

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ»**

М.М. Ишанходжаева

Е.Л. Мхитарян

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург

2015

УДК 66.01(075)

ББК 35 я 7

И 980

Ишанходжаева М.М., Мхитарян Е.Л. Физическая химия. Полиэлектролиты: учебно-методическое пособие / СПбГТУРП.- СПб., 2015. – 40 с.

Учебно-методическое пособие «Полиэлектролиты», содержащее лабораторный практикум учебного курса, имеет целью закрепление теоретического материала, посвященного изучению специфических свойств природных и синтезированных полимеров, способных в растворах диссоциировать на макроионы.

В учебно-методическое пособие включены лабораторные работы по определению изоэлектрической и изоионной точек полиэлектролитов, смещения их при добавках растворов низкомолекулярных электролитов, а также работы по определению обменной емкости катионитов и анионитов. Описание способов выполнения лабораторных работ приведено после краткого изложения основных положений теоретического курса.

Пособие предназначается для бакалавров и магистрантов Института технологии СПбГТУРП всех форм обучения.

Рецензенты: профессор кафедры физики Института технологии СПбГТУРП,

д-р физ.-мат. наук П.М. Валов;

доцент кафедры физической химии СПбГУ,

канд. хим. наук Г.И. Шумилова.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой физической и коллоидной химии Института технологии СПбГТУРП (протокол № 1 от 14 сентября 2015 г).

Утверждено к изданию методической комиссией Института технологии СПбГТУРП (протокол № 2 от 6 ноября 2015 г).

Рекомендовано Редакционно-издательским советом Института технологии СПбГТУРП в качестве учебно-методического пособия.

© Ишанходжаева М.М., Мхитарян Е.Л., 2015

© Санкт-Петербургский государственный
технологический университет растительных
полимеров, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролиты – это полимеры, в состав молекул которых входят группы, способные к ионизации в растворе с образованием полиионов; они делятся на синтетические и природные. Особым классом полиэлектролитов являются полиамфолиты, которые могут при ионизации образовывать как поликатионы, так и полианионы.

К природным полиамфолитам относятся два наиболее важных класса биологических полимеров: белки и нуклеиновые кислоты. Это определяет большой интерес к изучению полиэлектролитов всех видов, поскольку закономерности, установленные на синтетических полимерах, характерны и для биополимеров. Белки как природные биополимеры являются незаменимыми компонентами в различных технологиях, таких как пищевая и косметическая промышленность, фармация, медицина и др.

Линейные полиэлектролиты широко используются 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. Они находят применение при шлихтовке, крашении и окончательной отделке волокон, при отделке и упрочнении бумаги, используются как загустители в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности. Сшитые полиэлектролиты в основном применяются 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.

Все специфические свойства полиэлектролитов определяются взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами.

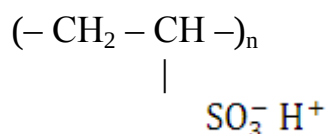
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Классификация полиэлектролитов

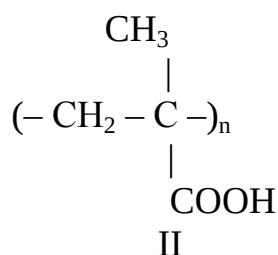
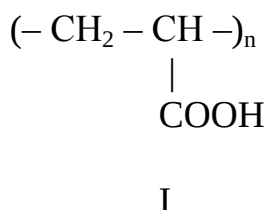
В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты, как и низкомолекулярные электролиты, могут быть сильными и слабыми кислотами и основаниями.

Соли поликислот и полиоснований, как правило, являются сильными полиэлектролитами.

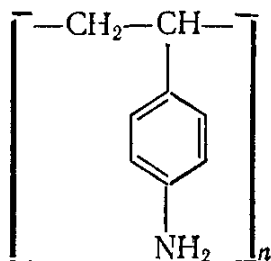
Сильной поликислотой является, например, поливинилсульфоная кислота:



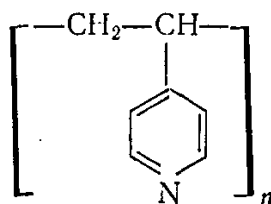
Примерами слабых поликислот могут служить полиакриловая (I) и полиметакриловая кислоты (II):



К полиоснованиям относятся различные замещенные полиамины, при этом первичные, вторичные и третичные полиамины в водных растворах ведут себя как **слабые полиоснования**. Например, поли-*n*-аминостирол (III) и поли-4-винилпиридин (IV):

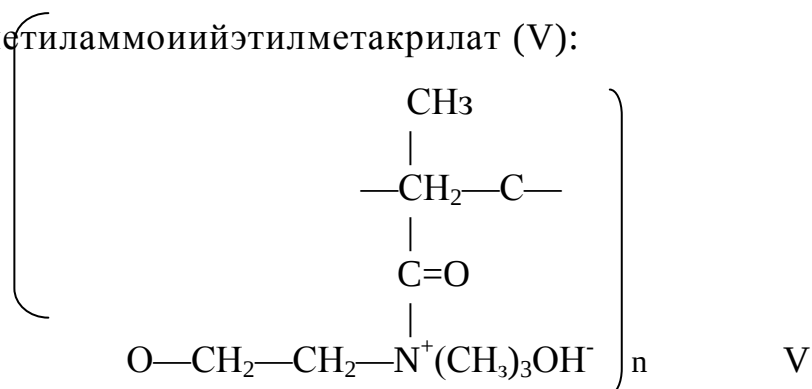


III



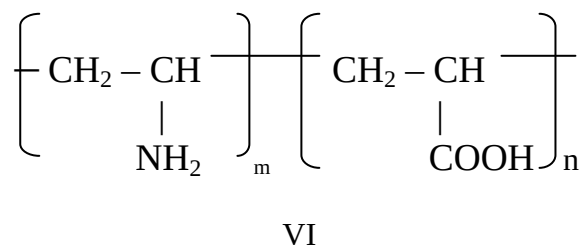
IV

Аминосоединения, содержащие четвертичный азот в основной цепи или боковой группе, являются **сильными полиоснованиями**. Например, политриметиламмонийэтилметакрилат (V):

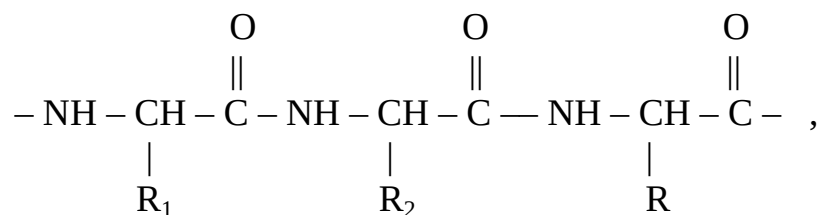


Полиэлектролиты, в макромолекулах которых содержатся как кислотные, так и основные группы, называются амфотерными или полиамфолитами.

Примером полиамфолита является сополимер акриловой кислоты и виниламина (VI):



К природным полиамфолитам относятся биологические полимеры – белки и нуклеиновые кислоты. Белки являются сополимерами различных α-аминокислот с общей формулой:



где R, R₁, R₂ — боковые заместители, некоторые из которых содержат кислотные и основные группы.

Свойства полиэлектролитов

Свойства полиэлектролитов определяются сочетанием свойств высокомолекулярного вещества и электролита, причем это не простое суммирование электролитных и полимерных свойств, а новое качественное состояние, обладающее рядом специфических особенностей.

При растворении в полярном растворителе макромолекула полиэлектролита диссоциирует с образованием *полииона* и низкомолекулярных *противоионов*. В растворе полимерная цепь несет на себе заряженные группы, а в окружающей среде присутствуют низкомолекулярные ионы противоположного знака - противоионы.

В растворах обычных нейтральных полимеров состояние полимерной цепи определяется в основном энтропийным фактором. Чем больше энтропия растворения полимера, тем больше термодинамическая вероятность различных способов расположения макромолекулы, тем легче ее переход из одного состояния в другое. В случае полиэлектролита состояние полимерной цепи определяется также и энергией электростатического взаимодействия заряженных групп.

