

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ МАКСИМА ТАНКА»

Факультет естествознания

Кафедра химии

(рег. № УМ 25-3-373-2017)

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой

В.Н. Никандров
В.Н. Никандров
«22» мая 2017 г.



СОГЛАСОВАНО

Декан факультета

Н.В. Наumenко
Н.В. Наumenко
«22» мая 2017 г.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
«ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ»

для специальности 1-02 04 01 Биология и химия

Составители: Н.Г. Васильева, доцент кафедры химии учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка», кандидат химических наук, доцент;

В.П. Егорова, доцент кафедры химии учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка», кандидат биологических наук, доцент

Рассмотрено и утверждено на заседании Совета БГПУ
«26» июня 2017 г. протокол № 10

2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	3
1. Теоретический раздел	
1.1 Содержание лекционного материала	6-130
2. Практический раздел	
2.1 Содержание учебного материала к лабораторным занятиям	131-147
3. Раздел контроля знаний	
3.1 Вопросы к семинарским занятиям	148-152
3.2 Вопросы к экзамену	153-155
4. Вспомогательный раздел	
4.1 Список литературы	156-157
4.2 Программная документация	158-181

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная дисциплина «Основы химии полимеров» предусмотрена образовательным стандартом и учебным планом подготовки студентов по специальности 1-02 04 01 Биология и химия, является компонентой УВО цикла специальных дисциплин.

Учебная дисциплина «Основы химии полимеров» направлена на усвоение студентами педагогических специальностей университета фактического материала химии полимеров и биополимеров, основывается на теоретических закономерностях общей и органической химии, физической химии и биохимии.

Целью преподавания учебной дисциплины является формирование системных знаний о структуре, синтезе и свойствах полимеров с учетом специфических функций и особенностей строения биополимеров.

К основным **задачам** учебной дисциплины относятся:

- изучение строения органических полимеров и биополимеров;
- изучение химических основ промышленного получения синтетических полимеров и материалов на их основе, а также закономерностей синтеза и трансформаций биополимеров;
- изучение основных химических процессов модификации и физико-химических свойств полимеров;
- изучение роли биополимеров в протекании важнейших процессов, лежащих в основе жизнедеятельности организмов.

Данная учебная дисциплина базируется на основе следующих учебных дисциплин: «Общая неорганическая и органическая химия», «Органическая химия», «Физическая и коллоидная химия». Учебная дисциплина «Основы химии полимеров» связана со смежными дисциплинами: «Методика преподавания химии», «Биологическая химия».

Изучение учебной дисциплины «Основы химии полимеров» должно обеспечивать формирование у студентов академических, социально-личностных и профессиональных компетенций.

Требования к академическим компетенциям

Студент должен:

АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.

АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.

АК-3. Владеть исследовательскими навыками.

АК-4. Уметь работать самостоятельно.

АК-7. Иметь навыки, связанные с использованием технических устройств, управлением информацией и работой с компьютером.

Требования к социально-личностным компетенциям

Студент должен быть способен:

СЛК-4. Владеть навыками здоровьесбережения.

СЛК- 6. Уметь работать в команде.

Требования к *профессиональным* компетенциям студента

Студент должен:

ПК-14. Развивать навыки самостоятельной работы обучающихся с учебной, справочной, научной литературой и др. источниками информации.

В результате изучения учебной дисциплины студент должен **знать**:

- основные понятия химии полимеров;
- принципы классификации полимеров;
- строение и методы синтеза мономеров синтетических полимеров;
- способы синтеза важнейших промышленных полимеров, закономерности биосинтеза биополимеров в живых организмах;
- основные химические превращения полимеров;
- структуру, физико-химические свойства и функции биополимеров;
- основные типы надмолекулярных комплексов, формирующихся в результате взаимодействия биополимеров.

После изучения дисциплины студент должен **уметь**:

- анализировать структуру полимерных соединений, планировать схемы получения и модификации полимеров;
- проводить синтез и исследование свойств полимеров и биополимеров в рамках программы лабораторного практикума по дисциплине;
- интерпретировать полученные данные, проводить расчеты для установления строения полимерных соединений.

В результате изучения учебной дисциплины студент должен **владеть**:

- важнейшими приёмами и алгоритмами решения расчетных и ситуационных химических задач.

Основными методами (технологиями) обучения дисциплины, которые соответствуют ее цели и задачам, являются: проблемное обучение (проблемное изложение, частично-поисковый метод).

Изучение материала данной учебной дисциплины должно содействовать развитию профессиональной эрудиции и творческого мышления студентов. Вопросы, рассмотренные в процессе изучения дисциплины, позволяют студентам углубить и конкретизировать знания о методах получения полимеров, о химических превращениях полимеров, о роли биополимеров в процессах жизнедеятельности клетки.

Всего на изучение учебной дисциплины на дневной форме получения образования в восьмом семестре учебным планом специальности отводится 126 часов, из них аудиторных – 48. Распределение аудиторных часов по видам деятельности: 24 часа

лекций, 16 часов лабораторных занятий, 8 часов семинаров. На самостоятельную (внеаудиторную) работу студента отводится 42 часа.

Целью электронного учебно-методического комплекса (УМК) «Основы химии полимеров» является помощь студентам в приобретении и лучшем понимании базовых знаний по основным аспектам химии полимеров и биополимеров.

К основным задачам электронного УМК относятся:

- изучение теоретических аспектов химии полимеров и биополимеров;
- изучение основных методов синтеза ВМС.

Представленный электронный УМК по дисциплине «Основы химии полимеров» разработан в соответствии с требованиями, предъявляемыми к составлению и утверждению учебно-методических комплексов.

Структурно УМК состоит из четырех взаимосвязанных блоков.

Теоретический раздел содержит материал для теоретического изучения учебной дисциплины в объеме, установленном типовым учебным планом. Он представляет собой краткий курс лекций, содержание которого включает все основные темы и вопросы, необходимые для формирования у студентов профессиональных компетенций в соответствии с образовательным стандартом по специальности. Содержание учебного материала в разделе структурировано в соответствии с количеством лекций (12).

Практический раздел содержит материал для проведения лабораторных занятий и семинаров в соответствии с тематическим планом (с указанием тем, а также времени на их изучение по видам аудиторных занятий). Раздел включает методические рекомендации для проведения лабораторных работ.

Раздел контроля знаний содержит вопросы для текущей и итоговой аттестации, позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности студентов требованиям образовательных стандартов.

Вспомогательный раздел УМК содержит учебно-программную документацию и перечень учебных изданий, рекомендуемых для изучения учебной дисциплины «Основы химии полимеров».

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1 Содержание лекционного материала

Основы химии полимеров



Преподаватель:

Васильева Наталья Гендриховна,
к.х.н., доцент кафедры химии

1

Литература.

1. Энциклопедии полимеров, т. 1 — 3, гл. ред. В. А. Каргин, М., 1972—1977.
2. Тагер А. А. Физико-химия полимеров, М.: Научный мир, 2007 - 573с.
3. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. — М., 2003. — 367 с.
4. Гроссберг, А.Ю. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики / А.Ю. Гроссберг, А.Р. Хохлов; пер. с англ. А.А. Аэрова. — Долгопрудный: Интеллект, 2010. — 303 с.
5. Кузнецов, А.К. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров» / А.К.Кузнецов, И.М. Захарова; ГОУ ВПО «Иван. гос. хим.-технол. ун-т». — Иваново, 2007 — 98 с.
6. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева; под ред. Л.И. Галицкой. — М.: КолосС, 2007. — 366 с.
7. Платэ, Н.А. Избранные труды: в 2 т. / Н.А. Платэ. — М.: Наука, 2009. — Т. 1. : Химия полимеров. — 344 с.
8. Северин, Е.С. Биохимия / Е.С. Северин, Т.Л. Алейникова, Е.В. Осипов. - М.: Медицина, 2000. — 166 с.
9. Семчиков, Ю.Д. Введение в химию полимеров / Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, С.Д. Зайцев. — СПб.: Лань, 2012. — 224 с.
10. Федосова, Н.Л. Химические основы полимеров и вяжущих веществ. Сборник задач и упражнений / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева. — М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2005. — 176 с.

2

Лекция 1. Основные понятия и определения.

Химия полимеров — раздел химии, в котором изучаются химические свойства полимеров. Делится на разделы: физическая химия полимеров, структурная и т. д.

