

Задачи практикума по химии полимеров

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ (3 работы)


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

Цель работы: Получение кривых потенциометрического титрования и зависимостей pK от α 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 рН-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 NaOH. Измерения рН производят через каждые 0.5 мл добавленной щелочи. После скачка рН делают еще 2 – 3 отсчета рН. По окончании титрования тщательно промывают электрод дистиллированной водой.

Форма записи результатов

Количество добавленной щелочи, мл	рН раствора

Титрование раствора поликислоты

20 мл водного раствора ПАК титруют водным раствором NaOH, одновременно измеряя вязкость раствора. Отсчет величины рН производят

через каждые 0.5 мл добавленной щелочи. Титруют до значения рН = 10 - 11.

Или 20 мл водного раствора ПМАК титруют водным раствором NaOH, одновременно измеряя вязкость раствора. Отсчет величины рН производят сначала через каждые 0.25 мл добавленной щелочи до рН = 6, затем щелочь добавляют по 0.5 мл. Титруют до значения рН = 10 - 11.

Вязкость измеряют для исходного раствора поликислоты и затем при разных значениях рН (с интервалом 0.5 - 1.0 рН) в процессе всего титрования. После окончания титрования тщательно промывают вискозиметр (под водопроводным краном), а электрод дистиллированной водой до рН чистой воды и измеряют время истечения растворителя – дистиллированной воды.

Форма записи результатов

Время истечения растворителя (воды): $t_0 =$

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 водного раствора ПАК (или ПМАК) титруют водным раствором NaOH в присутствии такого количества соли NaCl, чтобы концентрация последней в растворе была 0.1 М. Предварительно рассчитав, взвешивают на весах необходимое количество соли и растворяют 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 и при титровании низкомолекулярной кислоты.

Обработка результатов

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

Значения рК для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога вычисляют по уравнению: $pK = pH - \lg \frac{\alpha}{(1 - \alpha)}$. Для нахождения степени диссоциации (α) принимают, что в отсутствие щелочи степень диссоциации кислоты равна нулю, в точке эквивалентности $\alpha = 1$ и между количеством добавленной щелочи и α существует прямая зависимость.

Форма записи результатов

α	$\lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$	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				

В одних координатах строят две зависимости pK от α для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога. Экстраполяцией зависимости для поликислоты к $\alpha = 0$ определяют pK₀ поликислоты. Строят график зависимости удельной вязкости раствора поликислоты от pH раствора.

Задание: Объяснить различие в поведении полимерной кислоты и ее низкомолекулярного аналога. Как влияет ионная сила раствора на поведение полиэлектролита в растворе? Объяснить зависимость вязкости раствора поликислоты от pH.

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 ΔG^0 конформационного перехода полиметакриловой кислоты.

Реактивы: Водные растворы полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот (0.05 осн. моль/л),

Приборы и посуда: водный раствор NaOH (0.1 М). рН-метр (фирмы Mettler Toledo, Швейцария), магнитная мешалка, весы аналитические, вискозиметр, секундомер, груша резиновая, стаканчики (50 мл, 3 шт), бюретка.

Описание рН-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 рН раствора.

Значения pK для ПМАК вычисляют по формуле: $pK = pH - \lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$, как описано в работе 1. Строят зависимость pK от α . Для экстраполяции части кривой, отвечающей титрованию неструктурированной формы поликислоты (при высоких значениях рН), на область малых α строят дополнительный график в координатах рН от $\lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$ согласно уравнению Гендерсона-Хассельбаха: $pH = pK + n * \lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$, где pK и n – некоторые постоянные для данной концентрации полимера и ионной силы раствора. Зависимость рН от $\lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$ для многих полиэлектролитов прямолинейна в широком интервале α . 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 рН, экстраполируют на область малых α и находят несколько значений рН (экстраполяционного) для α в пределах 0.05 – 0.30. Вычислив $pK(экс) = pH(экс) - \lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$, переносят их на график зависимости pK от α , получая таким образом полную кривую титрования в координатах $pK - \alpha$ для гипотетической неструктурированной формы ПМАК. Аналогично

можно найти несколько точек для экстраполяции зависимости $pK - \alpha$ на область очень малых α для структурированной поликислоты.

Форма записи результатов

α	$\lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$	pH	pK	pH (экс)	pK (экс)

Для определения изменения энергии Гиббса при конформационном переходе ПМАК необходимо найти разность площадей, ограниченных кривыми pK от α для структурированной и неструктурированной форм поликислоты (ΔS). ΔG^0 (конф) вычисляют по формуле:

$$\Delta G^0(\text{конф}) = 2.3 * R * T * \Delta S .$$

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

Работа 2: Гидродинамическое поведение полиэлектролита в водном и солевых растворах

Цель работы: Нахождение условий изоионного разбавления раствора частично нейтрализованной полиакриловой кислоты, определение характеристической вязкости раствора 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