Наличие сил электростатического отталкивания между одноименно заряженными группами приводит к резкому изменению пространственного расположения полимерной цепи, изменению *конформации* макромолекулярного клубка. С увеличением степени диссоциации эти изменения могут быть значительными. В свою очередь, величина степени диссоциации определяется природой растворителя, концентрацией раствора, присутствием в системе низкомолекулярных электролитов, т.е. конформационное состояние макромолекулы полиэлектролита и электрохимические свойства его раствора находятся в тесной взаимосвязи.

В то же время строение раствора полиэлектролита отличается от строения растворов обычных низкомолекулярных электролитов. Это отличие вызвано тем, что раствор полиэлектролита представляет собой некую

дискретную систему; в ней микрообъемы ограничены размером макромолекулярных клубков, в которых сосредоточен заряд определенного знака. Локальное скопление заряда создает вокруг макроиона сильное электростатическое поле. В результате значительная часть противоионов удерживается вблизи макроиона силами электростатического притяжения. Возникающий электростатический потенциал макроиона и определяет специфические свойства полиэлектролита. Эти свойства зависят от характера и степени взаимодействия заряженных групп в пределах одной цепи и полиионов в целом между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами.

Гидродинамические свойства 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.

Характерным свойством растворов высокомолекулярных соединений является высокая вязкость, которая значительно выше вязкости растворов низкомолекулярных веществ тех же концентраций. Для незаряженных полимеров приведенная вязкость $\eta_{пр}$ большей частью линейно убывает с уменьшением концентрации раствора, стремясь при экстраполяции к нулевой концентрации, к пределу - характеристической вязкости $[\eta]$.

Для ионизированных макромолекул при низких ионных силах раствора зависимость приведенной вязкости от концентрации аномальна: их приведенная вязкость, первоначально убывающая, затем с уменьшением концентрации полиэлектролита нелинейно возрастает (рис.1).

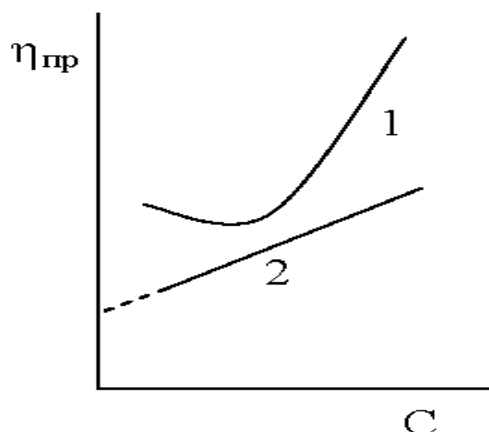


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ водного раствора полиэлектролита от концентрации (1); то же (2) - в присутствии избытка нейтрального низкомолекулярного электролита.

Возрастание приведенной вязкости с разведением раствора полиэлектролита вызвано увеличением объема и соответственно - линейных размеров макромолекулярных клубков из-за увеличения электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. Это явление называется **полиэлектролитным набуханием**. Именно это свойство является одной из причин, по которой полиэлектролиты были выделены в особый класс полимерных соединений. При разбавлении раствора полиэлектролита ионная сила раствора уменьшается, вместе с тем ослабевает взаимодействие «полиион – противоион». Это приводит к тому, что силы электростатического отталкивания между заряженными группами полимера возрастают - происходит увеличение макромолекулярного клубка (набухание) и вязкость раствора возрастает. Следует отметить, что удельная вязкость раствора полиэлектролита при разбавлении уменьшается, возрастает именно приведенная вязкость, которая, как и характеристическая вязкость, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе.

Кривая 1 (рис.1), отражающая два различных по своей природе процесса, может быть разбита на два участка. Правая ветвь отвечает области концентраций раствора, в которой еще слабо проявляются полиэлектролитные свойства; здесь уменьшение приведенной вязкости объясняется разбавлением. Левая ветвь кривой отвечает состоянию

ионизированной макромолекулы. В точке минимума происходит "уравновешивание" процессов разбавления и полиэлектролитного набухания.

Полиэлектролитное набухание можно устранить путем введения в исходный раствор некоторого избытка нейтрального низкомолекулярного электролита (рис.1, кривая 2) или путем поддержания постоянной ионной силы раствора при разбавлении (рис.2, кривая 3). Тогда концентрация компенсирующих противоионов в молекулярных клубках не изменяется при разбавлении, и полиэлектролит в растворе ведет себя как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно уменьшается с уменьшением концентрации. Аналогичное поведение обнаруживает полиэлектролит в растворителях с относительно низкой диэлектрической проницаемостью, в которых электролитическая диссоциация практически не происходит.

При определении молекулярной массы полиэлектролита вискозиметрическим методом, чтобы уменьшить диссоциацию, подбирают подходящий неводный растворитель.

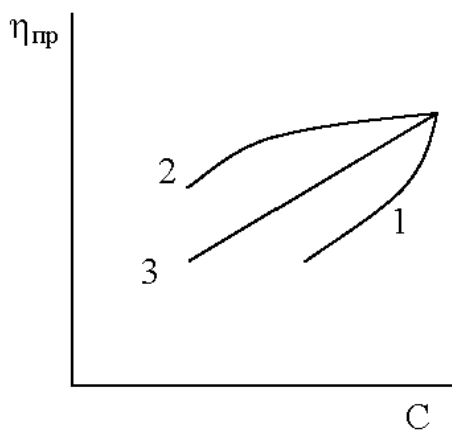


Рис. 2. Зависимость $\eta_{пр}$ от

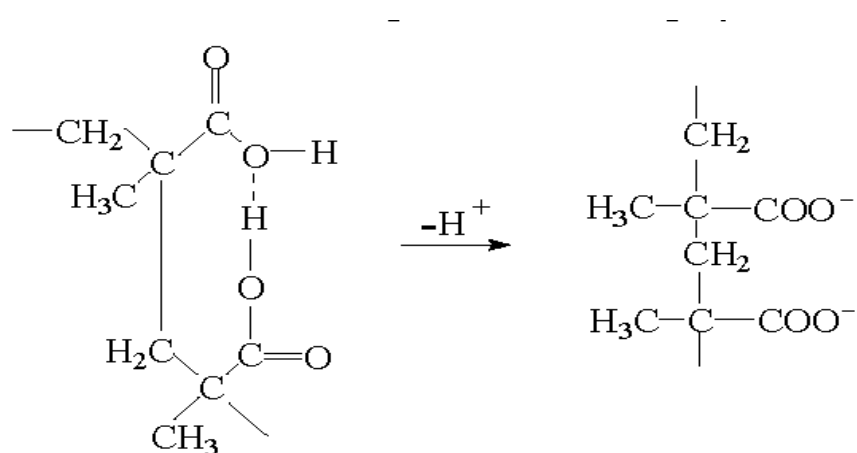
- концентрации раствора при различной ионной силе раствора полиэлектролита и низкомолекулярной соли

Зависимость вязкости от концентрации для растворов полиэлектролитов подчиняется эмпирическому уравнению Фуосса:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = \frac{[\eta]}{1+B\sqrt{c}}, \quad (1)$$

где характеристическая вязкость $[\eta]$, полученная экстраполяцией к нулевой концентрации, зависит от состава полимера и его молекулярной массы, а B характеризует электростатическое взаимодействие полииона с простыми ионами. Уравнение описывает интервал концентраций, в котором изменение численного значения вязкости происходит в результате полиэлектролитного набухания. Полиэлектролитное набухание проявляется также при изучении зависимости вязкости раствора слабого полиэлектролита от pH (или от α – степени диссоциации). Если к водному раствору полиметакриловой кислоты добавить NaOH, то по мере нейтрализации полиметакриловой кислоты степень диссоциации и заряд макроиона будут постепенно увеличиваться и вязкость раствора полиэлектролита будет резко возрастать (рис. 3). Поскольку при нейтрализации не происходит возрастания концентрации раствора полимера, то этот факт может быть объяснен изменением формы растворенных частиц.