Синоним — **химия высокомолекулярных соединений** — раздел органической химии, объектами исследования которой служат макромолекулы синтетического и природного происхождения, состоящие из повторяющихся мономерных звеньев или молекулярных группировок, соединенных химическими связями и содержащих в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы.

Полимер - (греч. πολύ- — много; μέρος — часть) — неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, состоящие из «мономерных звеньев», соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями.

3

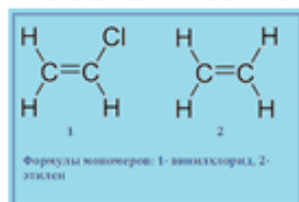
Олигомер (греч. ὀλίγος — малый, немногий, незначительный; μέρος — часть) — молекула в виде цепочки из *небольшого* числа одинаковых составных звеньев. Этим олигомеры отличаются от полимеров, в которых число звеньев теоретически не ограничено. Верхний предел молекулярной массы олигомера зависит от его химических свойств. Свойства олигомеров сильно зависят от изменения количества повторяющихся звеньев в молекуле и природы концевых групп; с момента, когда химические свойства перестают изменяться с увеличением длины цепочки, вещество называется полимером. При **олигомеризации** химический процесс формирования цепочки из мономеров протекает только до достижения определенной степени полимеризации (обычно в пределах от 10 до 100).

Олигомеры, способные складываться в устойчивую вторичную структуру подобно белкам, называются **фолдамерами**.

В биохимии термин олигомер используется для обозначения коротких одноцепочечных фрагментов нуклеиновых кислот (ДНК и РНК). Такие олигомеры, размещенные на стеклянной подложке или нейлоновой мембране, используются в экспериментах с гибридизацией ДНК.

Олигомерами также называются белковые комплексы, состоящие из двух и более субъединиц. При этом, комплексы из одинаковых субъединиц называются гомо-олигомерами, а из разных — гетероолигомерами.

Мономер (др. греч. *μόνος* — один; *μέρος* — часть) — это низкомолекулярное вещество, образующее полимер в реакции полимеризации. Мономерами также называют повторяющиеся звенья (структурные единицы) в составе полимерных молекул.



Структурное звено — мономерные звенья в составе полимерных структур.

Степень полимеризации (n) — это число, показывающее, сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.

Контурная длина цепи — длина полностью вытянутой макромолекулы.

Молекулярная масса полимера $M = n \cdot m$ —

произведение степени полимеризации на молекулярную массу мономера.

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (полидисперсность полимеров) — соотношение количеств молекул различной длины (массы) в данном образце полимера. Одна из важнейших характеристик синтетических полимеров, определяющая многие их свойства, в частности механическую прочность.

5

$$n X \longrightarrow (-X-)_n$$

X — мономер,
(-X-) — структурное звено,
n — степень полимеризации.
(-X-)_n — макромолекулы полимеров.

В зависимости от строения основной цепи полимеры имеют разные структуры:
линейную (например, полиэтилен),
разветвленную (например, крахмал) и
пространственную (например, вторичная и третичная структура белков).

6

Особые механические свойства:

эластичность — способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);

малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);

способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и плёнок).

Особенности растворов полимеров:

высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера;

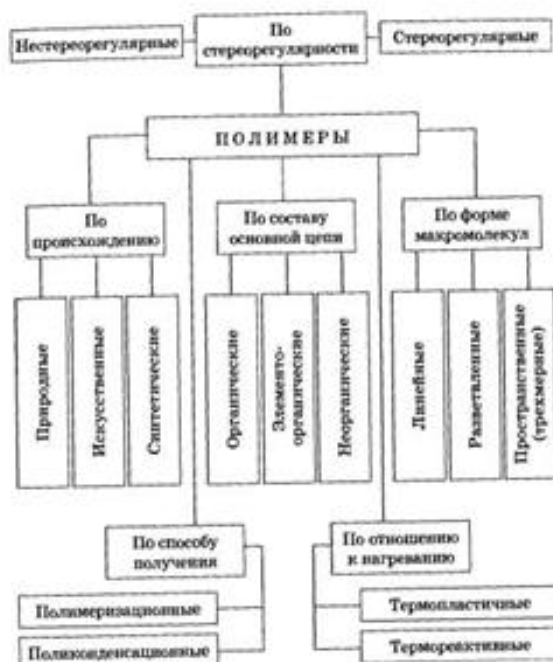
растворение полимера происходит через стадию набухания.

Особые химические свойства:

способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т. п.).

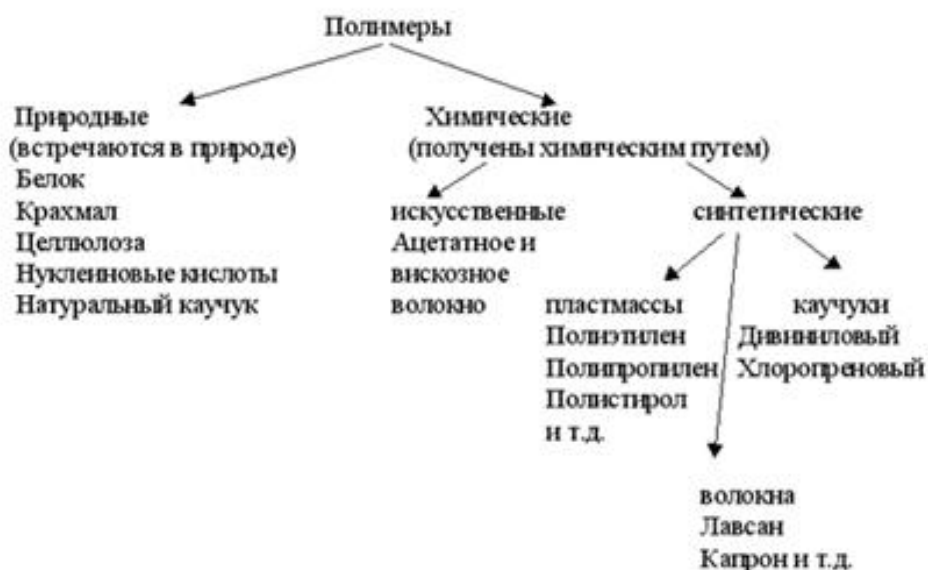
Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают гибкостью.

7

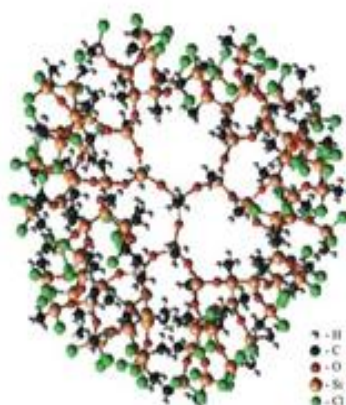
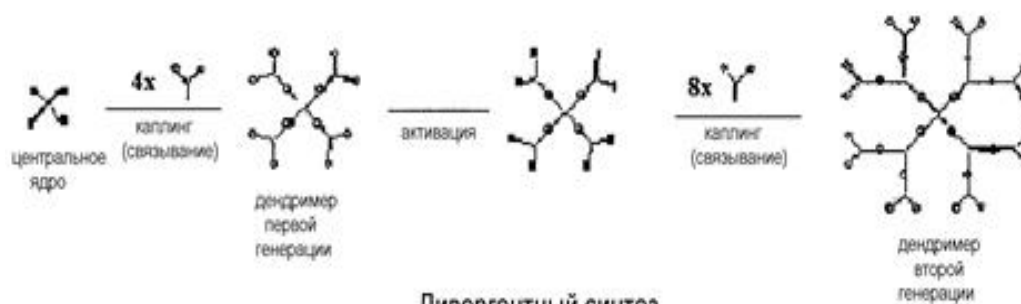


8

9



Дендример или **арборол** (англ. *dendrimer*) — макромолекула с симметричной древообразной с регулярными ветвлениями структурой. Ветви дендримера имеют общую центральную группу. Дендример первого поколения (первой генерации) имеет одну точку ветвления в каждой ветви, второго поколения — две точки ветвления и т. д. Такое строение дендримеров достигается в ходе многоступенчатого процесса их синтеза (см. рис.). Дендримеры активно исследуются с 1980-х годов, и с тех пор получены уже сотни различных типов подобных макромолекул. В настоящее время дендримеры активно исследуются в связи с возможностью их использования в самых разных областях. Дендримеры могут служить своеобразными контейнерами для создания системы металлических наночастиц практически одинакового размера, которые могут использоваться как катализаторы химических реакций, при изготовлении электронных устройств, специальных покрытий. Дендримеры с фотохромными группами способны преобразовывать световую энергию, что перспективно для использования в оптических устройствах. Дендримеры способны образовывать комплексы с другими молекулами, причем стабильность таких комплексов контролируется состоянием внешней среды. Это открывает возможности использования дендримеров в медицине в качестве носителей для направленной доставки генов или лекарственных веществ.



