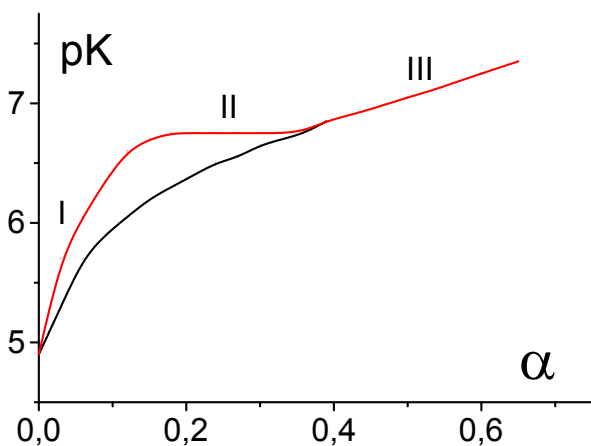


Рис. 5. Зависимость величины  $pK$  от степени ионизации для поликислоты, обладающей вторичной структурой в водном растворе.

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  $\alpha$  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 ионизации полиэлектролита складывается из трех составляющих – ионизационной, электростатической и конформационной:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{полн}} = \Delta G^{\circ}_{\text{ион}} + \Delta G^{\circ}_{\text{эл}} + \Delta G^{\circ}_{\text{конф}}$$

и может быть определено согласно (11) по площади ( $s_1$ ), ограниченной кривой титрования при изменении степени ионизации от 0 до 1:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{полн}} = 2.3RT \int_0^1 (pK - pK_0) d\alpha = 2.3RTs_1.$$

Если конформационный переход происходит в узком интервале изменения  $\alpha$ , то третий участок кривой титрования, отвечающий ионизации неструктурированной формы поликислоты, можно экстраполировать на область малых  $\alpha$  и по площади ( $s_2$ ) под экстраполированной кривой определить изменение энергии Гиббса при ионизации гипотетической цепи, находящейся при всех  $\alpha$  в неструктурированной форме ( $\Delta G^{\circ}_{\text{неструк}}$ ). Эта величина включает лишь ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ион}} + \Delta G^{\circ}_{\text{эл}}$ ). По разности площадей находят изменение энергии Гиббса при конформационном переходе в незаряженной макромолекуле поликислоты:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{конф}} = \Delta G^{\circ}_{\text{полн}} - \Delta G^{\circ}_{\text{неструк}} = 2.3RT(s_1 - s_2) \quad (12)$$

Выполнив потенциометрическое титрование при разных температурах и рассчитав  $\Delta G^{\circ}_{\text{конф}}$  для разных температур, можно найти изменения энтальпии и энтропии при конформационном переходе, которые позволяют судить о природе сил, стабилизирующих вторичную структуру полиэлектролита. Так, конформационный переход в полиглутаминовой кислоте требует подвода энергии ( $\Delta H^{\circ}_{\text{конф}} > 0$ ) для разрыва водородных связей, стабилизирующих  $\alpha$ -спиральную конформацию макромолекул, и характеризуется увеличением энтропии системы ( $\Delta S^{\circ}_{\text{конф}} > 0$ ). Тогда как разрушение компактной вторичной структуры ПМАК сопровождается уменьшением энтропии системы ( $\Delta S^{\circ}_{\text{конф}} < 0$ ), что свидетельствует о существенной роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации вторичной структуры этой 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 полимеров. Измерение вязкости раствора линейного полимера дает возможность оценить многие молекулярные характеристики полимера – такие, как молекулярная масса, полидисперсность, размеры, форма макромолекул и др.

Известно, что для незаряженных полимеров приведенная вязкость линейно убывает с уменьшением концентрации раствора (рис. 6, кривая 2), стремясь к своему пределу – характеристической вязкости. Растворы ионизованных макромолекул обнаруживают аномальную 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.

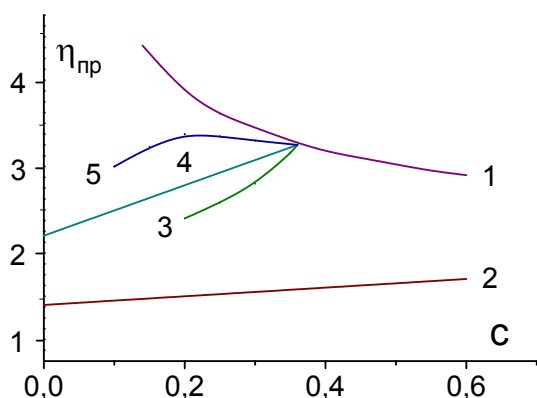


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для бессолевого (1) и солевых (2 – 5) водных растворов полиэлектролита.

Возрастание приведенной вязкости водного раствора полиэлектролита при разбавлении вызвано так называемым **полиэлектролитным набуханием**, т. е. увеличением объема и соответственно линейных размеров макромолекулярных клубков из-за усиления электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. При разбавлении раствора полиэлектролита водой противоионы, образующие вокруг макромолекулярного клубка диффузный слой, распределяются на больший объем. При этом часть противоионов 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, зависимость 2), либо при поддержании постоянной ионной силы в

растворе в ходе разбавления (рис. 6, зависимость 4). Тогда концентрация компенсирующих противоионов в молекулярных клубках не изменяется при разбавлении и полиэлектролит ведет себя в растворе как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно падает с уменьшением концентрации полимера. Аналогичное поведение обнаруживает полиэлектролит 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 **изоионного 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 ( $I$ ) определяется вкладами низкомолекулярного электролита ( $I_{\text{НМЭ}}$ ) и полиэлектролита ( $I_{\text{ПЭ}}$ ):  $I = I_{\text{НМЭ}} + I_{\text{ПЭ}}$ . Сложность поддержания постоянной ионной силы заключается в учете вклада полиэлектролита. Если каждое мономерное звено полиэлектролита несет одну ионогенную группу, то:  $I_{\text{ПЭ}} = n_m \alpha \varphi$ ,

где  $n_m$  – концентрация полиэлектролита (осново-моль/л),

$e$

$\alpha$  – степень диссоциации полиэлектролита,

$\varphi$  – доля собственных противоионов, несвязанных внутри клубка.

Обычно  $\varphi < 1$ , поскольку часть противоионов 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 выражается 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 выполняют разбавления водного раствора полиэлектролита растворами соли разных концентраций до тех пор, пока не получают прямолинейную 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.

$$n_s = n_m \cdot \alpha \cdot \varphi \quad (13)$$

Пользуясь уравнением (13), можно определить долю свободных противоионов в растворе и долю противоионов  $(1-\varphi)$ , 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 макроионами настолько сильно, что, например, в растворе полиакрилата натрия до 60 % компенсирующих 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 и заряда, 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 рН (или степени ионизации). Например, при добавлении щелочи к слабой поликислоте образуется полисоль, которая хорошо диссоциирована в водном растворе. Поэтому по мере нейтрализации растет число одноименных 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  $\alpha$  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 приведенной вязкости от рН снижается при повышении концентрации полиэлектролита или при введении в раствор низкомолекулярных солей (рис. 7, кривые 1, 2). Начальный пологий участок зависимости приведенной вязкости от рН для раствора полиметакриловой кислоты (рис. 7, кривая 3) соответствует начальному участку кривой титрования этой поликислоты (см. рис. 5) и обусловлен сохранением в этой области рН исходной компактной вторичной структуры макромолекул.

Для водных растворов сильных полиэлектролитов такая, проходящая через максимум, зависимость вязкости от рН раствора не характерна, так как молекулы максимально заряжены и имеют развернутую форму уже в исходном водном растворе.