Цепь недиссоциированной макромолекулы полиметакриловой кислоты стремится сворачиваться в клубок не только вследствие внутримолекулярного движения, но и в результате возникновения водородных связей. В процессе нейтрализации на месте карбоксильных групп, обуславливающих образование водородной связи, образуются одинаково заряженные группы COO^- которые, взаимно отталкиваясь, вызывают выпрямление свернутой цепи:



Повышение pH среды усиливает диссоциацию ионогенных групп, и макромолекула выпрямляется. Максимальное разворачивание наблюдается не в точке нейтрализации, а при $\alpha = 0.5 - 0.8$. При более высоких значениях α вязкость уменьшается, что объясняется повышением ионной силы раствора и экранированием зарядов в цепи. Повышение ионной силы приводит к подавлению полиэлектролитного набухания. На кривых зависимости приведенной вязкости от pH (рис. 3) наблюдается снижение значений $\eta_{пр}$ при повышении концентрации полиэлектролита. Аналогичные изменения происходят при введении в раствор нейтральных солей.

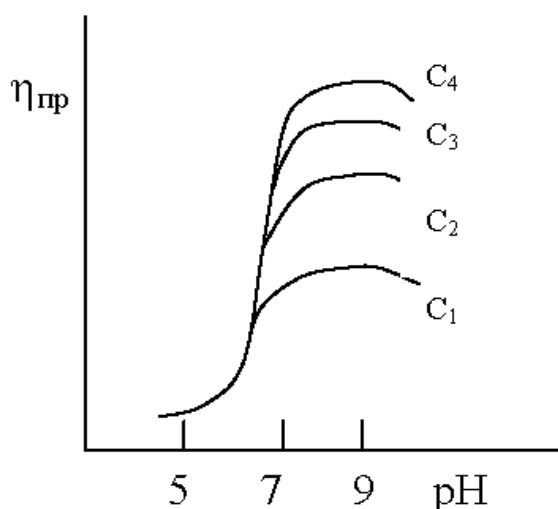


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ водного раствора поликислоты от ее содержания в растворе ($C_1 > C_2 > C_3 > C_4$) и pH.

Таким образом, для одного и того же полиэлектролита в зависимости от pH среды можно получить как крайне вытянутые частицы и компактные клубки, так и промежуточные конформации макромолекул.

В методе **изоионного разбавления**, заключающемся в разбавлении раствора полиэлектролита при постоянной ионной силе раствора, для поддержания постоянной ионной силы в раствор вводят определенное количество низкомолекулярного электролита с учетом вклада в суммарную ионную силу доли «собственных» противоионов полиэлектролита ϕ .

На практике разбавление производят растворами соли разных концентраций. Если ионная сила раствора соли больше ионной силы исходного раствора полиэлектролита, то зависимость приведенной вязкости от концентрации (рис.2) выражается вогнутой кривой (1), если меньше - то выпуклой (2).

Разбавление проводят до тех пор, пока не получают прямолинейную зависимость (3). Это означает, что ионная сила раствора в ходе разбавления остается постоянной, а подобранная концентрация низкомолекулярного электролита равняется ионной силе исходного раствора полиэлектролита :

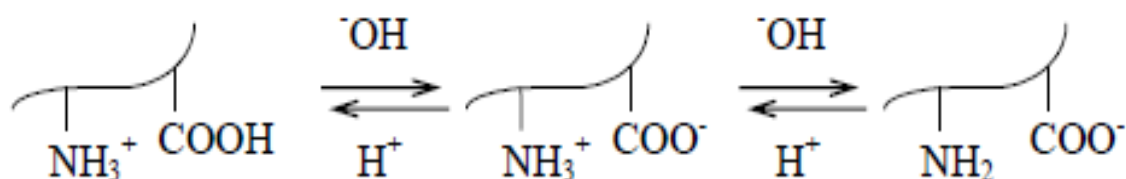
$$C_{\text{нмс}} = C_0 \varphi, \quad (2)$$

где $C_{\text{нмс}}$ - концентрация раствора низкомолекулярной соли, используемого для разбавления, C_0 - концентрация исходного раствора полиэлектролита.

Специфические свойства полиамфолитов

Полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно и кислотные и основные группы, в зависимости от pH среды могут вести себя либо как поликислоты, либо как полиоснования. И тогда им в равной мере присущи все рассмотренные выше свойства линейных полиэлектролитов. Но 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 -NH_3^+ и -COOH следует рассматривать как кислотные, а группы -NH_2 и -COO^- - как основные. Тогда при титровании щелочью кислого раствора полиамфолита последний ведет себя как двухосновная кислота.

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.

Особенностью природных и синтетических полиамфолитов является наличие *изоэлектрического состояния (ИЭС)*, т.е. области pH , в которой макромолекулы представляют собой полицвиттер-ионы. В области ИЭС разноименные функциональные группы полимерной цепи взаимодействуют друг с другом с образованием внутримолекулярных ионных связей. В зависимости от состава полиамфолита в ионную связь вступает только определенная часть групп каждого типа. Например, если в составе сополимера акриловой кислоты с винилпиридином имеются в избытке звенья винилпиридина, то в образовании ионных связей участвует 30 % пиридиновых групп, а в образце, где преобладает содержание акрилатных звеньев, - 60 %. Наличие кислотных и основных групп в полиамфолитах обуславливает существенное влияние их друг на друга, что проявляется в усилении ионогенных свойств компонентов (их кислотности или основности).

Значение pH раствора, при котором суммарный заряд макромолекулы равен нулю, называется **изоэлектрической точкой (ИЭТ)** полиамфолита. Численное значение ИЭТ зависит от состава сополимера, силы основных и кислотных групп.

Известно, что чем больше в макромолекуле кислотных групп, тем меньше pH изоэлектрической точки. Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является его важной константой.

ИЭТ определяют с помощью электрокинетических методов (электрофорез) или по изменению физико-химических свойств растворов (вязкость, электропроводность). Зависимость последних от pH характеризуется наличием минимума в ИЭТ. Например, удельная вязкость ($\eta_{уд}$) минимальна в ИЭТ, так как макромолекула принимает свернутую конформацию вследствие того, что взаимное притяжение противоположно заряженных боковых групп, когда они присутствуют в равных количествах, преобладает над взаимным отталкиванием одноименно заряженных групп (Рис.4, кривая 1).

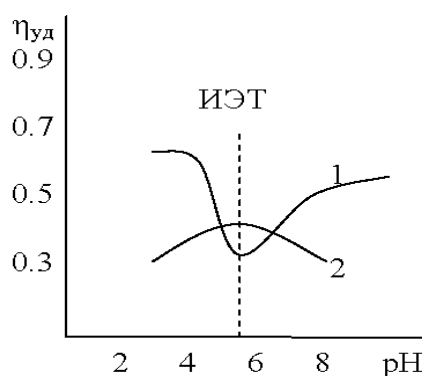


Рис. 4. Зависимость $\eta_{уд}$ водного раствора полиамфолита от pH раствора

При удалении от ИЭТ макромолекула полиамфолита приобретает суммарный положительный или отрицательный заряд и стремится к разворачиванию из-за взаимного отталкивания одноименных зарядов в цепи. При этом увеличение ионной силы раствора (кривая 2) приводит к

подавлению разворачивания макромолекул вдали от ИЭТ, и, напротив, к увеличению разворачивания вблизи ИЭТ.

Макромолекулы полиамфолитов содержат звенья, в состав которых входят неполярные (гидрофобные) и полярные (гидрофильные) группы. Благодаря этому обстоятельству полиамфолиты являются поверхностно-активными веществами.

Исследования поверхностно-активных свойств полиамфолитов показали, что при значениях pH, соответствующих области ИЭС, зависимость $\sigma - \lg C$ (рис.5) имеет четко выраженный излом, который указывает на ту критическую концентрацию, при которой достигается насыщение адсорбционного слоя полимера на границе раздела жидкость - газ и начинаются изменения в объеме раствора. При концентрациях полимера выше критической наблюдается помутнение растворов полиамфолитов, что свидетельствует об их фазовом разделении. Критическая концентрация C_k , соответствующая установлению предельных значений поверхностного натяжения, тем меньше, чем ближе к ИЭТ полиамфолита. а поверхностная активность наоборот - тем выше.