Гомополимеры - полимеры, в состав которых входит единственный тип мономеров (целлюлоза).

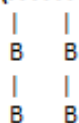
Сополимеры— разновидность полимеров, цепочки молекул которых состоят из двух или более различных структурных звеньев (нуклеиновая кислота, гиалуроновая кислота, белки). Различают регулярные и нерегулярные сополимеры (коих большинство). Различные структурные звенья нерегулярных сополимеров беспорядочно расположены вдоль цепочки. В регулярных же сополимерах различные структурные звенья расположены упорядоченно и, следовательно, регулярные сополимеры могут быть представлены как обычные полимеры с большими структурными звеньями. Отдельно можно назвать **блок-сополимеры**, состоящие из нескольких (гомо)полимерных блоков. Сополимеры получают в результате реакций **сополимеризации**.

Типы:

• **чередующийся** (A-B)_n • **периодический** (A-B-A)_n • **статистический** (A-A-B-A-A-B-B-A-B)

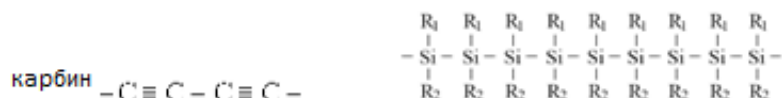
• **блок-сополимер** (A)_n-(B)_m

• **привитой** – графтсополимер (A-A-A-A-A-A-A-A-A)



По строению главной цепи молекулы полимеров делятся на гомоцепные - $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, - $\text{SiH}_2-\text{SiH}_2$ - и гетероцепные - $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, - $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$.

Гомоцепные полимеры имеют главную цепь, состоящую из одинаковых атомов. Если она состоит из атомов углерода, то такие полимеры называют **карбоцепными** (*полиэтилен, полистирол* и др.). Если главная цепь состоит из атомов кремния, то полимеры называют **кремнийцепными** - *полисиланами*:



кумулен $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$, полисера $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$. Бывают алюминийцепные, стронцийцепные и др. полимеры.

Гетероцепными называют такие полимеры, главная цепь которых состоит из различных атомов. К гетероцепным полимерам относятся простые эфиры, например, *полиэтиленгликоль* $\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\dots$



Устойчивость гомо- и гетероцепных полимеров зависит от прочности связей между атомами. Наиболее прочными являются связи между атомами углерода C, а наименее прочными - между атомами азота и кислорода, все остальные элементы могут образовывать гомоцепные полимеры (S, P, Si, Te и т.д.) ¹³

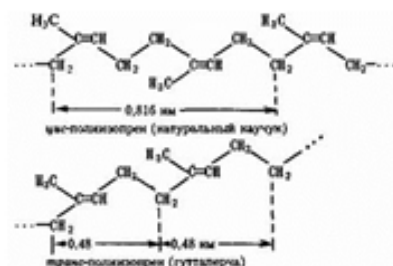
По регулярности строения цепи полимеры бывают **регулярными** (присоединение мономерных звеньев по схеме «голова к хвосту» (α, β -взаимодействие) и **нерегулярными** (беспорядочное чередование мономеров различного химического состава, α , α' и β, β' -взаимодействие).

Если регулярность макромолекулярной цепи элементарных звеньев соблюдается не только на плоскости, но и в пространстве, то такие полимеры называются **стереорегулярными**. Это обуславливает **конфигурационную (пространственную) изомерию**: при наличии в молекуле полимера «=» связи имеет место цис-транс, оптическая D, L (наличие ассиметричного атома C).

Полимеры с произвольным чередованием звеньев различной пространственной конфигурации называют **нестереорегулярными**.

Цис-изомер - *натуральный каучук*
(высокая эластичность)

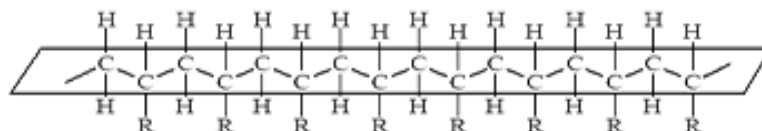
Транс-изомер - *гуттаперча* (не обладает эластичностью, молекула более вытянута)



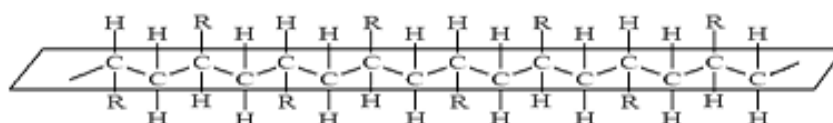
Оба соединения стереорегулярные. Природные полимеры, как правило, чаще всего стереорегулярные.

При наличии асиммет. С атома стереорегулярные полимеры делятся на:

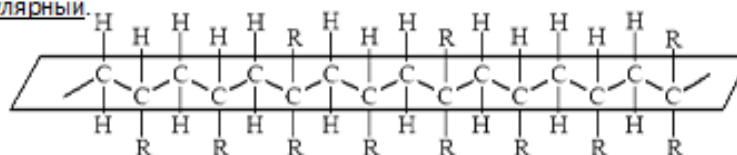
Изотактические - заместители расположены по одну сторону плоскости главных связей



Синдиотактический - заместители расположены по обе стороны плоскости главных связей с правильным чередованием направления заместителей



Атактический полимер, заместители в котором расположены вдоль цепи произвольно - нестереорегулярный.

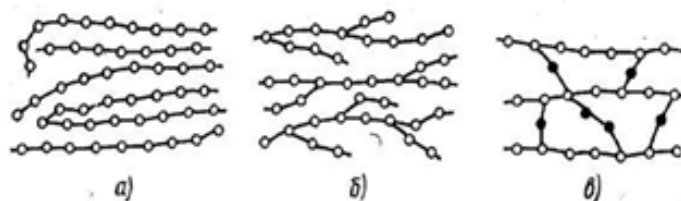


15

Макромолекулы полимеров могут иметь различную геометрическую форму в зависимости от строения основной цепи:

- **линейную**, при которой структурные звенья соединены в длинные цепи последовательно одно за другим (именно такую структуру имеют в основном известные нам полиэтилен и полипропилен);
- **разветвленную** (с ними мы встречались при изучении крахмала);
- **пространственную**, при которой линейные молекулы соединены между собой химическими связями (например, в вулканизированном каучуке — резине, фенолформальдегидные смолы).

Геометрическая форма макромолекул полимеров существенно сказывается на их свойствах.



Схемы строения молекул полимеров:
а — линейная; б — разветвленная; в — пространственная

16

13

Линейные и разветвленные цепи полимеров можно превратить в пространственные структуры с помощью света, радиации или «сшивания» под действием химических реагентов. Вспомните хотя бы вулканизацию каучуков, а также отверждение фенолформальдегидных и полиэфирных смол или образование прочных пленок и покрытий из высыхающих масел и природных смол.

Линейные полимеры могут иметь как кристаллическую, так и аморфную структуру. Под кристаллическостью полимеров понимают упорядоченное расположение макромолекул или их частей. Аморфное строение характеризуется отсутствием упорядоченности. Разветвленные и пространственные полимеры, как правило, являются аморфными. Физические свойства линейных и разветвленных полимеров очень зависят от межмолекулярного взаимодействия их макромолекул. Например, у целлюлозы они взаимодействуют между собой по всей длине, и поэтому ее волокна обладают высокой прочностью. Аналогично особо прочные волокна дают многие синтетические полимеры (полипропилен, полиэферы, полиамиды), линейные молекулы которых расположены вдоль оси растяжения. А вот разветвленные молекулы крахмала взаимодействуют лишь отдельными участками и поэтому не образуют прочных волокон.

ЛЕКЦИЯ 2. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.