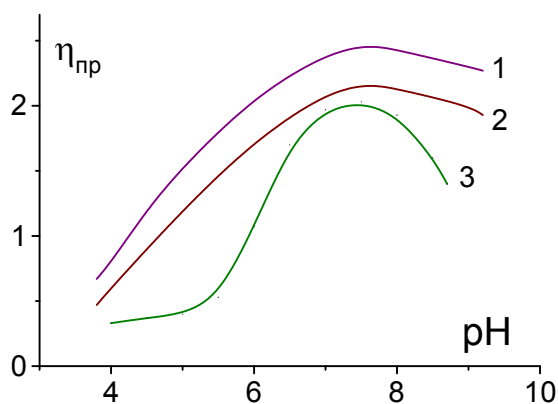


Рис. 7.  
Зависимости приведенной вязкости от рН водных растворов полиакриловой кислоты (1, 2) разных концентраций:  $c_1 < c_2$  и полиметакриловой кислоты (3).

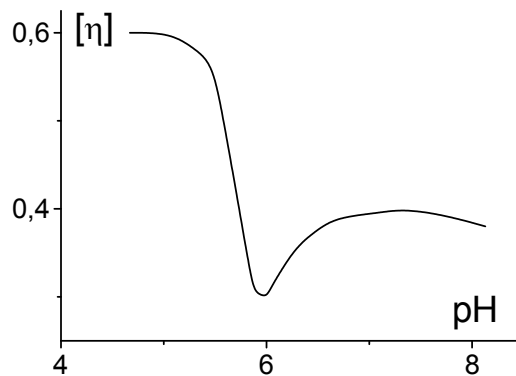


Рис. 8.  
Зависимость характеристической вязкости от рН водного раствора полиглутаминовой кислоты

Иного характера зависимость вязкости от рН наблюдается для водного раствора ионизирующегося полипептида, например, полиглутаминовой кислоты (рис. 8). При низких значениях рН макромолекулы полиглутаминовой кислоты практически не диссоциированы и имеют палочкообразную конформацию  $\alpha$ -спирали, что обуславливает высокую вязкость раствора. Зарядение молекул поликислоты вызывает разрушение  $\alpha$ -спиральной конформации, переход ее в конформацию статистического клубка и сопровождается падением вязкости раствора. Дальнейшее изменение вязкости с увеличением рН 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, мочевины и др., спиральные комплексы ДНК распадаются на отдельные цепи, имеющие конформацию беспорядочного клубка.

Конформационный переход спираль – клубок происходит в настолько 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 судить также по величине параметра  $a$  уравнения Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = K * M^a,$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость раствора полимера,

$e$

$M$  – молекулярная масса полимера,

$K$  и  $a$  – постоянные.

$a$

Известно, что  $a$  изменяется от нуля для глобул до 1.8 – 2.0 для палочкообразных частиц. Так, для многих глобулярных белков характеристическая вязкость имеет постоянное значение (~0.04 дл/г) и не зависит от молекулярной массы полимера, т. е.  $a = 0$ . В растворе сильного полиэлектролита при достаточно высокой ионной силе раствора (например, для полифосфата натрия в 0.4 М водном растворе бромида натрия)  $a = 0.5$ , т. е. цепь имеет конформацию статистического клубка; с уменьшением ионной силы такого раствора параметр  $a$  увеличивается. Для полиэлектролитов в заряженной форме в бессолевом водном растворе, а также для полипептидов в незаряженном состоянии в конформации  $\alpha$ -спирали  $a = 1.8 - 2.0$ .

По величине параметра  $a$  можно судить о конформации в растворе очень протяженных жестких частиц, какими являются, например, макромолекулы ДНК. Молекулярная масса двухцепочечной ДНК лежит в пределах  $10^5 - 10^8$ . Для ДНК с молекулярными массами ниже  $10^6$  величина параметра  $a$  близка к 1.8, т. е. макромолекулы имеют конформацию жесткого стержня. А при очень высоких молекулярных массах (больше  $10^6$ ) параметр  $a$  равен 0.7. Это говорит о том, 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 гибкоцепного сильно набухающего полимера (например, полиэтиленгликоля), 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

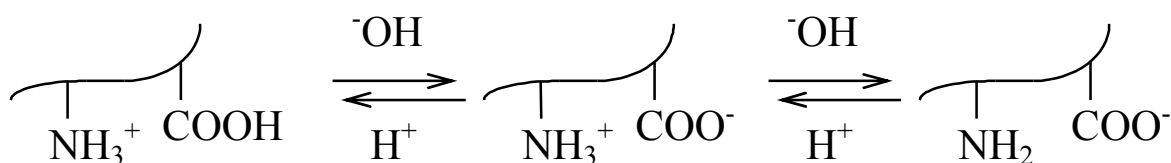
легкого переламывания, глобулы ДНК имеют форму так называемых торов-глобул, в центре которых находится дырка. Предполагается существование подобных структур и в природе, поскольку объемный рыхлый клубок ДНК не может поместиться в клетке, а роль веществ, способствующих компактизации ДНК в клетке, могут играть белки.

Способность полиэлектролитов к конформационным изменениям позволила создать модель механохимической машины, так называемый “рН-мускул”, работающий по принципу превращения химической энергии в механическую работу. Если к волоконцу из слабо сшитой 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 ионизации – 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 отсутствуют валентные связи между заряженными группами, как в макромолекулах, которые обеспечивали бы сохранение цельности системы при растяжении, и нет возвращающих упругих сил, обусловленных изменением конформационной энтропии. Мускулы живых организмов построены из полиэлектролитов – белков и движение мускулов есть также результат превращения химической энергии в механическую, однако механизм механохимического цикла в живом организме более сложный, чем в рассмотренной здесь простой модели.

## **5. Особенности поведения полиамфолитов**

Полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно и кислотные и основные группы, в зависимости от рН среды могут вести себя либо как поликислоты, либо как полиоснования. И тогда им в равной мере присущи все рассмотренные выше свойства линейных полиэлектролитов. Но полиамфолиты обладают и рядом специфических 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 биполярные ионы. Эти превращения могут быть проиллюстрированы 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 полиамфолита последний ведет себя как двухосновная кислота. Если исходить из нейтрального водного раствора полиамфолита, в котором его молекула находится в виде диполярных ионов, то при титровании такого раствора кислотой измеряется сила кислотных групп, так как основные группы при этом остаются без изменения, а происходит фактически подавление диссоциации карбоксильных групп. Соответственно при титровании щелочью измеряется сила основных групп.

Кривые титрования белков, являющихся полиамфолитами, носят характер плавных кривых часто без заметных перегибов. Это обусловлено различными причинами. Макромолекулы белков содержат обычно несколько типов как основных, так и кислотных групп, каждый из которых имеет свое значение  $pK$  и характеризуется своей точкой перегиба на кривой титрования. Но даже одному типу групп свойственно несколько значений  $pK$  в зависимости от расположения этих групп на поверхности или внутри белковой глобулы. Наконец, описанные выше электростатические эффекты, которые приводят к сглаживанию кривых титрования поликислот (полиоснований), действуют также и в случае полиамфолитов.

Нуклеиновые кислоты, особенно ДНК, хоть и являются полиамфолитами, 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 ионная 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. Работают с нативной ДНК обычно в водно-солевых растворах, т. к. при понижении ионной силы раствора (менее  $10^{-3}$  М) 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 заряжения основных групп, в щелочной –



вследствие кислотной диссоциации ОН-групп оснований. Денатурированная ДНК ведет себя как настоящий полиэлектролит.

РНК 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, делающих цепи РНК более гибкими, чем у ДНК.

Значение рН раствора полиамфолита, при котором средний суммарный заряд макромолекулы равен нулю, называется **изоэлектрической точкой (ИЭТ)**. Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является важной константой полиамфолита. ИЭТ нуклеиновых кислот лежит в области рН = 1 – 2. Существуют белки с различными ИЭТ, например, от 1.1 для пепсина до 11.0 для лизоцима, хотя для большинства белков ИЭТ лежит в пределах рН = 4 – 7. На различии 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 его 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 в равном количестве противоположно заряженных групп. При удалении от ИЭТ цепь полиамфолита приобретает суммарный положительный (в кислой области рН) или отрицательный (в щелочной области рН) заряд и из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных звеньев разворачивается. Увеличение ионной силы раствора приводит к подавлению разворачивания макромолекул вдали от ИЭТ и, напротив, к увеличению разворачивания вблизи ИЭТ.