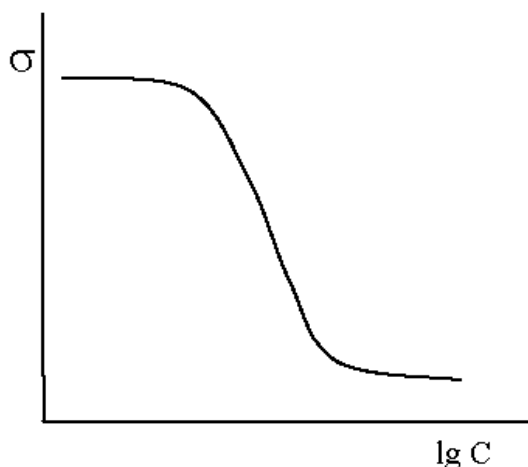


Рис. 5. Изотерма
поверхностного натяжения
раствора полиамфолита при $pH =$
 $pH_{ИЭТ}$

В области ИЭС полиамфолита при концентрациях ниже критической макромолекулы свернуты из-за наличия внутримолекулярных связей; при

более высоких концентрациях возникают и межмолекулярные взаимодействия.

В растворах полиамфолитов при достижении критической концентрации существует термодинамическое равновесие между агрегатами макромолекул и молекулярно-растворимыми полиамфолитами.

К фазовому разделению в растворах при концентрациях, выше критических, могут привести гидрофобные и электростатические взаимодействия, а также возникновение водородных связей.

Гидрофобные взаимодействия возникают вследствие стремления неполярных групп к объединению, чтобы избежать соприкосновения с водой.

Электростатические взаимодействия проявляются между функциональными группами, несущими на себе заряды, например: COO^- или NH_3^+ .

Природа взаимодействий во многом определяется составом сополимера. Так, если в сополимере содержится небольшое количество кислотных групп, то определяющими при образовании новой фазы являются гидрофобные взаимодействия. Подобное явление наблюдается и в растворах природных полиамфолитов, например, белков.

Растворы полиамфолитов характеризуются также наличием **изоионной точки (ИИТ)**, численно представляющей собой значение pH водного раствора полиамфолита в отсутствие посторонних ионов, обусловленное диссоциацией собственных ионогенных групп (или в присутствии посторонних ионов, но при равной адсорбции положительных и отрицательных ионов макромолекулой). В изоионной точке заряд макромолекул определяется природой и соотношением кислотных и основных групп. Если ИИТ равна 7, то она совпадает с изоэлектрической точкой. ИИТ, в отличие от ИЭТ, зависит от концентрации раствора. С уменьшением концентрации полиамфолита в изоионном растворе средний заряд макромолекулы увеличивается и соответственно изменяется значение

pH раствора (в кислой области pH уменьшается, в щелочной - увеличивается).

Введение в раствор полиамфолитов посторонних ионов, сорбируемых макромолекулой, приводит к изменению ИИТ. Положение ИИТ не изменяется лишь при связывании одинакового количества посторонних анионов и катионов.

Изоионную точку можно определить несколькими способами. Во-первых, измерением pH водного раствора полиэлектролита (в отсутствие посторонних ионов). При втором способе в результате титрования раствора при разных ионных силах получается семейство кривых, различающихся наклоном в кислой и щелочной областях, но пересекающихся в одной точке - ИИТ. При использовании третьего способа в ряд растворов с различным pH добавляют полиамфолит; в этом случае pH раствора, оставшийся без изменения, соответствует ИИТ.

1.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 1.1. Определение изоэлектрической точки желатина методом вискозиметрии.

Реактивы: желатин пищевой, водный раствор NaOH (0.02 M), водный раствор HCl (0.03 M).

Приборы и посуда: Лабораторный pH-метр, термостат, магнитная мешалка, термостатированная ячейка для титрования, аналитические весы, вискозиметр, секундомер, резиновая груша, плоскодонная колба на 50 мл, цилиндр на 25 мл, бюретка на 20 мл - 2 шт.

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

Методика работы

Изоэлектрическую точку желатина определяют по изменению вязкости раствора полиамфолита при титровании кислотой и щелочью. Для этого готовят 1%-й раствор желатина в воде. Берут 0,5 г желатина и растворяют его в 50 мл воды, нагревая в термостате до температуры не выше 40С°, периодически перемешивая. Часть приготовленного раствора (20 мл) помещают в ячейку для титрования и титруют 0,03н НСІ. Вязкость и рН измеряют для исходного раствора и в процессе титрования кислотой через каждые 0.2-1 мл вблизи следующих значений рН: 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 капилляра и шарика раствор с помощью груши без измерения времени истечения.

По окончании титрования вискозиметр тщательно промывают горячей водой и определяют время истечения чистого растворителя (дистиллированной воды).

Другую порцию (20 мл) раствора желатина титруют 0,02 н раствором NaOH. Вязкость и рН так же измеряют для значений рН: 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0.

Форма записи результатов

Результаты потенциометрического титрования

1%-го раствора желатина 0,03 н раствором HCl

Таблица 1

Кол-во HCl (мл)	pH	Время истечения раствора t, с	$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0}$ (Па·с)	$\eta_{\text{уд}} = \frac{t}{t_0} - 1$ (Па·с)

Результаты потенциометрического титрования

1%-го раствора желатина 0,02 н раствором NaOH.

Таблица 2

Кол-во NaOH (мл)	pH	Время истечения раствора t, с	$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0}$ (Па·с)	$\eta_{\text{уд}} = \frac{t}{t_0} - 1$ (Па·с)

По полученным данным для исходного раствора и вблизи значений pH, представленных в табл. 1 и 2, строят кривую зависимости удельной вязкости раствора желатина от pH раствора и отмечают положение изоэлектрической точки.

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

Лабораторная работа 1.2. Определение смещения изоэлектрической точки желатина в присутствии сухой соли KI.

Реактивы: желатин пищевой, водный раствор NaOH (0.02 M), водный раствор HCl (0.03 M), KI (сухая соль).

Приборы и посуда: лабораторный рН-метр, термостат, магнитная мешалка, термостатированная ячейка для титрования, аналитические весы, вискозиметр, секундомер, резиновая груша, плоскодонная колба на 50 мл, цилиндр на 25 мл, бюретка на 20 мл - 2 шт.

Цель работы: определение зависимости вязкости раствора желатина от рН в присутствии нейтральной соли КІ при титровании желатина кислотой.

Методика работы

Готовят 50 мл 1% водного раствора желатина, как это описано в лабораторной работе 1. Часть приготовленного раствора (20 мл) помещают в ячейку для титрования и добавляют 0,06 г КІ, тем самым получая концентрацию соли в растворе 0,02 М. Далее раствор титруют 0,03 н НСІ, одновременно измеряя вязкость вблизи следующих значений рН: 5,0; 4,75; 4,5; 4,25; 4,0.

По окончании титрования вискозиметр тщательно промывают горячей водой и определяют время истечения чистого растворителя (дистиллированной воды).

В другую порцию (20 мл) раствора желатина также добавляют 0,06 г КІ и титруют 0,02 н раствором NaOH. Вязкость и рН так же измеряют для исходного раствора и вблизи следующих значений рН: 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0.

Форма записи результатов та же, что и в лабораторной работе 1. 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 КІ. Отмечают, в какую сторону смещается изoeлектрическая точка желатина в присутствии нейтральной соли.

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

Лабораторная работа 1.3. Определение изоионной точки полиамфолита.

Реактивы: желатин пищевой, водный раствор HCl (0,01 М).

Приборы и посуда: лабораторный рН-метр, термостат, магнитная мешалка, весы аналитические, цилиндр мерный на 25 мл, стаканы на 50 мл (6 шт.), ячейка для титрования.

Методика работы

Работа выполняется на рН-метре при 40°C. В термостатированной ячейке для титрования готовят последовательно 6 растворов со следующими значениями рН: 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 рН растворов при 40°C (pH_1). 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 рН всех растворов (pH_2).

Форма записи результатов

Результаты определения рН растворов

Таблица 3

№ / пп	pH_1	$\Delta pH = pH_1 - pH_2 $

Строят график зависимости ΔpH от pH_1 . Отмечают изоионную точку желатина.

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

ГЛАВА 2. ВОДОНЕРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Классификация ионообменных смол (ионитов)

Ионнообменными смолами называют полимерные сорбенты, имеющие трехмерную сетчатую структуру, содержащие ионогенные группы, способные к диссоциации и обмену с ионами окружающей среды. Отличительная особенность этого класса полиэлектролитов состоит в том, что они нерастворимы в воде и других растворителях, хотя способны набухать в них.