Основными методами получения полимеров являются:

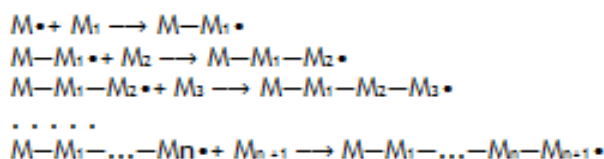
- полимеризация
- поликонденсация
- химическая модификация полимеров, т.е. изменение молекулярного строения полимеров в результате химической реакции.

В первых двух случаях полимеры получают из мономеров, в третьем - из уже имеющегося полимера.

Процесс полимеризации и процесс поликонденсации включают стадии:

- 1) образование активных центров, или зарождение цепи
- 2) рост цепи
- 3) обрыв цепи
- 4) передача цепи

Полимеризация - процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономеров M к активному центру $M \cdot$ растущей макромолекулы. При этом активный центр переходит во вновь присоединенное звено:



2

Если промежуточные продукты присоединения, образующиеся в процессе полимеризации, стабильны и могут быть выделены на каждом этапе присоединения новых мономерных звеньев, реакция полимеризации называется **ступенчатой**. Для **цепной** полимеризации характерно образование нестабильных, существующих только в течение короткого периода времени промежуточных продуктов присоединения, которые не могут быть выделены из хода реакции.

В зависимости от **природы активного центра** (характера промежуточно образующихся активных частиц) различают:

- радикальную полимеризацию (активным центром является свободный радикал);
- ионную полимеризацию (активным центром является ион).

(в зависимости от заряда иона различают **анионную** и **катионную** полимеризацию).

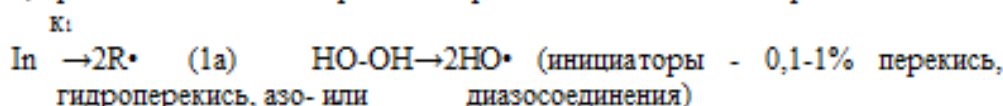
Реакция присоединения нескольких молекул **одного** мономера называется реакцией **гомополимеризации**. Если полимеризовать **смесь двух и более мономеров**, каждая макромолекула будет содержать звенья различных мономеров и такой вид синтеза называется **сополимеризацией**.

3

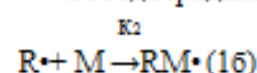
Радикальная полимеризация. Этапы:

-образование активных центров (генерирование свободных радикалов) осуществляется в результате теплового, светового, радиоактивного или химического воздействий (соответственно термо-, фото-, радио- и хемоиницирование). Генерирование свободных радикалов характеризуется двумя последовательными реакциями:

1) разложение инициатора In с образованием свободных радикалов $R\cdot$



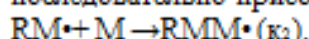
2) взаимодействие радикала с мономером M (образуется активный центр свободнорадикального типа $RM\cdot$)



Скорость стадии инициирования определяется уравнением $V_1 = 2k_1 \cdot f[I]$

где f — коэффициент эффективности инициирования, отношение числа радикалов, образовавшихся в реакции 1а, к числу радикалов, вступивших в реакцию 1б. $f = 0,6-0,8$. $[I]$ — молярная концентрация инициатора.

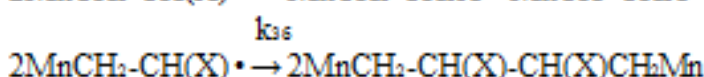
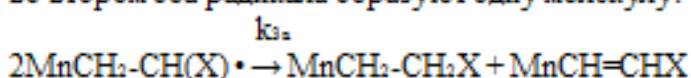
- рост цепи — основная стадия радикальной полимеризации: неспаренный электрон переходит от атома углерода радикала $R\cdot$ к концевому атому молекулы мономера, превращая растущую цепь в макрорадикал, к которому последовательно присоединяются молекулы мономера



Скорость стадии определяется по формуле $V_2 = k_2[M][RM\cdot]$

При этом принимается, что константа k_2 не зависит от длины макрорадикала (это справедливо при $n > 3-5$). Величина k_2 зависит от реакционной способности мономера и макрорадикала.

- обрыв цепи — заключительная стадия полимеризации. При этом могут протекать две реакции — *диспропорционирования* или *рекомбинации* либо обрыв цепи происходит в реакции передачи цепи. В первом случае один макрорадикал отщепляет от другого атом водорода (образуются две макромолекулы, одна из которых содержит «=» связь), во втором оба радикала образуют одну молекулу:

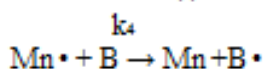


Скорость реакции обрыва цепи определяется уравнением $V_3 = k_3[M\cdot]^2$
 $k_3 = k_{3a} + k_{3б}$

В результате обрыва цепи образуются макромолекулы различной длины, что отрицательно сказывается на свойствах полимера. Для регулирования длины цепи (принудительный обрыв цепи) используют реакцию передачи цепи, когда вводимое вещество — регулятор — обрывает растущую цепь, становясь при этом свободным радикалом, начинающим новую цепь реакции полимеризации.

Передача цепи.

Стадия передачи цепи заключается в переносе активного центра макрорадикала на другую молекулу, присутствующую в растворе (мономер, полимер, инициатор, растворитель). При этом макромолекула теряет возможность дальнейшего роста:



Если образовавшийся новый радикал способен продолжать кинетическую цепь, то реакция полимеризации продолжается дальше с прежней скоростью. Если же новый радикал малоактивен, то либо скорость полимеризации замедляется, либо процесс останавливается. Это используется для ингибирования радикальной полимеризации.

В целом реакция передачи цепи приводит к образованию полимера с *низкой степенью полимеризации*. Передача цепи на макромолекулы приводит к образованию разветвлённых, сшитых и привитых полимеров.

Реакции роста цепи и передачи цепи конкурируют друг с другом. Количественная характеристика их соотношения определяется уравнением

$$C = k_4 / k_2$$

6

Сополимеризация по радикальному механизму (радикальная сополимеризация) протекает в присутствии перекисей и обычно проводится в эмульсии.

Механизм сополимеризации не отличается от механизма полимеризации. Статистические и привитые сополимеры наиболее просто можно получить методом радикальной полимеризации. Блок-сополимеры получают в промышленности методом анионной полимеризации, а чередующиеся сополимеры - лишь методами так называемой комплексно-радикальной сополимеризации. Суть отвечающего ей механизма состоит в том, что разные мономеры по тем или иным причинам образуют комплекс, который и участвует в процессе полимеризации как единая кинетическая единица. В данном случае разные мономеры сначала выстраиваются попарно, а затем эти пары образуют цепь.

Ионная полимеризация. Реакция получения полимеров, при которой активным центром является ион углерода, называют ионной полимеризацией. Положительный ион углерода есть карбониевый ион или карбокатион (C^+), соот-

7

ветственно реакцию полимеризации называют карбониевой, или катионной. Отрицательно заряженный ион углерода (C^-) – карбанион, а реакция полимеризации – карбанионная, или просто анионная. Для превращения углерода в ион применяют различные катализаторы, и поэтому ионная полимеризация называется также каталитической.

Катионная полимеризация. Процесс получения полимеров протекает в три стадии:

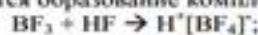
1. Превращение мономера в активную форму – катион:

- а) образование активных центров;
- б) переход мономера в катион.

2. Рост цепи. К карбониевому иону присоединяются мономеры с образованием высокомолекулярных катионов посредством цепного процесса.

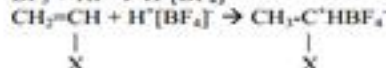
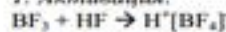
3. Обрыв цепи. Разрушение или превращение макроиона с образованием макромолекулы.