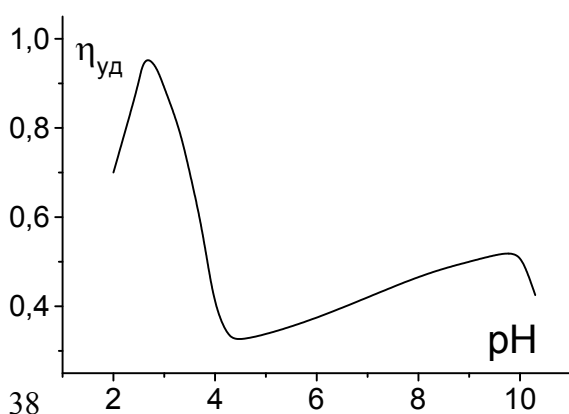


Рис. 9.

Зависимость удельной  
вязкости водного раствора  
полиамфолита (желатина) от рН.

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

$$n_p \bar{z} + [H^+] = [OH^-] \quad (14)$$

где  $n_p$  – молярная концентрация полиамфолита,  
е

$\bar{z}$  – средний суммарный заряд моля полиамфолита в  
изоионном растворе.

Если  $\bar{z} = 0$ , то  $[H^+] = [OH^-]$ , т. е.  $pH = 7$ . Во всех остальных случаях макромолекула в изоионном растворе 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 рН изоионного раствора равен 4, молекулярная масса полиамфолита  $10^4$  и концентрация раствора 1 % (т. е.  $\sim 10$  г/л), тогда из условия электронейтральности раствора получим:  $\bar{z} = -0.1$ . Следовательно, если ИИТ отличается от нейтрального значения не больше, чем на  $\pm 4$  единицы и концентрация полиамфолита достаточно высока, то заряд макромолекул в ИИТ близок к нулю. Тогда определение ИИТ сводится к определению точки нулевого заряда. Однако, как следует из уравнения (14), ИИТ в отличие от ИЭТ зависит от концентрации раствора. С уменьшением концентрации изоионного раствора полиамфолита увеличивается эффективный заряд макромолекул и изменяется величина рН раствора (в кислой области увеличивается, в щелочной – уменьшается). Однако при достаточно высокой концентрации ( $\geq 1\%$ ) заряд макромолекул в изоионном растворе становится очень малым и ИИТ практически не зависит от концентрации раствора.

ИИТ отвечает тому значению рН раствора, при котором избирательное поглощение ионов  $H^+$  или  $OH^-$  полиамфолитом из раствора отсутствует. Поэтому ИИТ 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 ИИТ. Во-вторых, ИИТ можно определить путем подбора

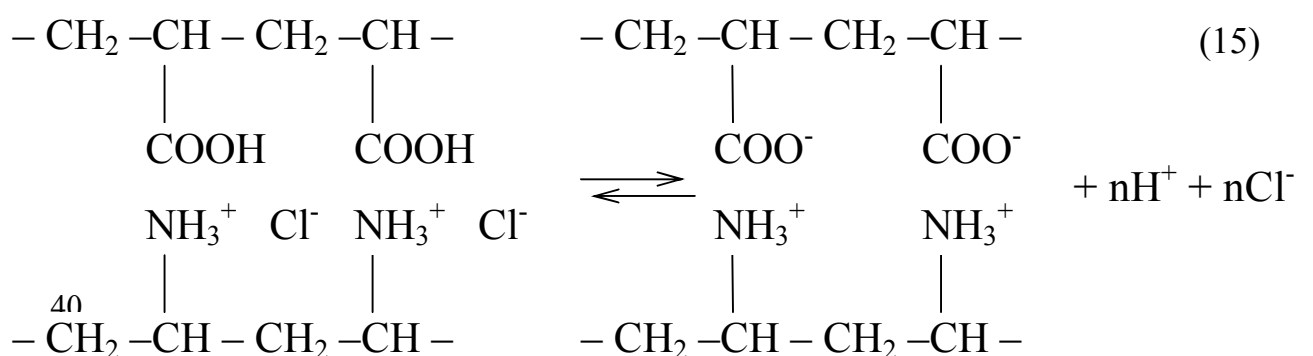
того значения pH раствора кислоты или щелочи, которое не изменяется при добавлении в этот раствор полиамфолита. Наконец, в-третьих, ИИТ находят как pH изоионного раствора, т. е. раствора полиамфолита в воде в отсутствие посторонних ионов.

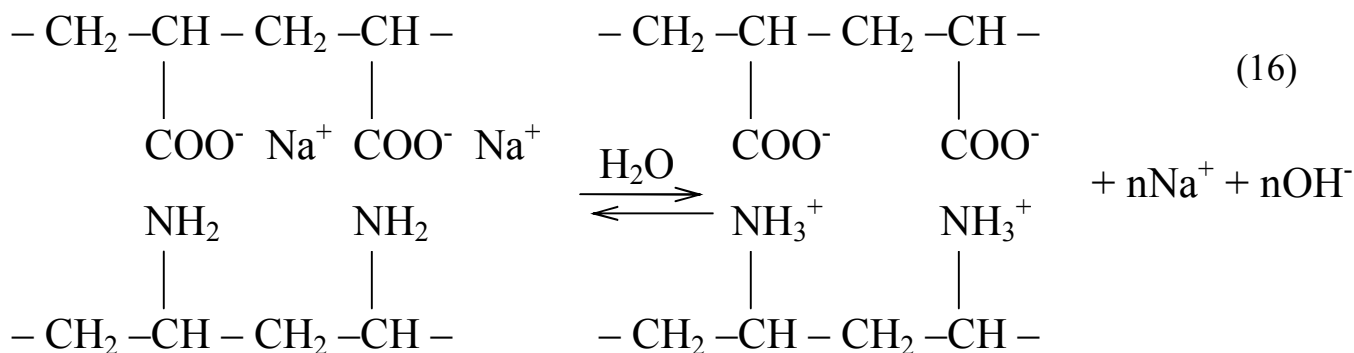
Изоточки растворов полиамфолитов очень чувствительны к влиянию неорганических солей, ионы которых могут избирательно сорбироваться на цепях полиамфолита. Если полиамфолит сорбирует одинаковое количество анионов и катионов солей, то положение изоточек не меняется. Преимущественное связывание катиона или 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 нескомпенсированный 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 реакции обмена между полиакриловой кислотой и солянокислой солью поливиниламина, а также между поливиниламином и полиакрилатом натрия:





В обеих реакциях равновесие заметно сдвинуто вправо, т. е. фактически слабая полимерная кислота 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 (15) и (16) является **полиэлектродитный солевой комплекс**. При стехиометрических соотношениях исходных полимерных компонентов и высоких степенях превращения полиэлектролитные комплексы не растворимы в воде, так как ионогенные группы полиионов оказываются взаимно блокированными.

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

Из кривой потенциометрического титрования смеси слабой поликислоты и соли полиоснования можно рассчитать  $\theta$  при некоторых значениях рН раствора по формуле:

$$C_K = \theta C_O = \frac{q_{\text{NaOH}}}{V_O} + [H^+] - [H^+]_{\text{ПК}}, \quad (17)$$

ГД  $q_{\text{NaOH}}$  – количество введенной щелочи (г-экв),

е

$V_O$  – объем реакционной смеси (л),

$[H^+]$  – концентрация протонов в растворе (г-ион/л),

$[H^+]_{\text{ПК}}$  – концентрация протонов в растворе, создаваемая непрореагировавшей поликислотой (г-ион/л).

$[H^+]_{ПК}$  не поддается экспериментальному определению и рассчитывается по формуле:  $[H^+]_{ПК} = \sqrt{K_{ХАР.ПК} * C_0}$  в предположении, что диссоциация полимерной кислоты описывается характеристической константой диссоциации  $K_{ХАР.ПК}$ ; такое допущение справедливо при  $pH \leq pH$  водного раствора поликислоты той же концентрации.