Нерастворимость достигается путем сшивания линейных макромолекул в трехмерную сетку за счет создания мостиков между заранее полученными линейными молекулами или за счет синтеза полимеров из смеси бифункциональных и полифункциональных мономеров. Число и длина мостиков, определяющих "густоту" сетки, зависит от количества и природы использованных при реакции "сшивающих агентов" и оказывает очень сильное влияние на свойства ионитов.

По способу получения ионообменные смолы делятся на *стандартные* или *гелиевые, макропористые* и *иониты в смешанном слое*.

Гелиевые иониты получают на основе пространственно сшитых полимеров или сополимеров, синтез которых проводят в блоке. Сами сополимеры, в которые вводят ионогенные группы, называют скелетом, каркасом или матрицей. На матрице закреплены группы, несущие заряд (так называемые фиксированные ионы). Ионы, компенсирующие заряд матрицы, называются *противоионами*. При введении ионита в ионизирующую среду, противоионы в пределах матрицы приобретают определенную подвижность, что и обуславливает способность ионита к обмену ионов.

Иониты обладают высокой поглотительной способностью; как правило, объем пор у них очень мал и они поглощают ионы малых размеров. Ионы больших размеров они поглощают только из сред, в которых набухают. Способность смолы к набуханию зависит от степени гидратации ионогенных

групп, которая определяет сродство смолы к воде, природы сорбируемых ионов и числа поперечных связей в полимере. Чем больше число поперечных связей, тем меньше степень набухания и возможность диффузии крупных ионов вглубь полимерной матрицы.

Большая способность ионита к набуханию приводит к резкому снижению его механической прочности. Поэтому очень важно иметь иониты, которые могли бы сорбировать ионы из сред, в которых они не набухают, то есть иониты с развитой пористой структурой. Этому требованию удовлетворяют *макропористые иониты*.

Макропористые иониты получают трехмерной сополимеризацией двух мономеров в присутствии индифферентной жидкости, которая их хорошо растворяет и не участвует в реакции сополимеризации. Пористость сополимеров тем больше, чем больше взято растворителя. Макропористые иониты обладают улучшенными кинетическими и механическими свойствами и высокой химической стойкостью.

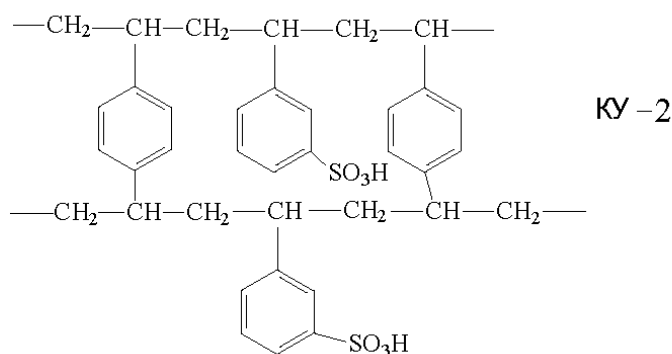
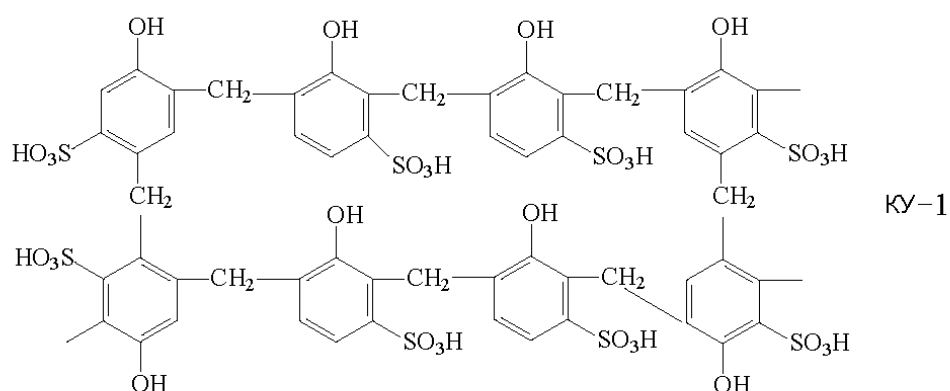
Иониты в смешанном слое - это механическая смесь катионитов и анионитов, получаемая путем пропитки ионитов мономерами, содержащими ионогенные группы противоположного характера, с последующей полимеризацией. Метод деионизации растворов этими ионитами весьма эффективен. Достигается высокая степень очистки, практически не зависящая от исходной концентрации электролитов и обусловленная наличием второго ионита, возможность проведения процессов в нейтральной среде, что важно для биологических объектов и т.д.

В связи с развитием ряда биохимических методов исследования большое значение приобрели **целлюлозоиониты**, которые могут быть использованы в виде порошка, ткани или бумаги. Макромолекулы их практически полностью выпрямлены и не связаны между собой в трехмерной сетке, поэтому ионный обмен протекает на поверхности тончайших волокон, обеспечивающих высокоразвитую поверхность, а следовательно, и высокую скорость обменных реакций. Из целлюлозоионитов наиболее часто применяют

сульфоэтил(метил)-целлюлозу, фосфорилированную целлюлозу и карбоксиметилцеллюлозу.

Иониты делятся на *катиониты*, *аниониты* и *амфотерные*.

Катиониты - это нерастворимые сшитые поликислоты или их соли, состоящие из фиксированного отрицательного макроиона и малых подвижных положительных ионов, способных к обмену. В состав полифункциональных кислот входят группы -COOH, -SO₃H, -OH, -SH, остат-

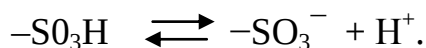


ки фосфорной и мышьяковой кислоты и т.д. В качестве примера можно привести распространенные катиониты КУ-1 и КУ-2.

КУ 1 - бифункциональный катионит на основе продукта конденсации фенола и формальдегида (ионообменные группы -SO₃H и -OH).

КУ-2 - монофункциональный катионит на основе продукта сополимеризации стирола и дивинилбензола, выступающего в роли сшивающего агента.

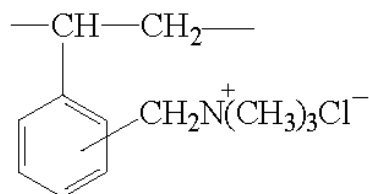
В водной среде -SO₃H группы диссоциируют по следующей схеме:



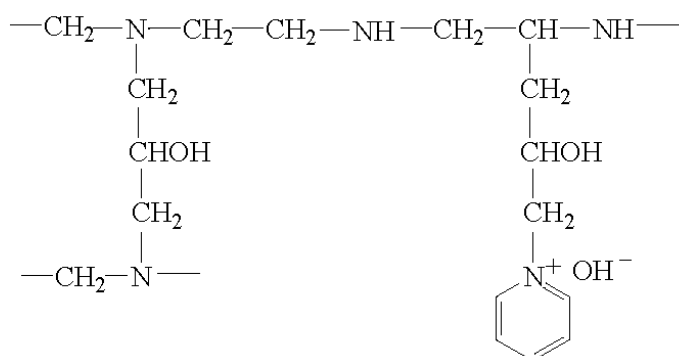
Подвижные катионы образуют диффузную оболочку около отрицательно заряженной поверхности сшитого полимера. Они способны обмениваться на положительные ионы, имеющиеся в растворе.

Аниониты - это нерастворимые сшитые полиоснования или их соли, состоящие из неподвижного положительного макроиона и малых подвижных отрицательных ионов, способных к обмену. В их состав входят такие основные группы как $-\text{NH}_2$, $-\text{N}^+\text{H}_3\text{OH}^-$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, остатки четвертичных сульфониевых и фосфониевых оснований и т.д.

AB-17 - монофункциональный анионит, получаемый аминированием триметиламином хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом, содержащий группы:



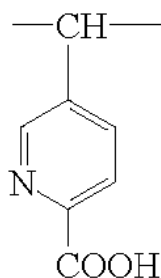
AB-16 - полифункциональный анионит поликонденсационного типа, содержащий вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и сильноосновную пиридиновую группу.