Катализаторами катионной полимеризации применяют чаще всего галогениды металлов, т.е. катализаторы Фриделя-Крафтса. Наиболее широко применяемые соединения: $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$ и др., а также неорганические кислоты. Катализаторы катионной полимеризации активируются сокатализаторами – водой, галогеноводородами и др. соединениями. Например, при полимеризации мономеров в присутствии катализаторов и сокатализаторов первой стадией является образование комплексной кислоты:



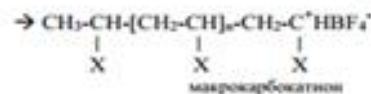
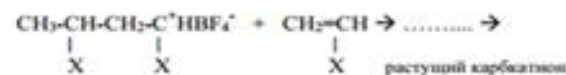
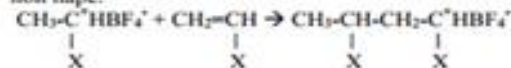
Так, механизм катионной полимеризации виниловых мономеров:

1. Активация:

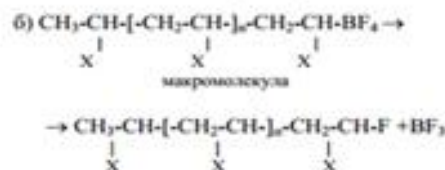
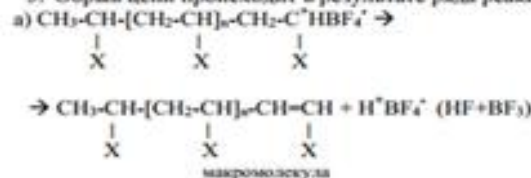


Присоединение протона идет согласно правилу Марковникова В.В.

2. Рост цепи состоит из множества элементарных актов присоединения молекулы мономера к растущей ионной паре:

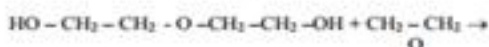
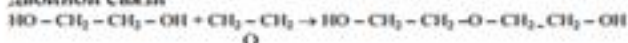


3. Обрыв цепи происходит в результате ряда реакций:





2. Рост цепи идет за счет переноса атома водорода активного центра к молекуле мономера и разрушение цикла или двойной связи



растущая цепь $\dots \rightarrow \text{HO} [\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}]_n - \text{H}$
макромолекула

MILITARY POLICE

Полимеризация изобутена:



M.T.I.

По ступенчатому механизму протекает процесс полимеризации циклических эфиров, альдегидов, лактамов, тиоэфиров, дисульфидов и др.

Механизм реакции ступенчатой полимеризации на всех этапах близок процессу поликонденсации, т.е. эти закономерности этих процессов близки между собой.

Влияние условия проведения на процесс полимеризации.

На свойства полимера, получаемого путем полимеризации, кроме вида инициаторов, катализаторов и их концентрации, существенное влияние оказывают температура, давление процесса синтеза. С повышением как температуры, так и давления значительно увеличивается скорость полимеризации. Изменения температуры влияют также на

12

строение образующихся полимеров. Так, полимеризация бутадиена при повышенных температурах приводит к образованию циклического димера, а не цепных макромолекул. Полимерные цепи бутадиена образуются при температуре ниже 60°C. Выявлено, что большинство мономеров при более низких температурах образует полимеры с высокой молекулярной массой. Высокая температура приводит к увеличению степени разветвленности полимера.

Повышение давления позволяет понизить температуру полимеризации, что дает возможность получить полимеры с более высоким молекулярным весом, а также ускорить процесс протекания.

Способы проведения процесса полимеризации

Процесс полимеризации проводят различными способами:

1. Полимеризация в блоке или массе.
2. Полимеризация в растворе.
3. Эмульсионная полимеризация.
4. Суспензионная (гранульная) полимеризация.

Полимеризация в блоке или массе. Блочную полимеризацию проводят в массе жидкого мономера при определенной температуре и давлении. Если полимер растворяется в мономере, то постепенно по мере протекания процесса вязкость раствора увеличивается и превращается в сплошной монолитный блок полимера. Готовый полимер может иметь форму сосуда в виде блока, стержня, трубки и т. д. Таким путем получают прозрачное органическое стекло. Если полимер нерастворим в мономере, то продукт получается в виде порошка или пористого тела.

Блочной полимеризацией можно получать полистирол, полназкиметакрилат, поливинилацетат, полибутадиен и многие другие. Использование этого метода в технике ограничено, поскольку он обладает рядом недостатков. Полимеры, полученные таким способом, отличаются большой полидисперсностью, что связано повышением вязкости реакции

онной массы и затруднением отвода теплоты реакции полимеризации. В результате этого в реакционной массе возникают местные перегревы, что снижает среднюю степень полимеризации при широких распределениях по молекулярным массам. Часто при этом происходит передачи цепи через молекулу полимера, и макромолекула приобретает разветвленную структуру. Местные перегревы обуславливают различное давление паров мономера в различных местах реакционной массы и это создает в блоке полимера внутреннее напряжение.

При блочной полимеризации наблюдается значительная усадка полимеризующейся массы, что уменьшает точность отливки. Это связано с различной плотностью полимера и исходного мономера. Эти недостатки можно уменьшить или сократить путем проведения процесса полимеризации при низких температурах и небольшой скорости.

При получении полимера, нерастворимого в мономере полимеризация в блоке проводится как непрерывный процесс с удалением полимера из реакционной среды. Таким способом получают поливинилхлорид, полиакрилонитрил.

Полимеризация в растворе. Процесс проводится в основном в органических растворителях в присутствии инициаторов, катализаторов, регуляторов двумя путями:

а) В растворителе растворяется мономер и образующий полимер. Такой раствор можно использовать непосредственно в виде лака, клеев и различного рода пропиток. Такой способ часто называют «лаковым».

б) Мономер растворяется в применяемом растворителе, а полимер нерастворим в нем. По мере образования полимера выпадает в осадок, который отделяют из реакционной среды.

Полимеризация в растворе имеет ряд преимуществ по сравнению с блочной полимеризацией: проведение перемешивания раствора улучшает теплообмен и получаемый по-

лимер более однороден по молекулярной массе, хотя имеет не очень большую величину. Небольшая молекулярная масса полимера связана с протеканием реакций передачи цепи через молекулы растворителя особенно активно, если последние содержат подвижные атомы или атомные группировки. Такие растворители играют роль регулятора (теломера), полимеризацию называют теломеризацией.

Если полимер нерастворим в растворителе, и процессе передачи цепи не имеет существенного значения, то можно получить высокомолекулярные соединения со сравнительно большой молекулярной массой. Так, при ионной полимеризации метилметакрилата в 50%-м растворе метанола в воде можно получить полимер со степенью полимеризации порядка 2000.

Эмульсионная полимеризация проводится в жидкости, не растворяющей ни мономер и ни образующий полимер. Мономер диспергируется в жидкости, чаще в воде, и подвергается полимеризации в виде эмульсии. Полученный продукт представляет собой раствор, схожий на латекс натурального каучука, часто эмульсионную полимеризацию называют «латексной». Эмульсии термодинамически неустойчивы, для повышения ее устойчивости добавляют эмульгаторы, которые представляют поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела двух фаз (мономер-растворитель). В качестве эмульгаторов применяются вещества, содержащие полярную группу и достаточно большой углеводородный остаток. Таковыми являются соли высших карбоновых кислот (мыла), алкилсульфонаты и др. Реакция полимеризации происходит в мицеллах мыла, содержащих растворенный в них мономер. В конце полимеризации реакционная среда представляет собой синтетический латекс. При нагревании и добавлении электролитов (кислоты, соли) к латексу происходит коагуляция с выпадением полимера в виде порошка. Латексные полимеры удобны для приготовления

14

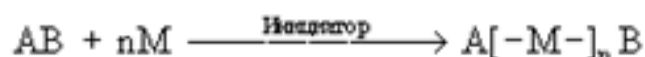
ния резиновых смесей, с которыми легко смешиваются наполнители, другие ингредиенты. Они широко применяются для формования волокна, пропитки, в производстве водных красок (с добавлением красителей), в качестве клеев и др.

Суспензионная полимеризация проводится также как эмульсионная, но только вместо эмульгаторов используют гидрофильные полимеры, как крахмал, желатин, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, а также стабилизаторы в виде тонкодисперсной глины, окиси алюминия, талька и др. Стабилизаторы адсорбируются на поверхности капель, образующихся при перемешивании дисперсии мономера и воды, и препятствуют их слиянию. Капли достаточно большие (в диаметре 0,1-5 мм), полимеризация происходит внутри них, образуя шарообразные частицы в виде гранул, бисер, которые легко оседают при прекращении перемешивания. Суспензионная (или бисерная, гранулярная, жемчужная) полимеризация, по существу является разновидностью блочной полимеризации, гранулы представляют «микроблоки». При эмульсионной и суспензионной полимеризации за счет протекания процесса в мицеллах, микроблоках, интенсивность перемешивания исключает перегревы, что облегчает отвод тепла, обеспечивает получать полимеры с высоким молекулярным весом, с малой полидисперсностью, а также высокомолекулярные соединения со стереорегулярной структурой.