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

$$C_{К} = \theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{ПО}, \quad (18)$$

где  $q_{HCl}$  – количество введенной кислоты (г-экв),

е

$[OH^-]$  – концентрация гидроксильных групп в реакционной смеси (г-ион/л),

$[OH^-]_{ПО}$  – концентрация гидроксильных групп, создаваемая непрореагировавшим полиоснованием (г-ион/л) и

рассчитываемая по формуле:  $[OH^-]_{ПО} = \sqrt{(K_W * C_0 / K_{ХАР.ПО})}$ ,

где  $K_W$  – ионное произведение воды,

е

$K_{ХАР.ПО}$  – характеристическая кислотная константа ионизации полиоснования.

Расчет по формуле (18) справедлив только при  $pH \geq pH$  раствора полиоснования той же концентрации.

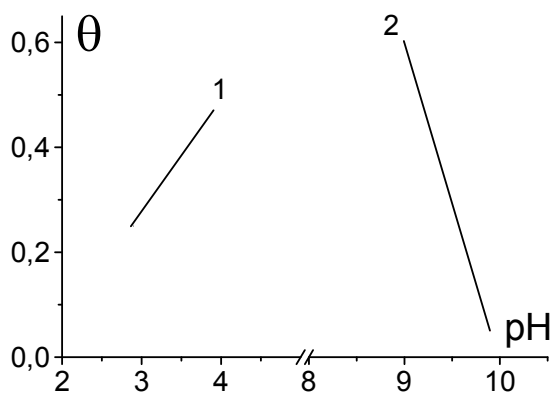


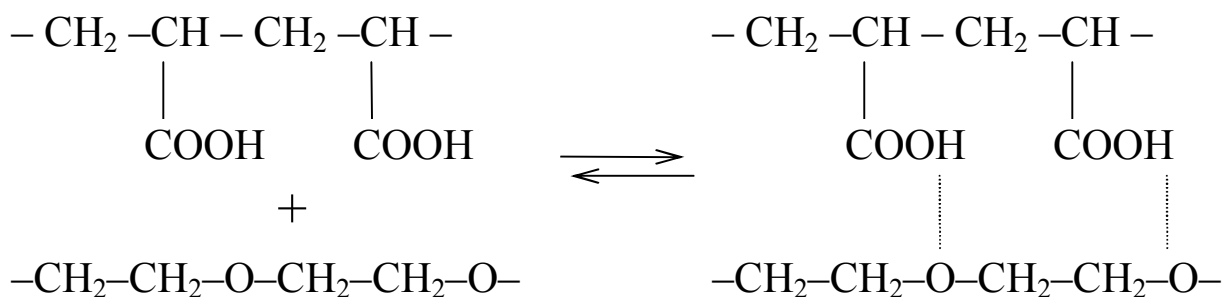
Рис. 10.

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

Зависимости  $\theta$  от pH (рис. 10) показывают, что рассмотренные реакции между полиэлектролитами протекают в относительно узких интервалах изменения pH, т. е. кооперативно.

В недиссоциированном состоянии молекулы полиэлектролитов могут взаимодействовать за счет образования водородных связей с водорастворимыми неионогенными полимерными веществами такими, как полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др. Например, полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК)

кислоты образуют эквиосновомольные стехиометрические комплексы с полиэтиленгликолем (ПЭГ):



Комплексы поликислот с ПЭГ водорастворимы. В стабилизации комплекса ПМАК с ПЭГ помимо водородных связей существенную роль играют гидрофобные взаимодействия. Взаимное связывание полярных групп макромолекул приводит к смещению равновесия диссоциации поликислоты в сторону недиссоциированной формы, а также к гидрофобизации частиц поликомплекса и сворачиванию их в компактные клубки. Поэтому за такими реакциями можно следить как по изменению рН, так и по изменению вязкости растворов смесей полимеров (рис. 11).

О кооперативном характере реакций типа (15), (16) и (19), приводящих к образованию поликомплексов, 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. Движущей силой реакций (15, 16) образования полиэлектролитных комплексов является выигрыш в энтропии системы за счет освобождения противоионов, а тепловой эффект таких реакций в большинстве случаев мал. Образование же поликомплексов за счет водородных связей происходит благодаря выигрышу в энергии. При этом проигрыш 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.

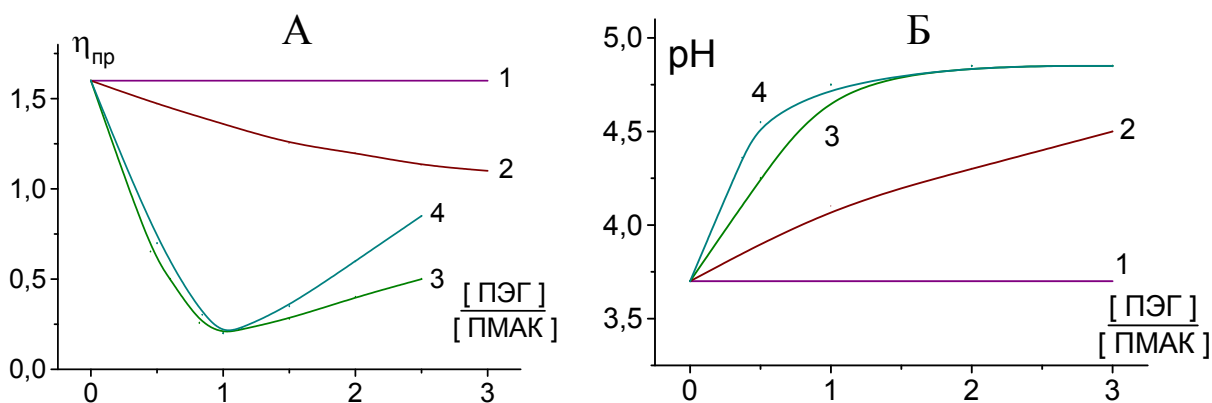


Рис. 11.

Зависимости приведенной вязкости (А) и рН (Б) водных растворов смесей ПМАК с олиго- и полиэтиленгликолями разных молекулярных масс ( $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$ ) от основомольного соотношения компонентов в смеси.

Устойчивость поликомплекса ПМАК с ПЭГ в водном растворе, в отличие от поликомплекса ПАК-ПЭГ, возрастает при повышении температуры. Это свидетельствует о существенной роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса. Взаимодействие ПМАК с ПЭГ сопровождается возрастанием энтропии и энтальпии системы ( $\Delta S^\circ > 0$ ,  $\Delta H^\circ > 0$ ), что обусловлено увеличением подвижности молекул воды и затратой энергии на разрушение “льдоподобной” структуры воды.

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 (Рис. 12). Если при образовании полиэлектролитных комплексов критическая степень полимеризации составляет  $R_{кр} = 6 - 8$  звеньев, то для ПЭГ, образующего комплекс с ПМАК,  $R_{кр}$  в 7 раз больше, а для ПЭГ, взаимодействующего с ПАК, в 20 раз больше.

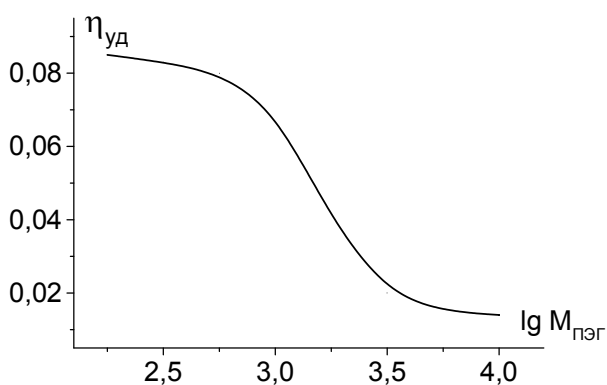


Рис. 12.

Зависимость приведенной вязкости водных растворов эквимолярных смесей высокомолекулярной ПМАК с олигомерами ПЭГ разных молекулярных масс.