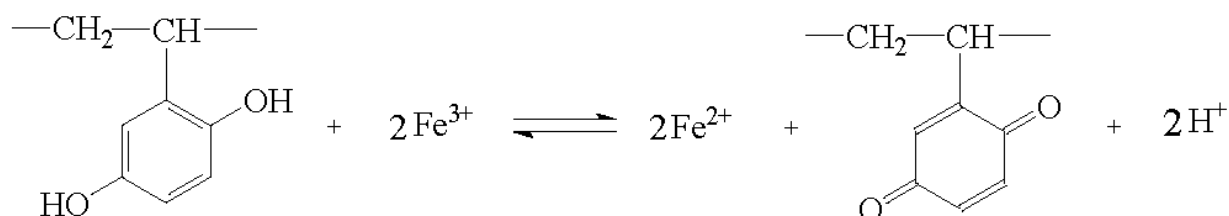
Как видно из приведенных примеров, ионообменные смолы могут содержать однотипные и разнотипные ионогенные группы, т.е. группы различной кислотности и основности.

По степени ионизации иониты подразделяются на *сильнокислотные, слабокислотные, сильноосновные и слабоосновные*.

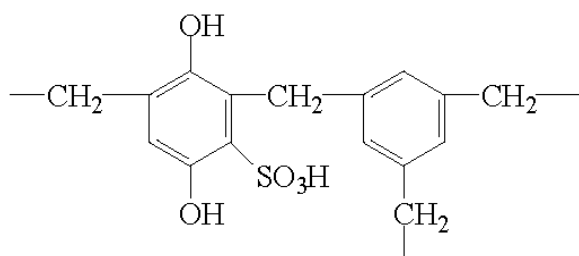
Существуют также **амфотерные иониты**, которые в зависимости от pH среды могут диссоциировать по кислотному или основному типу. Например, полифункциональный амфотерный ионит ВПК, полученный на основе сополимера α -метилвинилпиридина и дивинилбензола с последующим окислением CH_3 -группы до COOH , содержит фрагменты:



Особую разновидность представляют **окислительно-восстановительные полимеры**, способные к переносу электронов, т.е. участвующие в окислительно-восстановительных реакциях с веществами, находящимися в растворе.



Эти полимеры могут содержать и ионообменную группу. Например, смола ЭО-7, кроме гидрохинонной структуры, содержит $\text{—SO}_3\text{H}$ -группу.



Преимущество в использовании окислительно-восстановительных смол по сравнению с низкомолекулярными восстановителями (окислителями) заключается в том, что они не загрязняют рабочие растворы. Их используют для удаления из воды растворенного в ней кислорода, что важно, например, при борьбе с коррозией.

Основные закономерности ионного обмена

Подвижность противоионов в полимере зависит от характера ионногенных групп. У сильнокислотного катионита, содержащего, например, группу $-SO_3H$, ионы H^+ свободно перемещаются в полимерной фазе, меняясь местами без нарушения условий электронейтральности.

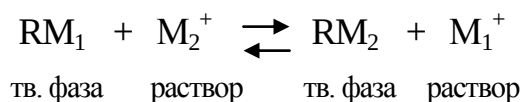
В слабоосновных полимерах, каким является большинство промышленных анионитов, свободно перемещающихся групп OH^- гораздо меньше. В этом отношении электрохимическая природа ионногенных групп не меняется при переходе от низкомолекулярных электролитов к полимерным сетчатым ионитам. Вместе с тем высокомолекулярная часть полиэлектролита, представляющая собой гигантский катион или анион, совершенно лишена подвижности.

При погружении частиц катионита в воду происходит их набухание и растяжение пространственной сетки. Несмотря на стремление ионов H^+ переходить в водную фазу, они удерживаются на небольших расстояниях от поверхности полимера силами электростатического притяжения. Такая же картина связанности ионов OH^- характерна для анионитов. Следовательно, у ионитов отсутствует свободная диффузия ионов H^+ и OH^- в растворах, свойственная низкомолекулярным кислотам и основаниям.

Если ионит содержит лишь сильнокислотные или сильноосновные группы, такие как $-SO_3H$, $-NR_3OH^+$, то обмен ионов практически не зависит от pH раствора. Этот фактор имеет существенное значение в случае слабо диссоциирующих групп ($-COOH$, $-NH_2$), которые активно вступают в

ионообмен только в щелочных (кислотные группы) и кислых (основные группы) растворах.

Большое практическое и теоретическое значение имеет изучение равновесия, устанавливающегося при ионообменных процессах. В первом приближении процесс можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, подчиняющуюся закону действия масс.



(R - элементарное звено ионита с одной активной группой; M_1^+ и M_2^+ - обменивающиеся катионы).

Согласно закону действия масс можно записать:

$$\frac{(\text{RM}_2)(\text{M}_1^+)}{(\text{RM}_1)(\text{M}_2^+)} = K_{\text{M}_1, \text{M}_2} \text{ или } \frac{(\overline{\text{M}}_2^+)}{(\overline{\text{M}}_1^+)} = K_{\text{M}_1, \text{M}_2} \frac{(\overline{\text{M}}_2^+)}{(\overline{\text{M}}_1^+)}, \quad (3)$$

где $K_{\text{M}_1, \text{M}_2}$ - константа ионного обмена, $(\overline{\text{M}}_1^+), (\overline{\text{M}}_2^+)$ - концентрации ионов M_1^+ и M_2^+ в твердой фазе, $(\text{M}_1^+), (\text{M}_2^+)$ - концентрации тех же ионов в растворе.

Константа ионного обмена представляет собой количественную характеристику способности ионита к обмену с теми или иными ионами. Поэтому ее называют еще **коэффициентом селективности**.

Если $K_{\text{M}_1, \text{M}_2} > 1$, то находящийся в растворе катион M_2^+ имеет большее сродство к иониту, чем ион M_1^+ , и обмен из раствора протекает достаточно полно. При $K_{\text{M}_1, \text{M}_2} = 1$ сродство ионов M_1^+ и M_2^+ к иониту одинаково.

При $K_{\text{M}_1, \text{M}_2} < 1$ обмен практически не происходит, поскольку, первоначально находящийся в растворе катион M_2^+ , имеет меньшее сродство к иониту, чем ион M_1^+ .

Если обмен происходит между ионами, имеющими различные заряды, то константа ионного обмена будет описываться уравнением:

$$K_{M_1, M_2} = \frac{(\overline{M}_2)^{1/z_2} (\overline{M}_1)^{1/z_1}}{(\overline{M}_1)^{1/z_1} (\overline{M}_2)^{1/z_2}} \quad (4)$$

Строго говоря, при рассмотрении процесса ионного обмена с точки зрения термодинамики, вместо концентраций ионов следует вводить соответствующие им значения активности, тогда вышеприведенное уравнение переходит в известное уравнение ионного обмена Б.П.Никольского:

$$K^0_{M_1, M_2} = \frac{(\overline{a}_2)^{1/z_2} (\overline{a}_1)^{1/z_1}}{(\overline{a}_1)^{1/z_1} (\overline{a}_2)^{1/z_2}} \quad (5)$$

Здесь $K^0_{M_1, M_2}$ является термодинамической константой ионообменного равновесия.

Обменная ёмкость ионитов

Количественной характеристикой способности ионита к ионному обмену является его **обменная ёмкость**, выражаемая в мг-эквивалентах поглощенных или вытесненных ионов на 1 г сухого ионита или на 1 см³ набухшего ионита. При этом различают *полную* и *рабочую обменные ёмкости*.

Полная обменная ёмкость (ПОЕ) определяется количеством ионогенных групп, входящих в состав ионита, и соответствует состоянию предельного насыщения всех способных к ионному обмену активных групп ионита. В идеале она является постоянной величиной, однако в реальных условиях она может зависеть от ряда факторов, в частности от pH раствора.

Рабочая или полезная обменная ёмкость является переменной величиной, так как зависит от многих факторов: количества доступных для обмена мест, степени ионизации при данном pH среды, концентрации и природы иона (его заряда, объема, степени гидратации, сродства к активным группам ионита), характера ионита - химической структуры, плотности сшивания, размера зерен и т.д.

При определении обменной емкости необходимо указывать условия, при которых она определена. Существует два основных метода: *динамический* и *статический*.