15

Теломеризация - цепная реакция непредельных соединений (мономеров) с веществом-передатчиком цепи реакции (телогеном).

В результате Т. образуется смесь продуктов различной молекулярной массы (теломеров), молекулы которых построены из мономерных звеньев М, а концевые группы представляют собой фрагменты молекулы телогена А и В. В общем виде Т. может быть представлена схемой:



Т. — частный случай полимеризации.

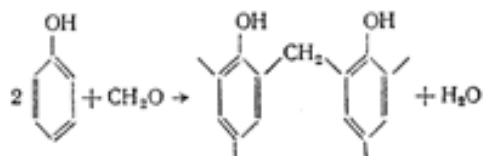
Из мономеров, используемых для Т., наиболее изучены этилен, α-олефины, винилхлорид, этилацетат, перфторэтилен, а также аллиловые и акриловые соединения, диены и их производные. В качестве телогенов используют CCl_4 , $CHCl_3$, $RCBr_2COOCH_3$ и др. Для возбуждения Т. применяют перекиси, азосоединения, соединения переходных металлов, сильные минеральные и апротонные кислоты, щелочные металлы и другие.

Практическое значение имеют основанные на Т. процессы получения макроциклических лактонов (душистые вещества), ω-минокислот, высших карбоновых кислот и др.

16

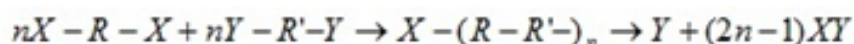
Лекция 3. Поликонденсация

Поликонденсация — метод синтеза высокомолекулярных соединений (полимеров), основанный на реакциях замещения или обмена между функциональными группами исходных веществ (мономеров). В результате поликонденсации образуются макромолекулы и отщепляются простые вещества, напр. вода, аммиак, спирт, хлористый водород и др. Примером поликонденсации может служить взаимодействие формальдегида с фенолом:



Для поликонденсации в отличие от полимеризации характерно различие элементного состава продуктов поликонденсации и исходных соединений, вследствие выделения H_2O , NH_3 и других веществ.

В общем виде процесс поликонденсации можно изобразить следующей схемой:



где R и R'-радикалы; X и Y- функциональные группы.

1

В основе реакций поликонденсации лежат реакции замещения, приводящие в каждом акте взаимодействия функциональных групп к образованию устойчивых соединений. Для поликонденсации используют мономеры, содержащие не менее двух функциональных групп: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ и др. Реакции поликонденсации подразделяются на:

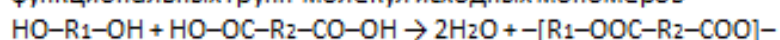
равновесные (обратимые) и неравновесные (необратимые).

Равновесная поликонденсация – обратимый процесс получения полимера, при котором на стадии роста цепи протекают реакции деструкции и обмена, вызванные наличием низкомолекулярных продуктов реакции.

Неравновесная поликонденсация – необратимый процесс получения полимера, при котором удаляются низкомолекулярные продукты, и, следовательно, отсутствуют продукты обратной реакции.

Рассмотрим процесс поликонденсации на примере получения линейного полиэфира в результате взаимодействия гликоля с дикарбоновой кислотой.

Начало роста цепи представляет собой химическое взаимодействие функциональных групп молекул исходных мономеров



2

Остановка роста цепи определяется конечным количеством исходных мономеров и может быть вызвана физическими и химическими причинами. К первым относят уменьшение скорости взаимодействия мономеров вследствие увеличения вязкости образующегося полимера, снижения температуры реакции. Ко вторым – исчерпание одного или обоих мономеров, достижение динамического равновесия. Для получения методом поликонденсации полимера с предельно большим числом повторяющихся звеньев следует использовать эквивалентное количество мономеров и удалять низкомолекулярные продукты реакции.

При наличии в каждом из исходных мономеров двух функциональных групп в результате поликонденсации получается *линейный полимер*. Если же функциональность хотя бы одного из исходных мономеров больше двух, образуется полимер *пространственного строения*.

Первый мономер		Второй мономер		Полимер
Название	Функциональность	Название	Функциональность	
Фталевый ангидрид	2	Этиленгликоль	2	Линейный
Адипиновая кислота	2	То же	2	Линейный
Фталевый ангидрид	2	Глицерин	3	Пространственный
Себаценовая кислота	2	Пентаэритрит	4	Пространственный
Себаценовая кислота	2	Маннит	5	Пространственный

3

Некоторые вещества в зависимости от условий реакции могут проявлять различную функциональность. Так, в ходе реакции между фталевым ангидридом и глицерином при температуре 170 - 180°C глицерин ведет себя как бифункциональное соединение. Это объясняется различной реакционной способностью первичных и вторичных гидроксильных групп молекулы глицерина.

4

Способы проведения поликонденсации.

Реакцию проводят в расплаве, растворе, эмульсии, суспензии, в твердой и газовой фазах и на границе раздела фаз в присутствии катализатора и без него. Наиболее распространенными методами является *поликонденсация в расплаве*. Мономеры, катализаторы загружают в реактор и нагревают смесь до температуры, превышающей температуру плавления полимеров на 10-20°C. Для предотвращения протекания побочных реакций (окисление, деструкция, декарбоксилирование и др.) процесс проводят в инертной среде и заканчивают обычно в вакууме (для более полного удаления выделяющихся побочных веществ). Например, полиамид 6-6 (наylon) получают в автоклаве из нержавеющей стали в отсутствии воздуха при температуре 200°C.

Другим распространенным способом получения полимера является *поликонденсация в растворе*. При поликонденсации в растворе достигается полное удаление побочных продуктов реакции, улучшает гомогенизацию реакционной массы, увеличивает скорость реакции, обеспечивает более простой отвод теплоты, выделяемой в процессе конденсации. В настоящее время поликонденсацией в растворе получают полиуретаны, поликарбонаты, некоторые полиэфиры и полиамиды.

5

Эмульсионная поликонденсация является одним из гетерофазных способов получения высокомолекулярных соединений. В качестве дисперсной среды используют воду.

Особенности процессов полимеризации и поликонденсации

Полимеризация	Поликонденсация
1. Элементарный акт происходит в результате реакции присоединения первичной активной частицы к мономеру с разрывом π -связи	1. Элементарный акт связан с взаимодействием двух молекул би-, полифункциональных соединений.
2. В каждом последующем акте вновь образуется активный центр. Продуктом реакции является активная макромолекулярная частица.	2. В каждом элементарном процессе происходит исчезновение двух активных центров (функциональных групп каждого из мономеров)
3. Уменьшение количества мономера в процессе полимеризации происходит мгновенно, полимер образуется уже на начальной стадии реакции. Молекулярная масса полученного полимера в дальнейшем не изменяется.	3. Уменьшение количества мономера происходит постепенно, наибольшее количество его уменьшается на начальной стадии. Молекулярная масса полимера возрастает по мере протекания реакции.
4. Увеличение длительности протекания реакции полимеризации приводит к возрастанию количества выхода полимера. Длительность процесса не влияет на молекулярную массу полимера.	4. Увеличение длительности процесса поликонденсации приводит к возрастанию молекулярной массы полимера до определенного предела. Длительность процесса не оказывает влияния на выход полимера.

6

Кинетика, катализ, молекулярно-массовое распределение
Своеобразие поликонденсации, существенно отличающее ее от полимеризации, заключается в следующем: исчезновение мономеров в реакционной среде наступает задолго до образования полимера достаточно высокой степени полимеризации, или молекулярной массы; в большинстве случаев (при поликонденсации в гомогенных условиях) получение полимера высокой молекулярной массы возможно лишь при очень высокой (близкой к количественной) степени завершенности реакции (глубине превращения). Это наглядно иллюстрирует следующая зависимость средней степени полимеризации ($\bar{n}$) полимера от степени завершенности реакции (x): $\bar{n} = 1/(1 - x)$. Поэтому особенно важно изучение кинетики поликонденсации, имеющей специфику при протекании в гомо- или гетерогенных условиях.