полимер и полимер – полимер играют важную роль в стабилизации различных биологических структур. Большинство нуклеиновых кислот существует в клетке только в виде комплексов с белками, так называемых нуклеопротеидов. Поскольку фосфатные остатки нацело 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

Кооперативные взаимодействия типа олигомер –

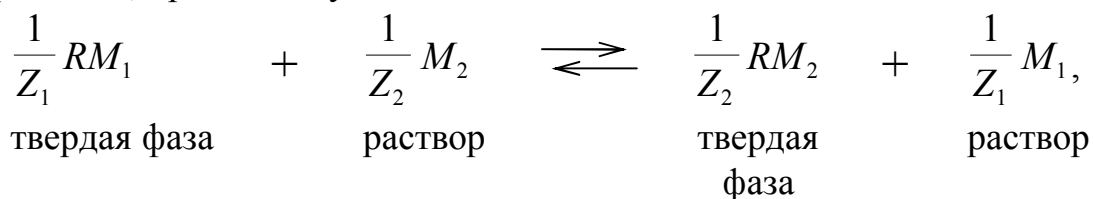
взаимодействуют за счет образования водородных связей. Например, вирусы являются нуклеопротеидами. В частности, хорошо изученный вирус табачной мозаики состоит на 9 % из РНК и на 91 % из белка: палочкообразная частица вируса представляет собой спиральную молекулу РНК, окруженную белковой оболочкой. Нуклеопротеиды участвуют в передаче информации в живом организме.

## 7. Ионообменные свойства полиэлектролитов сетчатого строения

Полиэлектролиты сетчатого строения (иониты, ионообменные смолы) не растворимы ни в каких растворителях, но ограниченно набухают в воде и других полярных жидкостях благодаря наличию большого числа полярных групп. Набухание ионита 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 иониты, содержащие кислотные группы ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  и др.) и способные к обмену катионов. **Аниониты** содержат основные группы ( $-\text{NR}_3\text{Cl}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.) и способны к обмену анионов. Существуют также амфотерные иониты, 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 ионита, 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 неионный (молекулярный) характер связывания ионов. Обратимость ионного обмена позволяет легко регенерировать иониты после их использования.

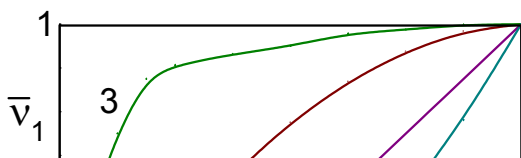




Рис. 13.  
Изотермы обмена ионов.

Качественно состояние равновесия ионного обмена при постоянных температуре и концентрации раствора характеризуют **изотермой обмена** (рис. 13), которая представляет собой зависимость эквивалентной доли противоиона в ионите ( $\bar{v}_1$ ) от эквивалентной доли того же иона в растворе ( $v_1$ ).

$$\bar{v}_1 = \frac{Z_1 \bar{n}_1}{Z_1 \bar{n}_1 + Z_2 \bar{n}_2}, \quad v_1 = \frac{Z_1 n_1}{Z_1 n_1 + Z_2 n_2},$$

где  $\bar{n}_1, \bar{n}_2$  и  $n_1, n_2$  – молярные концентрации обменивающихся ионов соответственно в ионите и в растворе.

Изотерма обмена показывает, в какой степени соотношение концентраций обменивающихся ионов в ионите 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 предпочтительнее 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  $\Delta G^\circ$  – изменение стандартной энергии Гиббса при ионном обмене и сопровождающих его сорбции и десорбции растворителя и электролита.

Если сорбцией и десорбцией электролита и изменением набухания ионита при обмене ионов можно пренебречь, то константа

$$K = \left( \frac{\bar{a}_1}{a_1} \right)^{|Z_2|} \cdot \left( \frac{a_2}{\bar{a}_2} \right)^{|Z_1|},$$

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 активностей 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 обмениваемых ионов:

- a) ионит предпочтительнее поглощает ионы с большим зарядом,
- b) ионит проявляет большее сродство к ионам меньшего размера в гидратированном состоянии, которые вызывают меньшее набухание ионита, поскольку эластичная сетка молекулярного каркаса ионита стремится занять наименьший объем и оказывает сопротивление набуханию,
- c) легко поляризуемые ионы сильнее поглощаются ионитом, а это обычно ионы большого размера в гидратированном состоянии, этот эффект может подавлять действие эффекта (b),
- d) наконец, избирательность поглощения ионов ионитом наблюдается всегда, когда связь катион-анион утрачивает свою гетерополярность и становится ковалентной, или помимо электростатических возникают другие виды взаимодействия (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 обмениваемых ионов. Понижение температуры и разбавление раствора также способствуют 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 обмениваемых ионов, степени сшивки и размера гранул ионита. Измельчение гранул ионита, применение сильно набухающих смол, перемешивание системы ускоряют 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 (1 г) сухого или в единице объема (1 см<sup>3</sup>) набухшего ионита. Выражают обменную емкость в мг-экв/г или мг-экв/см<sup>3</sup>. 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: рН 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 кривых потенциометрического титрования ионитов, которые, в целом, аналогичны кривым титрования линейных полиэлектролитов. Различие их состоит в том, что начальное значение рН водной фазы, например, катионита, существенно выше (анионита – ниже), чем для соответствующего линейного полиэлектролита. Это обусловлено тем, что даже в случае сильного ионита практически все противоионы ( $H^+$  или  $OH^-$ ) находятся в фазе ионита.

По количеству щелочи или кислоты, пошедшему на нейтрализацию всех ионогенных групп ионита, определяют максимальную, т. е. полную обменную емкость ионита. РОЕ сильных ионитов равна ПОЕ и не зависит от рН среды, так как их ионогенные группы полностью диссоциированы практически во всей области рН (2 – 12). РОЕ слабых катионитов и анионитов зависит от рК активной группы ионита и рН раствора. Так слабый катионит в водородной форме практически не диссоциирован и ионный обмен начинает идти только после добавления щелочи.

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ


### **Работа 1: Определение констант диссоциации полимерной кислоты и ее низкомолекулярного аналога**

**Цель работы:** Получение кривых потенциометрического титрования и зависимостей  $pK$  от  $\alpha$  для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога, получение зависимости вязкости раствора поликислоты от  $pH$  и кривой титрования поликислоты в присутствии хлорида натрия.

**Реактивы:** Водные растворы полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот (0.05 осн. моль/л), водные растворы пропионовой и изомасляной кислот (0.05 М), водный раствор NaOH (0.1 М), NaCl.

**Приборы и посуда:** pH-метр (фирмы Mettler Toledo, Швейцария), магнитная мешалка, весы аналитические, вискозиметр, секундомер, груша резиновая, стаканчики (50 мл, 3 шт), бюретка.

Работа выполняется на pH-метре с комбинированным электродом, объединяющим стеклянный измерительный электрод и электрод сравнения. Прибор снабжен автоматической температурной компенсацией. Результаты измерения выводятся на экран. Пульт управления имеет 4 клавиши:

- 1) клавиша со значком  – включает и выключает дисплей,
- 2) клавиша “mode” – осуществляет выбор измеряемой величины: pH, потенциал в mV или температура,
- 3) клавиша “cal” – служит для калибровки электрода (студентами не выполняется),
- 4) клавиша “read” – возвращает в режим измерения той или иной величины или при повторном нажатии фиксирует на экране последнее значение измеряемой величины.

