

Задача 1.

Коллапс полиэлектролитных гелей (2 занятия - 12 часов).

Цель работы: изучение влияния степени заряженности на коллапс полимерных гелей.

Порядок работы:

- 1) синтез незаряженного и слабо заряженного гелей («синтез гелей»),
- 2) изучение коллапса синтезированных гелей в смеси термодинамически плохого и хорошего растворителей («коллапс гелей»).

Используемые вещества (табл. 1):

Часть 1. Синтез гелей.

- мономеры:
 - незаряженный мономер - акриламид (АА),
 - отрицательно заряженный мономер - 2-акриламидо-2-метилпропансульфо кислота (АСК),
- сшивающий агент - N,N'-метиленабисакриламид (БИС),
- инициатор - персульфат аммония (ПС),
- катализатор - N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА).

Часть 2. Коллапс гелей.

- незаряженный гель на основе полиакриламида (ПАА) (рис.1),
- слабозаряженный гель на основе сополимера акриламида с натриевой солью АСК, содержащий 3% отрицательно заряженных звеньев (ПАА-3%) (рис.1),
- термодинамически хороший растворитель для ПАА - дистиллированная вода,
- термодинамически плохой растворитель для ПАА - этанол.

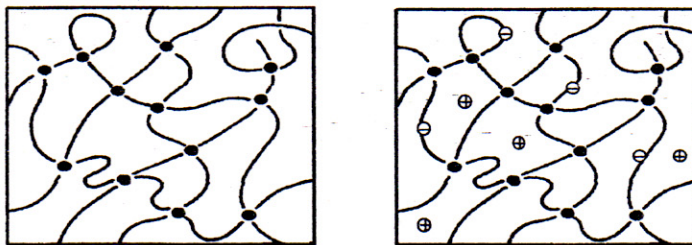


Рис.1. Схематическое изображение незаряженного и заряженного полимерных гелей.

Табл.1. Химическая структура используемых в работе веществ.

Полное название вещества	Сокращенное название вещества	Роль в реакции	Химическая формула вещества
Акриламид	АА	мономер	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
2-Акриламидо-2-метилпропансульфокислота	АСК	мономер	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SO}_3^- \text{H}^+ \end{array}$
N,N'-метиленисакриламид	БИС	сшиватель	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2=\text{CH} & & \text{CH}=\text{CH}_2 \\ & & \\ \text{O}=\text{C} & & \text{C}=\text{O} \\ & & \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH} & & \end{array}$
Персульфат аммония	ПС	инициатор	$\text{NH}_4^+ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{O}^- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{NH}_4^+$
N,N,N',N' - тетраметилэтилендиамин	ТМЭДА	катализатор	$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \end{array}$

Приборы и посуда: аналитические весы, ампулы (2 шт.), бюксы (22 шт.), резиновая груша, пипетки.

Методика работы.

1. Получение незаряженного геля ПАА.

Незаряженный ПАА гель получают свободно-радикальной полимеризацией акриламида в водном растворе.

Готовят смесь для полимеризации. Для этого в бюксе взвешивают 0,240 г акриламида, добавляют 2 мл дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения акриламида. К полученному раствору добавляют 0,65 мл 0,4 %-ного раствора БИС и 0,09 мл 1 %-ного раствора персульфата аммония. Содержимое бюкса перемешивают взбалтыванием, затем добавляют 0,04 мл ТМЭДА. После этого смесь еще раз взбалтывают и быстро переливают в ампулу. Ампулу закрывают парафильмом и оставляют в вертикальном положении на 1,5 часа при комнатной температуре для полимеризации.

2. Получение слабо заряженного геля ПАА-3%.

Слабо заряженный гель ПАА-3% получают свободно-радикальной сополимеризацией АА (незаряженный мономер) с АСК (отрицательно заряженный мономер) в водном растворе.

Готовят смесь для полимеризации. Для этого в бюксе взвешивают 0,021 г АСК, добавляют 1,9 мл дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения АСК. К полученному раствору добавляют 0,1 мл 1М NaOH (для перевода АСК в солевую форму) и снова тщательно перемешивают взбалтыванием. Затем на бумажной подложке взвешивают 0,232 г акриламида, полученную навеску акриламида засыпают в раствор соли АСК и перемешивают до полного растворения акриламида. К полученному раствору добавляют 0,65 мл 0,4 %-ного раствора БИС и 0,09 мл 1 %-ного раствора персульфата аммония. Содержимое бюкса перемешивают взбалтыванием, затем добавляют 0,04 мл ТМЭДА. После этого смесь взбалтывают и быстро переливают в ампулу. Ампулу закрывают парафильмом и оставляют в вертикальном положении на 1,5 часа при комнатной температуре для полимеризации.