Кинетика поликонденсация, включающей бесконечное число актов роста цепи, как правило, с трудом поддается количественному анализу. Для его упрощения вводят следующие допущения (допущения Флори):

- 1) реакционная способности обеих однотипных функциональных групп бифункционального мономера одинаковы;
- 2) реакционная способность одной функциональной группы бифункционального мономера не зависит от того, прореагировала или нет другая группа;
- 3) реакционная способность функциональной группы не зависит от размера молекулы, с которой она связана. При этом описание кинетики поликонденсации становится таким же, как кинетики аналогичных реакций низкомолекулярных соединений.

Во многих случаях указанные допущения перестают быть справедливыми: имеются бифункциональные мономеры, у которых однотипные функциональные группы различны по активности или у которых реакционная способность второй функциональной группы уменьшается или возрастает после того, как прореагировала первая.

7

Максимально возможная молекулярная масса полимера, получаемого равновесной поликонденсацией, определяется термодинамическими факторами и может быть определена по уравнению:

$$\bar{n} = \sqrt{K_p/[Z]}$$

где [Z]-концентрация низкомолекулярного продукта поликонденсации в реакционной системе.

Из этого соотношения следует, что для **получения** высокомолекулярных полимеров поликонденсацией следует проводить в условиях, максимально благоприятствующих удалению или связыванию низкомолекулярного продукта, например в вакууме, в токе инертного газа, при высоких температурах. В неравновесной поликонденсации молекулярная масса полимера не определяется термодинамическими факторами; большое значение для получения высокомолекулярных полимеров в этом процессе имеет уменьшение вклада побочных реакций.

9

Для ускорения поликонденсации используют различные приемы: активацию функциональных групп (например, замена карбоксильных групп на хлорангидридные или сложноэфирные группы, содержащие остатки сильно кислых фенолов, например, нитрофенола); применение активных растворителей (напр., ДМФА, ДМСО, N, N-диметилацетида, N-метилпирролидона); введение активирующих агентов (например, пиридина и трифенилфосфита при поликонденсации дикарбоновых кислот и диаминов); катализ.

Катализаторами служат карбоновые кислоты, их соли, алкоголяты, третичные амины, сложные эфиры. фосфорные кислоты и многие другие соединения или их смеси, ускоряющие отдельные стадии поликонденсации, например синтез полиэтилентерефталата в присутствии ацетатов металлов и Sb_2O_3 .

ММР (молекулярно-массовое распределение) полимера, получаемого линейной поликонденсацией, часто описывается уравнением:

$$P_n = x^{n-1} (1 - x),$$

где P_n -молярная или численная доля n -меров. Это распределение обычно называют наиболее вероятным или распределением Флори.

10

Процессы поликонденсации играют большую роль в природе и технике. Поликонденсация лежит в основе образования белков, целлюлозы, крахмала, нуклеиновых кислот и др. Первое промышленное производство синтетического полимера - феноло-формальд. смолы (Л. Бакеланд, 1909), основано на реакциях поликонденсации. Большой вклад в развитие процессов поликонденсации внесли : В. В. Коршак, Г. С. Петров, К. А. Андрианов, Карозерс, П. Флори, П. Морган.

Поликонденсация широко используют для получения крупнотоннажных [полимеров](#) (сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, феноло- и мочевино-формальдегидных смол), некоторых типов кремнийорганических полимеров, [полимеров](#) со специальными свойствами (главным образом тепло- и термостойких - полиимидов, полиарилатов, полисульфонов, ароматических [простых полиэфиров](#) и полиамидов и др.), которые находят применение в авиационной и космической технике, микроэлектронике, автомобилестроении и других отраслях промышленности.

Лит.: Морган П.У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, пер. с англ., Л., 1970; Коршак В. В., Виноградова С. В., Равновесная поликонденсация, М., 1968; Коршак В. В., Виноградова С. В., Неравновесная поликонденсация, М., 1972; Оудиан Дж., Основы химии полимеров, пер. с англ., М., 1974; Мономеры для поликонденсации. под ред. Дж. Стилла и Т.У. Кемпбелла, пер. с англ., М., 1976; Коршак В. В., Разнозвенность полимеров, М., 1977; Соколов Л. Б., Основы синтеза полимеров методом поликонденсации, М., 1979. Я. С. Выгодский.

Полимерные тела и поведение полимеров в растворах

Лекция 4. Структура и основные физические свойства полимерных

Агрегатные и фазовые состояния полимеров.

Состояния высокомолекулярных соединений определяют свойства полимерных тел. Различают агрегатные и фазовые состояния веществ. Так, низкомолекулярные вещества могут иметь три агрегатные состояния в зависимости от внешних условий: твердое, жидкое и газообразное. Различие между ними связано с разными значениями энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии теплового движения. Если энергия взаимодействия между молекулами превышает энергию их теплового движения, то вещество имеет твердое агрегатное состояние. Для твердого состояния характерны небольшие расстояния между молекулами, т.е. молекулы плотно упакованы. Для них практически отсутствуют поступательное и вращательное движение молекул. Молекулы вещества или группы атомов имеют некоторые колебательные движения около неподвижных центров равновесия (частота составляет около 10^{12} - 10^{14} колебаний в секунду). Малая подвижность молекул способствует сопротивлению твердого тела изменению формы - его твердости.

Место сравнительно редко, больше они находятся в колебательном движении относительно некоторых неподвижных центров, точек или узлов. Если эти центры или узлы могут быть распределены в пространстве на расстояния, значительно превышающие размеры молекул, в определенном порядке, зависящем от характера межмолекулярного взаимодействия, то вещество находится в твердом кристаллическом состоянии. При наличии относительного порядка на расстоянии, сопоставимом с размерами молекул, и на расстояниях больше их размеров отсутствует порядок узлов или центров, вещества относят к твердым аморфным стеклообразным телам.

Для понимания фазового состояния вещества, надо рассмотреть понятие "фаза". Есть структурное и термодинамическое понимание термина фаза (для низкомолекулярных веществ эти понятия совпадают). В термодинамике под понятием фаза считается часть системы, которая имеет границу раздела и отличается от других частей термодинамическими свойствами (температурой, давлением и др.). Фаза должна обладать достаточным объемом, чтобы характеризовать ее показателями давления, температуры и других термодинамических свойств. Фазы должны отделяться друг от друга. По структуре фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул и в зависимости от этого порядка они делятся на кристаллическое, жидкое и газообразное состояния.

Кристаллическая фаза по структуре имеет правильное расположение молекул в пространстве на расстояниях, немного превышающих размеры молекул, т.е. проявляет "дальний порядок" расположения молекул. Одно и то же кристаллическое вещество может иметь различные кристаллические фазы, что обусловлено разной симметрией кристаллов, связанной с характером упорядоченности молекул.

Если энергия взаимодействия между молекулами намного меньше энергии их теплового движения, то вещество будет находиться в газообразном состоянии. Для них характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул, их движения хаотичны. Расстояния между молекулами в газе достаточно большие и плотность упаковки молекул очень мала.

При равных или сопоставимых значениях энергии взаимодействия между молекулами и энергии их теплового движения вещество находится в жидком агрегатном состоянии, занимая промежуточное положение между газом и твердым веществом. Жидкости движутся подобно газам, а по плотности упаковки приближаются к твердым веществам. Молекулы жидкости, имея значительную подвижность, легко перемещаются, их центры равновесия непрерывно изменяют положение, поэтому они легко меняют форму, обладают текучестью при действии небольших усилий. Таким образом, агрегатные состояния отличаются друг от друга характером движения молекул и плотностью их упаковки.

Различия в подвижности молекул обуславливают различные свойства вещества, в частности, разный механизм диффузии, которые широко распространены в биологических системах, в пищевой промышленности и др. Для жидкого и газообразного состояний характерен так называемый групповой механизм диффузии, заключающийся в том, что молекулы перемещаются вместе с соседними молекулами, которые могут одновременно раздвинуться и предоставить место другим молекулам. В твердых телах диффузия осуществляется только путем элементарных перескоков атомов на соседние свободные места, которые всегда имеются в теле вследствие несовершенства строения реальных кристаллов. Поэтому диффузия в твердых телах протекает значительно медленнее, чем в жидкостях и газах. Молекулы в твердых телах, как было отмечено выше, передвигаются с места на

1

Жидкая фаза характеризуется "близким порядком", т.е. такой порядок, который соблюдается на сопоставимых с размерами молекул расстояниях, а на расстояниях больше размеров молекул этот порядок отсутствует.