### **Порядок работы на pH-метре**

ПРОСЬБА АККУРАТНО ОБРАЩАТЬСЯ С ПРИБОРОМ И ОСОБЕННО С ЭЛЕКТРОДОМ !!
--

1. Электрод хранится в специальном контейнере с 3М КСl. Перед работой осторожно снимают контейнер с электрода и погружают электрод в стаканчик с дистиллированной водой, в который опущен стерженек магнитной мешалки.
2. Включают рН-метр и мешалку в электросеть на ~220В. Через несколько секунд на экране высвечивается значение рН раствора.
3. Несколько раз промывают электрод дистиллированной водой до постоянного значения рН. Смену растворов под электродами осуществляют осторожным поворотом в сторону штатива с электродом и стаканчика с раствором. При смене растворов мешалку и дисплей отключают.
4. Для измерения рН погружают электрод в рабочий раствор и включают дисплей и мешалку. Подождать 0.5 – 1 мин, пока установится постоянное значение рН. При снятии показаний рН мешалку лучше отключать.
5. После окончания всех измерений несколько раз промывают электрод дистиллированной водой до рН воды. Сняв капли воды с электрода фильтровальной бумагой, осторожно погружают электрод в контейнер с 3М КСl. Отключают рН-метр и мешалку от электросети.

### **Методика работы**

#### *Титрование раствора низкомолекулярной кислоты*

20 мл водного раствора пропионовой (или изомасляной) кислоты титруют водным раствором щелочи. Измерения рН производят через каждые 0.5 мл добавленной щелочи. После скачка рН делают еще 2 – 3 отсчета рН. По окончании титрования тщательно промывают электроды дистиллированной водой.

#### **Форма записи результатов:**

Количество добавленной щелочи, мл	рН раствора

#### *Титрование раствора поликислоты*

20 мл водного раствора ПАК (или ПМАК) титруют водным раствором щелочи, одновременно измеряя вязкость раствора с помощью вискозиметра. Отсчет величины рН производят через каждые 0.5 мл (для ПАК) или 0.25 мл (для ПМАК до рН = 6, далее через 0.5 мл) добавленной щелочи. После скачка рН делают еще 2 – 3 отсчета рН.

Вязкость измеряют для исходного раствора поликислоты и затем вблизи следующих значений рН: 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 трех 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 вымыв вискозиметр и электрод до рН чистой воды, измеряют время истечения растворителя – дистиллированной воды.

**Форма записи результатов:**

Время истечения чистого растворителя:  $t_0$ , сек.

Количество добавленной щелочи, мл	рН раствора	t – время истечения раствора, сек.	$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{уд} = \frac{t}{t_0} - 1$

*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 необходимое количество соли и растворяют его в полученном растворе поликислоты. Измерения рН производят через каждые 0.5 мл добавленной щелочи. После скачка рН делают еще 2 – 3 отсчета рН.

Результаты записывают в виде таблицы, 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 (9). Для нахождения степени диссоциации ( $\alpha$ ) принимают, что в отсутствие щелочи степень диссоциации слабой кислоты равна нулю, а в точке нейтрализации  $\alpha = 1$  и что между количеством добавленной щелочи и  $\alpha$  существует прямая зависимость.

**Форма записи результатов:**

$\alpha$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	ПАК (или ПМАК)		Пропионовая (изомасляная) кислота	
		pH	pK	pH	pK
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 графики зависимости pK от  $\alpha$  для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога. Экстраполяцией зависимости pK от  $\alpha$  к  $\alpha = 0$  определяют pK<sub>0</sub> поликислоты. Строят график зависимости удельной вязкости раствора поликислоты от pH раствора.

**Задание** Объясните различие в поведении полимерной кислоты и ее низкомолекулярного аналога; как влияет ионная сила раствора на поведение полиэлектролита в растворе; объясните зависимость вязкости раствора поликислоты от pH раствора.

**Работа 2: Определение изменения энергии Гиббса при конформационном переходе полиметакриловой кислоты**

**Цель работы:** Получение кривых потенциометрического титрования и зависимостей вязкости от pH для растворов полиакриловой и полиметакриловой кислот. Вычисление  $\Delta G^0$  конформационного перехода полиметакриловой кислоты.

**Реактивы:** Водные растворы полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот (0.05 осн. моль/л), водный раствор NaOH (0.1 М).

**Приборы и посуда:** pH-метр (фирмы Mettler Toledo, Швейцария), магнитная мешалка, вискозиметр, секундомер, груша резиновая, стаканчики (50 мл, 3 шт), бюретка на 12 мл.

Описание pH-метра и порядка работы на нем см. в работе 1.



### Методика работы

20 мл водного раствора ПМАК (затем соответственно 20 мл водного раствора ПАК) титруют водным раствором NaOH, 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 потенциметрического титрования для ПМАК и ПАК, на другом графике – две зависимости удельной вязкости растворов ПМАК и ПАК от pH раствора.

Значения  $pK$  для ПМАК вычисляют по формуле (9), как описано в работе 1. Строят зависимость  $pK$  от  $\alpha$ . Для экстраполяции части кривой, отвечающей титрованию неструктурированной формы поликислоты (при высоких значениях pH), на область малых  $\alpha$  строят дополнительный график в координатах pH от  $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$  согласно уравнению Гендерсона-Хассельбаха:  $pH = pK' + n \cdot \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ , где  $pK'$  и  $n$  – некоторые постоянные для данной концентрации полимера и ионной силы раствора.

Зависимость pH от  $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$  для многих полиэлектролитов прямолинейна в широком интервале  $\alpha$ . Для ПМАК эта зависимость имеет вид двух прямолинейных участков с перегибом между ними, отвечающим области конформационного перехода. Прямолинейный участок этой зависимости, соответствующий более высоким значениям pH, экстраполируют на область малых  $\alpha$  и находят несколько значений pH (экстраполяционного) для  $\alpha$  в пределах 0.05 – 0.30. Вычислив  $pK_{\text{экс}} = pH_{\text{экс}} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ , переносят их на график зависимости  $pK$  от  $\alpha$ , получая таким образом полную кривую титрования в координатах  $pK - \alpha$  для гипотетической неструктурированной формы ПМАК. Аналогично можно найти несколько точек для экстраполяции зависимости  $pK - \alpha$  на область очень малых  $\alpha$  для структурированной поликислоты.

### Форма записи результатов:

$\alpha$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	pH	pK	pH <sub>экс</sub>	pK <sub>экс</sub>

Для определения изменения энергии Гиббса при конформационном переходе ПМАК необходимо найти разность площадей, ограниченных кривыми рК от  $\alpha$  для структурированной и неструктурированной форм поликислоты ( $\Delta s$ ).  $\Delta G^{\circ}_{\text{конф}}$  вычисляют по формуле (12).

**Задание** Объяснить различие в кривых титрования и в зависимостях вязкости от рН для растворов ПМАК и ПАК. Какие взаимодействия стабилизируют вторичную структуру макромолекул ПМАК?

### **Работа 3: Определение изоэлектрической точки полиамфолита**

Данная работа включает два варианта:

- а) Определение изоэлектрической точки желатина.
- б) Определение смещения изоэлектрической точки желатина в присутствии нейтральных солей.

**Реактивы:** Желатин пищевой, водный раствор NaOH (0.02 М), водный раствор HCl (0.03 М), BaCl<sub>2</sub> и KI (сухие соли).

**Приборы и посуда:** Иономер универсальный ЭВ-74, 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 иономере со стеклянным электродом в качестве измерительного при 40°C.

#### **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 ~220 В, при этом загорается контрольная лампочка. Дать прибору прогреться в течение 30 минут.
4. Промыть электроды дистиллированной 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 любого узкого диапазона измерения рН (-1 ÷ 4, 4 ÷ 9, 9 ÷ 14, 14 ÷ 19). Ручкой

- “температура раствора” по шкале  $0 \div 100$  установить стрелку прибора на значение температуры контролируемого раствора.
- При измерении рН раствора должны быть нажаты клавиши:
    - “анионы / катионы”,
    - “рХ”,
    - необходимого диапазона измерения рН ( $-1 \div 19$ ,  $-1 \div 4$ ,  $4 \div 9$ ,  $9 \div 14$ ,  $14 \div 19$ ).
  - Величину рН сначала оценивают по грубой шкале ( $-1 \div 19$ ), титрование выполняют, пользуясь точной шкалой. При работе в диапазонах  $4 \div 9$ ,  $9 \div 14$ ,  $14 \div 19$  отсчеты производят по шкале “ $0 \div 5$ ”, суммируя показание этой шкалы со значением нижнего предела выбранного диапазона (4, 9 или 14).
  - Раствор в процессе титрования перемешивается с помощью магнитной мешалки. Для этого стерженек магнитной мешалки помещают в стакан с электродами и включают мешалку в сеть.
  - Перед каждым отсчетом следует выждать 1 – 2 минуты до установления постоянного значения рН. При снятии показаний с прибора мешалку можно не отключать.
  - После окончания работы электроды промывают дистиллированной водой и оставляют погруженными в воду.