При определении обменной емкости в динамических условиях следует различать два типа емкости: *динамическую обменную емкость до проскока (ДОЕ)* и *полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ)*.

ДОЕ представляет собой емкость ионита, определяемую до появления в вытекающем из колонки растворе отделяемого иона. ПДОЕ определяется по полному насыщению ионита в колонке данным ионом.

Сущность динамического метода заключается в том, что через колонку, заполненную испытуемым ионитом, непрерывно пропускают раствор насыщающего иона. По мере пропуска раствора, начиная с верхней части, происходит послойное насыщение сорбента. Дальнейшее пропускание исходного раствора приводит к полному насыщению по всему объему, т.е. наступает равновесие. С этого момента концентрация фильтрата становится равной концентрации исходного раствора. Исследования, проведенные в динамических условиях, характеризуют свойства смол в колонках и наиболее полно отражают картину ионообменного процесса, реализуемого на практике.

Значения емкостей, полученные в *статических условиях* (СОЕ), обычно отличаются от значений, полученных в динамических условиях. Для определения обменной емкости в статических условиях используют метод потенциометрического титрования, применимый для ионитов, находящихся в водородной или гидроксильной формах.

Существует несколько вариантов проведения экспериментов. По первому - навеску сильнокислотного или высокоосновного ионита (1г сухого вещества) заливают определенным количеством 0,1 н раствора NaCl (для слабокислотных катионитов используют CH₃COONa) и выдерживают некоторое время, необходимое для установления обменного равновесия:





Затем оттитровывают соответственно 0,1н раствором NaOH или HCl, и в результате расчета получают значение полной обменной емкости.

По второму варианту навеску катионита заливают 0,1 н раствором NaOH, а анионита - 0,1 н H₂SO₄. После установления равновесия оттитровывают соответственно 0,1 н HCl или 0,1 н NaOH.

Особый интерес представляет получение кривых титрования ионита, которые позволяют определить его основные характеристики: наличие активных групп и степень их диссоциации в зависимости от pH среды, полную обменную емкость и емкость по отдельным активным группам, обменную емкость при постоянном значении pH среды, а также - к какому типу относится исследуемый ионит - кислотному или основному. Так как обменная способность ионита зависит от pH среды и концентрации обменивающегося иона в растворе, кривые титрования получают при постоянной концентрации соли.

Определение также можно вести в нескольких вариантах.

По одному из них серия навесок ионита (по 1 г в расчете на сухой продукт) в H⁺- или OH⁻- форме с определенным размером частиц заливается растворами NaCl и HCl в различных соотношениях при соблюдении одинакового общего объема и содержания катионов (H⁺ и Na⁺), параллельно готовится такая же серия, но с растворами NaCl и NaOH. Готовится аналогичная серия смесей растворов NaCl и HCl (или NaOH), но без навесок ионита.

После суточного выдерживания растворов (а для слабокислотных катионитов - недельного выдерживания) потенциметрически измеряют pH всех приготовленных образцов.

По полученным данным строят кривые титрования, откладывая по оси ординат значения pH, а по оси абсцисс – количество добавленной кислоты (щелочи) в мл или мг-экв/мл (рис 6).

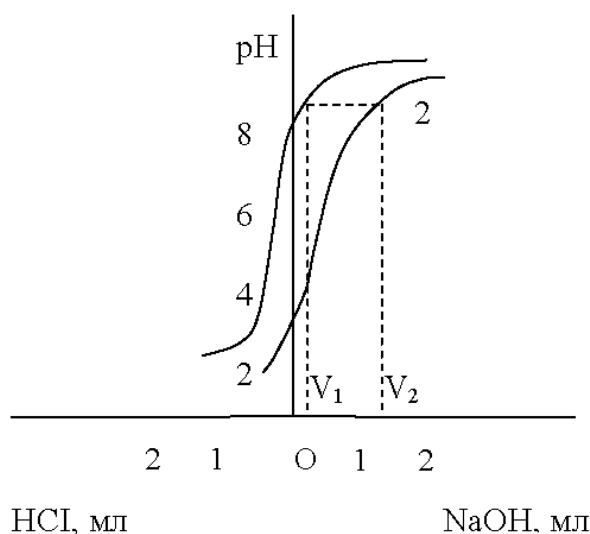


Рис.6. Кривые титрования в
отсутствии (1) и в присутствии (2)
ионита.

Кривая титрования в присутствии катионита сдвигается вправо (объяснить почему).

Для сильнокислотных и высокоосновных ионитов кривая идет почти параллельно оси абсцисс и очень схожа с кривой титрования низкомолекулярной сильной кислоты. Для ионитов, содержащих слабокислотные и низкоосновные группы, наблюдается плавный спад кривой титрования.

Разность абсцисс двух точек ($V_2 - V_1$) разных кривых титрования при одном и том же значении pH позволяет вычислить количество ионов H^+ из катионита, обменявшихся с катионами раствора при данном значении pH, и по результатам вычислений построить зависимость обменной емкости от pH среды.

Если ионит содержит однотипные активные группы, проявляющие свойства сильных кислот (катиониты, содержащие $-SO_3H$ группы) или оснований (аниониты, содержащие аммониевые группы $-N^+R_3OH$), то обменная емкость в широкой области (1.5 - 12.5) не зависит от pH среды (рис.7, кривая 1).

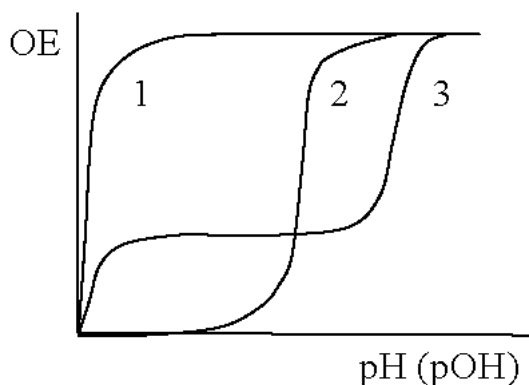


Рис.7. Зависимость обменной емкости (ОЕ) от pH (рОН) раствора.

Для катионитов, проявляющих свойства слабых кислот (группы $-\text{COOH}$, $-\text{SiO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ и др.) характерно, что при малых значениях pH раствора большинство катионов не вытесняет из них ионов водорода, и обменная емкость начинает возрастать при достижении определенного значения pH (зависящего от концентрации катионов в растворе и кислотных свойств активных групп), резко увеличиваясь до предельного значения (кривая 2).

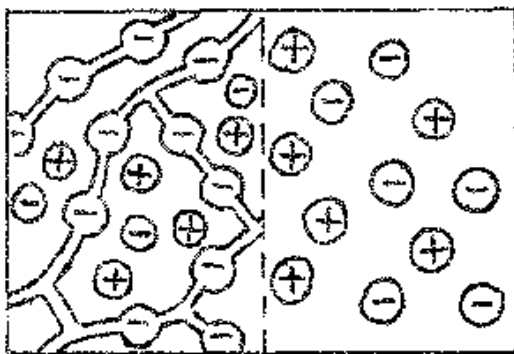
Аналогичная зависимость от рОН раствора наблюдается для слабоосновных анионитов (фиксированные группы $-\text{NH}_3\text{OH}$, $-\text{NH}_2\text{OH}$, $-\text{NHOH}$). В случае ионитов смешанного типа, содержащих одновременно сильно и слабо диссоциирующие группы на зависимости от pH (рОН) может наблюдаться два предельных значения обменной емкости (кривая 3). При наличии в ионите большого числа различно диссоциирующих групп будет наблюдаться непрерывное возрастание обменной емкости с ростом pH или рОН раствора.

Следует отметить, что приведенные выше зависимости обменной емкости ионита от pH среды не носят всеобщего характера, а могут изменяться в зависимости от характера обменивающихся ионов, их концентрации и условий проведения ионообменного процесса.

Наряду с обменом ионами, ионит способен адсорбировать из раствора ионы одинакового заряда с матрицей. Такие ионы называют **коионами**. Например, если катионит, содержащий противоионы M^+ , поместить в разбавленный раствор сильного электролита MA , то, в результате

возникшего градиента концентраций (содержание катионов в ионите выше), катионы M^+ будут диффундировать в раствор, а анионы - в ионит, стремясь выровнять свои концентрации. В результате такого процесса (схематически изображенного на рис. 8) произойдет возникновение положительного пространственного заряда в растворе и отрицательного - в ионите, т.е. будет нарушена электронейтральность раствора. В конечном итоге устанавливается равновесие между градиентом концентрации, вызывающим диффузию, и электростатическим потенциалом, препятствующим диффузии.