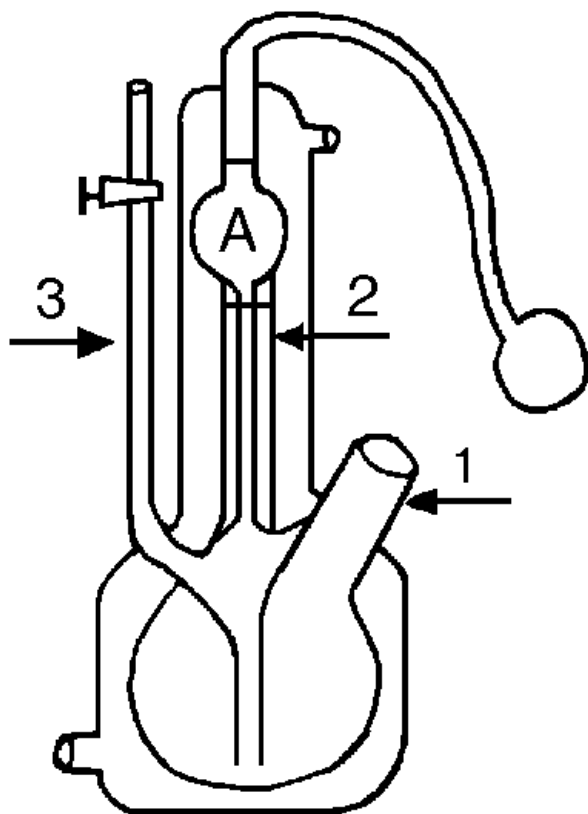


Рис.1. Вискозиметр Уббелоде

На контактном термометре термостата устанавливают 25°C и включают термостат в сеть на ~220 В. Сначала промывают вискозиметр 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.

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 полиэлектrolита 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 растворителя: $t_0 =$

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

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). А из равенства ионных сил исходного раствора полиэлектролита и раствора при $C \rightarrow 0$:

$$n_m * \alpha * \varphi = n_s,$$

где n_m – концентрация исходного раствора полиэлектролита,

α – степень ионизации полиэлектролита,

φ – доля свободных противоионов,

n_s – ионная сила исходного раствора хлорида натрия.

Находят долю свободных противоионов и степень связывания противоионов макроионами.

Форма записи результатов

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

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


Работа 3: 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. 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: рН, 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 рН-метре

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

1. Электрод хранится в специальном контейнере с 3M KCl. 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 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-НСl) 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)	рН раствора

Обработка результатов

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

Степень превращения (θ) в реакции обмена, протекающей в кислой области рН, рассчитывают по формуле:

$$C_K = C_o * \theta = \frac{q(NaOH)}{V_o} + [H^+] - [H^+]_{ПК},$$

где $q(NaOH)$ – количество введенной щелочи (г-экв),
 V_o – объем реакционной смеси (л),
 $[H^+]$ – концентрация протонов в растворе (г-ион/л);
 $[H^+]_{ПК}$ – концентрация протонов в растворе, создаваемая непрореагировавшей поликислотой (г-ион/л).

Величина $[H^+]_{ПК}$ – не поддается экспериментальному определению и рассчитывается по формуле:

$$[H^+]_{ПК} = \sqrt{K_{ХАР.ПК} * C_o}$$

в предположении, что диссоциация полимерной кислоты описывается характеристической константой диссоциации $K_{ХАР.ПК}$; такое допущение справедливо при $pH \leq pK_{ХАР.ПК}$ водного раствора поликислоты той же концентрации.

Принимая $pK_{ХАР.ПК} = 4.8$, выполняют расчет для пяти произвольно выбранных значений pH на кривой титрования смеси (ПАК+ПЭИ-НСI) в области от исходного pH этой смеси до значения pH исходного раствора одной ПАК.

Форма записи результатов

pH	[H ⁺], моль/л	NaOH			θ*С _о	θ
		V, л	q, моль	q / V _о , моль/л		

Степень превращения (θ) в реакции обмена, протекающей в щелочной области pH , рассчитывают по формуле:

$$C_K = \theta * C_o = \frac{q(HCl)}{V_o} + [OH^-] - [OH^-]_{ПО},$$

где $q(HCl)$ – количество введенной кислоты (г-экв),
 $[OH^-]$ – концентрация гидроксильных групп в реакционной смеси (г-ион/л),
 $[OH^-]_{ПО}$ – концентрация гидроксильных групп, создаваемая непрореагировавшим основанием (г-ион/л) и рассчитываемая по формуле:

$$[OH^-]_{ПО} = \sqrt{\frac{K_w * C_o}{K_{ХАР.ПО}}},$$

где K_w – ионное произведение воды,
 $K_{ХАР.ПО}$ – характеристическая кислотная константа ионизации полиоснования. Расчет справедлив только при $pH \geq pK_{ХАР.ПО}$ раствора полиоснования той же концентрации.

Принимая $pK_{\text{ХАР.ПО}} = 6.7$, выполняют расчет 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 ⁻], моль/л	HCl			θ*С ₀	θ
		V, л	q, моль	q / V ₀ , моль/л		

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

Задание: Объяснить причины протекания реакций обмена между слабой поликислотой (полиоснованием) и солью полиоснования (поликислоты). Какой вывод следует сделать из зависимости степени превращения от pH ?