### **Вариант 3А: Определение изоэлектрической точки желатина**

**Цель работы:** Получение кривой потенциометрического титрования желатина и зависимости вязкости раствора желатина от рН для области рН = 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 1 г/дл. Для этого взвешивают необходимое количество желатина и растворяют его в воде при перемешивании на магнитной мешалке и нагревании до температуры не выше  $40^{\circ}\text{C}$ . Включают термостат для обогрева ячейки для титрования, установив на контактном термометре температуру  $40^{\circ}\text{C}$ .

20 мл приготовленного раствора помещают в термостатированную ячейку и титруют 0.03 М НСl, одновременно измеряя вязкость раствора. Отсчет величины рН производят сначала через каждые 0.2 мл добавленной кислоты, когда рН начинает изменяться медленно, кислоту добавляют порциями по 0.5 – 1.0 мл. Вязкость определяют для исходного раствора и затем вблизи следующих значений рН: 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 трех 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 вымыв вискозиметр и электроды до рН чистой воды, измеряют время истечения растворителя – дистиллированной воды при 40°C.

Другую порцию (20 мл) раствора желатина титруют 0.02 М NaOH. Отсчет величины рН производят сначала через каждые 0.2 мл добавленной щелочи, затем щелочь добавляют порциями по 0.5 – 1.0 мл. Вязкость определяют для исходного раствора и затем вблизи следующих значений рН: 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:  $t_0$ , сек.

Количество добавленной кислоты или щелочи, мл	рН	t – время истечения раствора, сек.	$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{уд} = \frac{t}{t_0} - 1$

Строят кривую потенциометрического титрования раствора желатина и кривую зависимости удельной вязкости раствора желатина от рН раствора. Отмечают изоэлектрическую точку желатина.

**Задание** Объяснить зависимость вязкости раствора полимерного амфотерного электролита от рН раствора; что такое изоэлектрическая точка полиамфолита, от чего она зависит? Объяснить “размытость” кривой титрования желатина.

## **Вариант 3В: Определение смещения изоэлектрической точки желатина в присутствии нейтральных солей**

**Цель работы:** Получение зависимости вязкости раствора желатина от рН в отсутствие и в присутствии нейтральной соли ( $\text{BaCl}_2$  или  $\text{KI}$ ) при титровании желатина кислотой.

### **Методика работы и обработка результатов**

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

20 мл приготовленного раствора помещают в термостатированную ячейку и титруют 0.03 М  $\text{HCl}$ , одновременно измеряя вязкость раствора, как это описано в работе 3А. Вязкость измеряют для исходного раствора и затем вблизи следующих значений рН: 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  $40^\circ\text{C}$ .

Другую порцию (20 мл) раствора желатина помещают в термостатированную ячейку для титрования. Растворяют в этом растворе такое количество  $\text{BaCl}_2$  (или  $\text{KI}$ ), чтобы концентрация соли в растворе была 0.01 М  $\text{BaCl}_2$  (или 0.02 М  $\text{KI}$ ), и титруют раствор желатина кислотой, как описано выше, измеряя вязкость исходного раствора и вблизи тех же значений рН. Форма записи результатов та же, что и в работе 3А.

По окончании титрования электроды и вискозиметр тщательно моют водой.

На одном графике строят две зависимости удельной вязкости от рН для желатина в бессолевом растворе и в присутствии  $\text{BaCl}_2$  (или  $\text{KI}$ ). Отмечают, в какую сторону смещается изоэлектрическая точка желатина в присутствии нейтральной соли.

**Задание** Объяснить причину смещения ИЭТ полиамфолита в присутствии постороннего низкомолекулярного электролита.

#### **Работа 4: Определение изоионной точки полиамфолита**

**Цель работы:** Определение изоионной точки желатина.

**Реактивы:** Желатин пищевой, водный раствор HCl (0.01 М).

**Приборы и посуда:** Иономер универсальный ЭВ-74, термостат, магнитная мешалка, весы аналитические, цилиндр мерный на 25 мл, стаканчики на 50 мл (6 шт.), ячейка для титрования.

#### **Методика работы и обработка результатов**

Работа выполняется на ионномере 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 0.01 М HCl, измеряя pH растворов при 40°C (pH<sub>1</sub>). Затем эти растворы переносят 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<sub>2</sub>).

#### **Форма записи результатов:**

№№ / пп	pH <sub>1</sub>	ΔpH =  pH <sub>1</sub> - pH <sub>2</sub>

Строят графики зависимости ΔpH = от pH<sub>1</sub>. Отмечают изоионную точку желатина.

**Задание** Объяснить, что такое изоионная точка полиамфолита, как ее можно оценить, от чего она зависит.

#### **Работа 5: Определение характеристической вязкости раствора полиэлектролита методом изоионного 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 изоионного разбавления, определение характеристической вязкости раствора полиэлектролита и степени связывания противоионов макроионами.

**Реактивы:**

Водный раствор частично нейтрализованной полиакриловой кислоты (ПАК) концентрации 0.1 г/дл и степени нейтрализации 0.5, водные растворы хлорида натрия концентраций: 0.00125 М, 0.0025 М, 0.005 М.

**Приборы и посуда:**

Термостат, вискозиметр, секундомер, груша резиновая, цилиндры мерные на 10 мл (2 шт.), промывалка с дистиллированной водой, цифровая пипетка с наконечником, стакан для слива.

Работа выполняется на капиллярном вискозиметре Уббелоде при 25°C.

**Порядок работы с вискозиметром**

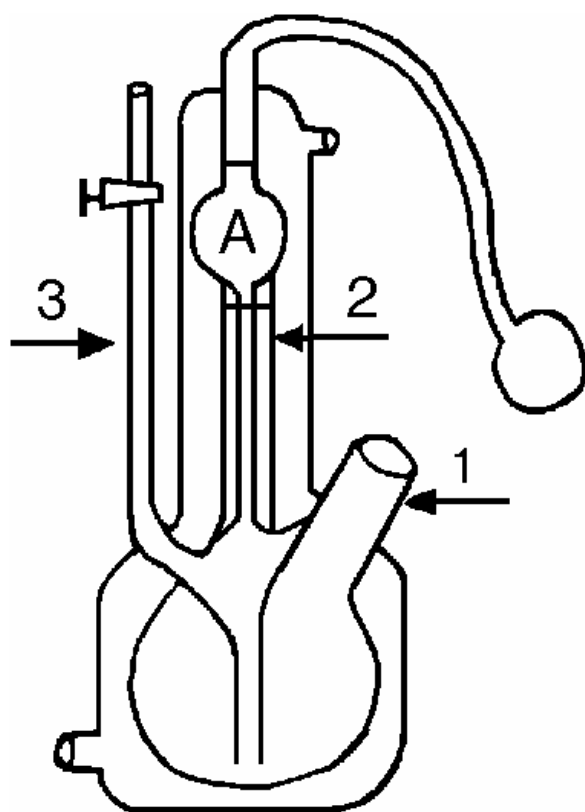


Рис.14. Вискозиметр Уббелоде

На контактном термометре термостата устанавливают 25°C и включают термостат в сеть на ~220 В. Сначала промывают вискозиметр (рис. 14) дистиллированной водой. Для этого через трубку 1 вводят в вискозиметр 10 мл воды. Закрыв кран на трубке 3, заполняют капилляр и измерительный шарик А водой с помощью груши, надетой на трубку 2. Отсоединив грушу от прибора, дают воде стечь в основной резервуар вискозиметра. Повторяют эту процедуру 2 – 3 раза и выливают воду из вискозиметра через трубку 1 в стакан для слива.