Таким образом, ионит сорбирует из раствора некоторое, хотя и небольшое, количество сильного электролита, но в то же время меньшее по величине, чем возможно при адсорбции неэлектролита или слабого электролита.



- **Рис.8.** Схематическое изображение результата диффузии ионов и ионита в раствор

Рассмотренное равновесие детально было изучено Доннаном и называется *доннановским равновесием*, а возникающий между ионитом и раствором потенциал - *доннановским потенциалом*.

Разница в концентрации водородных ионов внутри ионита и в водной фазе описывается уравнением Доннана:

$$pH - \overline{pH} = \lg \frac{a}{\bar{a}}, \quad (6)$$

где a и $\bar{a}$ - соответственно численные значения активности ионов в растворе и в фазе ионита.

Ионообменные смолы широко используются в ионообменной хроматографии, основанной на различии в заряде, объеме и степени гидратации разделяемых ионов, в аналитической химии для выделения драгоценных металлов, в качестве катализаторов, для извлечения алкалоидов из очень разбавленных растворов, для разделения рацематов, выделения и очистки витаминов и антибиотиков и т.д. В медицине иониты служат для удаления из крови ионов кальция, способствующих ее свертыванию, для лечения язвы желудка, определения pH желудочного сока и для удаления из организма токсичных веществ.

Иониты могут применяться в виде мембран, волокон, тканей, стержней, трубок и т.д., существуют также жидкие иониты.

Растворимые иониты эффективны в качестве коагулянтов, флокулянтов и осадителей соединений, находящихся во взвешенном или растворенном состоянии.

Особое место принадлежит растворимым ионитам селективного действия (**комплексонам**). Из смеси веществ в сточных водах, морской воде, отработанных электролитах и т.п. они осаждают определенные ионы металлов. Наибольшей селективностью обладают те комплексоны, в состав функциональных групп которых входят атомы азота, серы, фосфора.

В реакциях ионного обмена, комплексообразования и окислительно-восстановительных используют не только зернистые, но и волокнистые материалы, одним из преимуществ которых является высокая удельная поверхность.

Эффективность таких ионитов заключается в увеличении скорости сорбционных процессов и более полном улавливании веществ. Преимущество заключается также в том, что их можно применять в различных формах: в виде нитей, тканей, нетканых материалов, порошков, что может быть необходимым при различном аппаратном оформлении процессов.

2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 2.1. Определение обменной емкости ионита.

Реактивы: катиониты КУ-1, КУ-2; аниониты АВ-16, АВ-17; водные растворы 2 н NaCl, 0,1 н HCl, 0,1 н NaOH.

Приборы и посуда: лабораторный pH-метр, магнитная мешалка, термостатированная ячейка для титрования, аналитические весы, секундомер, резиновая груша, плоскодонная колба на 50 мл, цилиндр на 25 мл, бюретка на 20 мл - 2 шт.

Цель работы: определение статической обменной емкости (СОЕ) ионита.

Методика работы

Навеску 0,5 – 0,6 г воздушно-сухой смолы (катионит в Н-форме, анионит ОН-форме) заливают 40 мл 2 н раствором NaCl и выдерживают при перемешивании 40 - 60 мин. Вытесненные ионы оттитровывают, добавляя по каплям с интервалом 3-4 мин. - в случае катионита – 0,1 н. раствор NaOH, в случае анионита – 0,1 н. раствор HCl. Измерение pH раствора производят с помощью pH-метра. После окончания титрования раствор следует выдерживать около 30 мин. и, если требуется, дотитровывают. Количества щелочи или кислоты, пошедшие на титрование (в мг-экв), отнесенные к массе сухого ионита, характеризуют полную обменную емкость ионита. Результат оформить в виде таблицы:

Форма записи результатов

Таблица 4

Марка смолы	Навеска воздушно-сухой смолы, г	Влажность смолы, %	Навеска безводной смолы, г	К-во 0,1н NaOH (0,1 н HCl), израсходованное на титрование, мл и мг-экв.	Обменная емкость смолы, мг-экв/г

Лабораторная работа 2.2. Определение влажности смолы.

Реактивы: катиониты КУ-1, КУ-2; аниониты АВ-16, АВ-17, P_2O_5 или $CaCl_2$.

Приборы и посуда: сушильный шкаф, аналитические весы, вакуум-эксикаторы, бюксы.

Цель работы: определение содержания воды в ионите.

Методика работы

В бюкс помещают навеску ~ 1 г катионита, взвешенного на аналитических весах и высушенного до постоянного веса при температуре $100 - 105^\circ C$. Перед взвешиванием бюкс с навеской следует охладить в эксикаторе над сухим хлоридом кальция или фосфорным ангидридом.

Влажность рассчитать по формуле:

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \cdot 100(\%), \quad (7)$$

где g_1 - масса образца до сушки, г; g_2 - масса после сушки, г.

Определение влажности слабоосновных анионитов выполнять аналогично, но сушку следует производить при температуре $75-80^\circ C$. Сильноосновные аниониты высушивают в вакуум-эксикаторах при комнатной температуре над фосфорным ангидридом.

Контрольные вопросы

1. Какие полимеры относят к полиэлектролитам? Классификация.
2. В чем особенность электролитических свойств полиэлектролитов по сравнению с низкомолекулярными аналогами?
3. В чем суть понятия «полиэлектролитное набухание»?
4. Каковы особенности вязкостных свойств растворов полиэлектролитов?
5. Метод изоионного разбавления.
6. Полиамфолиты.

7. Изоэлектрическое состояние полиамфолитов.
8. Гидродинамические свойства полиамфолитов.
9. Изоионная точка полиамфолитов.
10. Ионообменные смолы, классификация.
11. Закономерности ионного обмена.
12. Доннановское равновесие и доннановский потенциал.
13. Обменная емкость ионитов.

Библиографический список

1. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В. А. Кабанова.- М., “Химия”, 1985.- 224 с.
2. Методические указания к курсу ВМС - Казань: КГУ, 2007.- 35 с.
3. Рубин А. Б. **Биофизика** (учебник). Т.1. — М., 2002. С. 198 - 254.
4. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты. Получение, свойства и применение.- М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 232 с.
5. Гандурина Л.В. Очистка сточных вод с применением синтетических полиэлектролитов.- М.:ЗАО «Дар/Водгео», 2007 – 198 с.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Основные свойства полиэлектролитов	4
Классификация полиэлектролитов.....	-
Свойства полиэлектролитов.....	6
Гидродинамические свойства полиэлектролитов.....	7
Специфические свойства полиамфолитов.....	12
1.1.Экспериментальная часть.....	17
Лабораторная работа 1.1. Определение изоэлектрической точки желатина методом вискозиметрии.....	-
Лабораторная работа 1.2. Определение смещения изоэлектрической точки желатина в присутствии сухой соли KI.....	19
Лабораторная работа 1.3. Определение изоионной точки полиамфолита.....	21
Глава 2. Водонерастворимые полиэлектролиты.....	22
Классификация ионнообменных смол (ионитов).....	-
Основные закономерности ионного обмена.....	27
Обменная ёмкость ионитов.....	29
2.1.Экспериментальная часть.....	36
Лабораторная работа 2.1. Определение обменной емкости ионита.....	36
Лабораторная работа 2.2. Определение влажности смолы.....	37
Контрольные вопросы.....	-
Библиографический список.....	38

Мухабат Мухутдиновна Ишанходжаева

Елена Левановна Мхитарян

Физическая химия

Полиэлектролиты

Учебно-методическое пособие

Редактор В.А.Басова
Техн. редактор Л.Я.Титова
Компьютерный набор и верстка

Темплан 2015 г., поз. 101

Подп. к печати 26.11.15. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.
Печать офсетная. Объем 2,5 печ. л.; 2,5 уч.-изд. л. Тираж 50 экз. Изд. № 101.
Цена«С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета
растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.