3. Приготовление водно-спиртовых растворов.

Пока протекает полимеризация, готовят 2 серии водно-спиртовых растворов, содержащих 0; 25; 40; 45; 50; 60; 62,5; 65; 75 и 90 объемных % этанола (по 2 раствора одного и того же состава). Общий объем каждого раствора - 10 мл. Каждый бюкс подписывают, указывая номер серии и процентное содержание спирта, например, "серия 1, 20%".

4. Изучение коллапса.

Через 1,5 часа после начала полимеризации полученные гели извлекают из ампул. Для этого ампулы оборачивают чистым листом бумаги и осторожно разбивают, стараясь не повредить гель. Гель тщательно отделяют от стекла и кладут на стеклянную подложку. С обоих краев цилиндрического куска геля отрезают по 0,5 см геля и выбрасывают. Оставшуюся часть геля нарезают на диски толщиной 3-3,5 мм. Из них вырезают 10 одинаковых кусков геля каждый массой около $0,060 \pm 0,006$ г. Каждый из кусков геля ПАА, предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г, помещают в один из водно-спиртовых растворов серии 1, а гели ПАА-3% - в растворы серии 2. Концентрации растворов и точную массу взвешенных гелей $m_{\text{синт}}$ («масса геля после синтеза») записывают в табл.2.

Табл.2. Форма представления результатов.

Содержание этанола в смеси	Объем воды в смеси	Объем этанола в смеси	Масса геля после синтеза	Масса сухого геля	Равновесная масса геля в растворе	Равновесная степень набухания геля	$\lg \frac{m - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}}$
W_{EtOH} , об. %	$V_{\text{Воды}}$, мл	V_{EtOH} , мл	$m_{\text{синт}}$, г	$m_{\text{сух}}$, г	m , г	$\frac{m - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}}$	

Бюксы с растворами, содержащими гели, герметично закрывают крышками, заматывают парафином и оставляют при комнатной температуре на неделю.

Через неделю гели вынимают из растворов и взвешивают. Для этого сначала взвешивают чистую и сухую чашку Петри с крышкой, затем осторожно вынимают гель из раствора и кладут на чашку. Фильтровальной бумагой удаляют избыток растворителя с поверхности геля, закрывают чашку Петри крышкой и взвешивают. Точную массу гелей m («равновесная масса геля в растворе») записывают в таблицу.

Обработка результатов.

Рассчитывают равновесную степень набухания гелей α в водно-спиртовых растворах. Степень набухания выражается количеством поглощенной гелем жидкости, отнесенным к единице массы сухого геля:

$$\alpha = \frac{m - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}},$$

где m - масса равновесно набухшего геля, $m_{\text{сух}}$ - масса сухого геля. Поскольку весовая концентрация мономера в полимеризационной смеси для ПАА составляла 8,1 %, а для ПАА-3% - 8,7 %, то $m_{\text{сух}}$ вычисляют по формулам:

$$m_{\text{сух}} = 0,081 \cdot m_{\text{синт}} \quad \text{для ПАА геля,}$$

$$m_{\text{сух}} = 0,087 \cdot m_{\text{синт}} \quad \text{для ПАА-3% геля,}$$

где $m_{\text{синт}}$ - масса образца геля после синтеза.

Строят на одном графике зависимость логарифма равновесной степени набухания $\lg \alpha$ от процентного содержания w плохого растворителя в водно-спиртовой смеси.

Задания.

Часть 1. Синтез гелей.

1. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации акриламида в присутствии сшивателя (инициирование, рост цепи, обрыв цепи, передача цепи).
2. Рассчитать среднюю длину субцепей в синтезируемом геле ПАА.

Часть 2. Коллапс гелей.

1. Объяснить различия кривых коллапса для незаряженного и слабо заряженного гелей.
2. Нарисовать зависимости свободной энергии геля от его степени набухания для незаряженного и слабо заряженного гелей. Объяснить различия.