Вводят в вискозиметр 8 мл рабочей жидкости (растворителя или раствора). Закрыв кран на трубке 3, смачивают ею внутренние стенки капилляра и измерительного шарика путем всасывания и

выдавливания из них жидкости с помощью груши, надетой на трубку 2.

После 5-минутного термостатирования приступают к измерению времени истечения. Для этого при закрытом кране на трубке 3, заполняют капилляр и измерительный шарик, всасывая жидкость с помощью груши

всегда примерно до одного и того же уровня выше верхней метки над измерительным шариком. Отсоединяют грушу от прибора, открывают кран трубки 3 и измеряют секундомером время истечения рабочей жидкости от верхней метки над шариком до нижней – под ним. Время истечения определяют не менее трех раз, записывая все измерения в тетрадь и беря для расчетов среднее.

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 работы надо тщательно следить за постоянством температуры и чистотой измеряемых жидкостей. Растворители для разбавления раствора отмеряют либо мерным цилиндром, либо цифровой пипеткой.

### **Порядок работы с цифровой пипеткой**

- Вращая операционную головку пипетки, устанавливают в окне ручки значение добавляемого объема растворителя.
- Одевают съемный наконечник на конус пипетки.
- **Взятие пробы:** а) держа пипетку правой рукой так, чтобы указательный палец находился под ушком ручки пипетки, осторожно нажимают головку плунжера до первой остановки,  
б) погружают наконечник на 2-3 мм в жидкость и медленно отпускают головку плунжера (проба взята),  
с) для выливания пробы мягко нажимают на головку плунжера до первой остановки, через 1 сек нажимают до второй остановки.
- После работы снимают наконечник с помощью специального толкателя и моют его водой.

### **Методика работы**

В чистый термостатированный вискозиметр помещают 8 мл растворителя – дистиллированной воды. Измерив время истечения воды, выливают ее из вискозиметра, по возможности более полно, вытесняя воду из капилляра с помощью груши.

Помещают в вискозиметр 8 мл исходного водного раствора полиэлектролита и измеряют времена истечения растворов разных концентраций, выполняя разбавление раствора полимера непосредственно в вискозиметре последовательным добавлением 8 мл, 8 мл и 16 мл воды. После окончания измерений раствор выливают и тщательно моют вискозиметр водой.



Для подбора условий изоионного разбавления берут раствор полиэлектролита некоторой исходной концентрации (0.1 – 0.05 г/дл) и проводят две серии разбавлений этого раствора, используя в качестве растворителей растворы хлорида натрия концентраций  $C_1$  и  $C_2$  (0.005 – 0.00125 М по указанию преподавателя).

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

Другую порцию (8 мл) раствора ПАК той же концентрации помещают в вискозиметр и выполняют аналогичные измерения, используя для разбавления раствор соли концентрации  $C_2$ .

**Форма записи результатов:**

Полимер –

Растворитель –

Температура измерения:

Время истечения чистого  $t_0 =$

растворителя:

Концентрация раствора, г/дл	t – время истечения раствора, сек	$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{уд} = \frac{t}{t_0} - 1$	$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{c}$

**Обработка результатов**

На одном графике строят три зависимости приведенной вязкости от концентрации для разбавления раствора полиэлектролита водой и солевыми растворами разных концентраций. Зависимость, имеющая прямолинейный характер, соответствует изоионному разбавлению. Экстраполируя эту зависимость к нулевой концентрации полиэлектролита, находят характеристическую вязкость раствора полиэлектролита при данной ионной силе раствора (I). По уравнению (13) рассчитывают долю свободных противоионов ( $\varphi$ ) и степень связывания (1 -  $\varphi$ ) противоионов макроионами.

**Форма записи результатов:**

Концентрация исходного раствора ПАК, осново-моль/л	$[\eta]$	I	$\varphi$	1- $\varphi$

--	--	--	--	--

**Задание** Что такое полиэлектролитное набухание и каковы его причины? Объяснить, чем обусловлено связывание противоионов макроионами и от чего оно зависит.

### **Работа 6: Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролитов**

***Цель работы:*** Получение кривых потенциометрического титрования слабой поликислоты (полиоснования) и эквимольных смесей поликислоты с солью полиоснования (полиоснования с солью поликислоты); получение зависимости степени превращения от рН в реакции обмена между молекулами полиэлектролитов.

***Реактивы:*** Водные растворы полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленimina (ПЭИ) концентрации 0.01 осн. моль/л; водные растворы полиакрилата натрия (ПАК-Na) и хлористоводородной соли полиэтиленimina (ПЭИ-HCl) концентрации 0.01 осн. моль/л; водный раствор HCl (0.1M); водный раствор NaOH (0.1M).

***Приборы и посуда:*** рН-метр (фирмы Mettler Toledo, Швейцария), магнитная мешалка, стаканчики (50 мл, 2шт), бюретки (2шт).

Работа выполняется на рН-метре с комбинированным электродом, объединяющим стеклянный измерительный электрод и электрод сравнения при комнатной температуре. Порядок работы с прибором см. в работе 1.

#### **Методика работы**

##### *Титрование растворов поликислоты и полиоснования*

20 мл водного раствора ПАК (или ПЭИ) концентрации 0.005 осново-моль/л титруют раствором щелочи до рН = 11 (или ПЭИ титруют раствором соляной кислоты до рН = 3). Титрант добавляют по 0.1 мл.

##### *Титрование смесей полиэлектролитов*

20 мл эквимольной смеси (ПАК+ПЭИ-HCl) концентрации 0.005 осново-моль/л, считая на один из компонентов, титруют раствором щелочи до рН = 8.5. А 20 мл эквимольной смеси (ПЭИ+ПАК-Na) титруют раствором соляной кислоты до рН = 3. Титрант в обоих случаях добавляют по 0.1 мл.

**Форма записи результатов:**

Количество добавленной NaOH или HCl (мл)	pH раствора

**Обработка результатов**

Строят 4 кривые титрования: ПАК и смеси (ПАК+ПЭИ-HCl), ПЭИ и смеси (ПЭИ+ПАК-Na).

Степень превращения ( $\theta$ ) в реакции обмена, протекающей в кислой области pH, рассчитывают по формуле (17), принимая  $pK_{\text{ХАР.ПК}} = 4.8$ . Расчет выполняют для пяти произвольно выбранных значений pH на кривой титрования смеси (ПАК+ПЭИ-HCl) в области от исходного pH этой смеси до значения pH исходного раствора одной ПАК.

**Форма записи результатов:**

pH	[H <sup>+</sup> ], моль/л	NaOH			$\theta \cdot C_0$	$\theta$
		V, л	q, моль	q / V <sub>0</sub> , моль/л		

Степень превращения ( $\theta$ ) в реакции обмена, протекающей в щелочной области pH, рассчитывают по формуле (18), принимая  $pK_{\text{ХАР.ПО}} = 6.7$ . Расчет выполняют для пяти произвольно выбранных значений pH на кривой титрования смеси (ПЭИ+ПАК-Na) в интервале от исходного pH этой смеси до значения pH исходного раствора одного полиоснования.

**Форма записи результатов:**

pH	[OH <sup>-</sup> ], моль/л	HCl			$\theta \cdot C_0$	$\theta$
		V, л	q, моль	q / V <sub>0</sub> , моль/л		

На одном графике строят зависимости  $\theta$  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 от pH?

## Литература

1. Практикум по высокомолекулярным соединениям под редакцией В. А. Кабанова, М., “Химия”, 1985.
2. Энциклопедия полимеров, М., БСЭ, т. 3, 1977.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, М., “Наука”, 1964.
4. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, М., “Мир”, 1967.
5. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, М., “Химия”, 1965.
6. Ф. Гельферих, Иониты, М., ИЛ, 1962.