Газовая фаза не имеет никакого порядка в расположении молекул.

Вещества, которые находятся в жидком и газообразном состоянии, считаются аморфными.

Исходя из этого, не всякое твердое вещество по агрегатному состоянию является кристаллическим по фазовому состоянию. Так, если жидкость переохладить так, чтобы она утратила способность к течению, то полученное вещество будет твердым стеклообразным по агрегатному состоянию, но жидким по фазовому состоянию, поскольку порядок в расположении частиц в стекле сохраняется таким же, как и в жидкости. Примером такого состояния являются студни, гели и др. Так же одному и тому же фазовому состоянию может соответствовать несколько агрегатных состояний. Например, жидкому фазовому состоянию может соответствовать два агрегатных: жидкое и твердое (стеклообразное) состояние.

Для газов фазовое и агрегатное состояния практически совпадают.

Переход из одного фазового состояния в другое называют *фазовым*. Он связан с изменением термодинамических показателей вещества и взаимного расположения молекул. Различают фазовые переходы первого и второго рода. Фазовый переход первого порядка происходит с поглощением и выделением тепла, т.е. скачкообразным изменением внутренней энергии и удельного объема. Это процессы плавления, испарения, сублимации и др. Фазовый переход второго порядка идет плавно, без изменения внутренней энергии и удельного объема, без поглощения и выделения тепла. В высокомолекулярных соединениях агрегатное и фазовое со-

2

стояния характеризуются с особенностью, связанные с большой молекулярной массой и высокой температурой кипения. Полимеры до достижения температуры кипения разлагаются. Поэтому газообразное состояние как агрегатное, так фазовое высокомолекулярные соединения не имеют, они находятся в жидком и твердом состояниях.

Аморфные полимеры в твердом агрегатном состоянии в зависимости от температуры могут находиться в двух физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом (последнее не характерно для низкомолекулярных веществ). Такое разделение твердого состояния на стеклообразное и высокоэластическое связано с тем, что в высокоэластическом состоянии полимер может значительно деформироваться, тогда как стеклообразное твердое тело имеет очень малую величину деформации. Но, с другой стороны, в высокоэластическом состоянии полимер не способен к течению и поэтому не является жидкостью. Способность к таким большим обратимым деформациям обусловлена гибкостью цепных молекул, что возможно только для длинных макромолекул. Поэтому высокоэластическое состояние является промежуточным между твердым стеклообразным и жидким.

Таким образом, для высокомолекулярных соединений характерны три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее и два фазовых состояния: кристаллическое и жидкое. Полимеры в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях относятся к жидкому фазовому состоянию.

Переход из одного равновесного состояния в другое, например, твердое состояние происходит путем кристаллизации и стеклования. Кристаллизация - это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т. е. процесс образования новой фазы. Следовательно, кристаллизация является фазовым переходом первого

рода. При стекловании происходит переход легко подвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т.е. с сохранением ближнего порядка, поэтому процесс стеклования не является фазовым переходом. Процесс кристаллизации происходит при строго определенной температурной точке. Ниже этой температуры вещество, находящееся в равновесном состоянии, является кристаллическим. Однако в неравновесном состоянии при температуре ниже температуры кристаллизации это же вещество может находиться в виде жидкости, так называемая переохлажденная жидкость, которая при малейшем изменении внешних условий переходит в кристаллы. Жидкости в охлажденном или переохлажденном состоянии имеют высокую вязкость и низкую энергию теплового движения, это препятствует упорядочиванию молекул для образования кристаллической решетки. При таком состоянии вязкости жидкости может иметь величину 10^{13} пз, близкую значению вязкости твердого тела. При этом жидкость отвердевает, не образуя кристаллической решетки, т.е. вещество переходит в стеклообразное состояние, застекловывается. Температура, при которой аморфное вещество стеклется, называется температурой стеклования. Все свойства вещества изменяются постепенно в некоторой области температуры, теряя свойства твердого тела. Поэтому температура стеклования имеет не строго определенное значение, а среднюю величину.

3

Структура полимеров

Структура молекул вещества в основном определяет целый комплекс свойств любого тела. Под структурой вещества понимают форму и взаимное расположение в пространстве частиц тела.

При изучении агрегатных и фазовых состояний и упорядоченности высокомолекулярных соединений обнаруживаются особенности их, связанные с большим размером их молекул. При рассмотрении расположения макромолекул в

4

полимерах можно отметить их большую длину и гибкость. Поэтому в полимерах в качестве структурного элемента может выступать либо отдельная макромолекула, либо отдельные ее участки (сегменты, звенья) большие или меньшие — это зависит от гибкости макромолекулы.

Если макромолекула при структурообразовании остается неизменной, то ее можно рассматривать как структурную единицу. В таком полимере понятие о «ближнем» и «дальнем» порядке относится ко всей макромолекуле. Если макромолекула изменяет свою форму при структурообразовании, то структурной единицей будут считаться отдельные участки (звенья, сегменты) молекулярной цепи. Тогда понятия о «ближнем» и «дальнем» порядке будут относиться к сегментам, а не к целой макромолекуле. Существование двух структурных единиц в полимерах обуславливает уточнение величин расстояний в «ближнем» и «дальнем» порядке. Если упорядоченность в полимерах соблюдается на расстоянии соизмеримом с размерами структурных элементов, то имеем «ближний» порядок. Для двух видов структурных единиц в полимерах эти расстояния будут разными так, для звеньев или сегментов будут значительно меньше, чем для макромолекулы. Значит, одно и то же расстояние будет большим для звеньев или сегментов и малым для макромолекулы. Поэтому при наличии упорядоченности в полимерах надо отметить к какому из этих элементов относится «ближний» или «дальний» порядок. «Дальний» порядок звеньев в одном измерении может находиться в длинной цепи макромолекулы, которая имеет регулярное строение, что является обязательным условием для кристаллизации полимера. Однако для образования кристаллического полимера необходимым условием является наличие «дальнего» порядка не только в элементах, но и в цепях в трех измерениях. Для аморфных полимеров характерен «ближний» порядок в расположении структурных элементов.

5

На рис. показаны три возможные расположения структурных единиц полимерных цепей по Китайгородскому А. И. (овальной формой показана проекция звена цепи полимера):

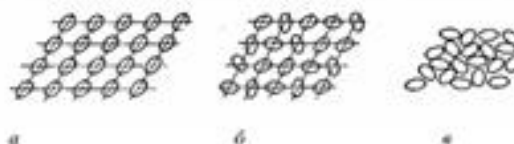


Рис. Поперечное сечение пачки с различными степенями упорядоченности макромолекул и их звеньев:

а — дальний порядок в расположении цепей и звеньев в трех измерениях; б — упорядоченное размещение центров звеньев при беспорядочной ориентации самих звеньев; в — «жидкостное» расположение цепей

а) полимеры имеют кристаллическую решетку при наличии «дальнего» трехмерного порядка как в расположении цепей, так и в расположении звеньев. Строение участков упорядоченности можно определить параметрами элементарной ячейки также, как для кристаллов низкомолекулярных соединений;

б) в полимерах возможна высокая степень упорядоченности при отсутствии кристаллической решетки, то есть упорядоченное размещение центров сечений звеньев при беспорядочной ориентации сечений, или иначе оси цепей образуют правильную решетку, а звенья расположены беспорядочно;

в) в полимерах оси цепей не образуют правильные решетки, и звенья расположены беспорядочно как в жидкости, т.е. макромолекулярные цепи имеют «дальний» порядок расположения — вдоль каждой цепи и «ближний» расположения самих цепей.

Исходя из этого, следует, что у полимеров высокая степень упорядоченности может происходить в результате кристаллизации или взаимной ориентации цепей при отсутствии

6

ориентации звеньев. Такие виды упорядоченности соответствуют двум фазовым состояниям полимера: кристаллическому и аморфному. При этом в кристаллическом состоянии «дальний» порядок в расположении цепей и звеньев может быть не очень совершенным, а в аморфном состоянии «ближний» порядок в расположении цепей может быть весьма совершенным. Но совершенный «ближний» порядок принципиально может отличаться от мало совершенного «дального» порядка.

Процесс кристаллизации полимеров является фазовым переходом. Таким является переход полимеров из состояния «б» на рис. 1 в состояние «а», а переход от состояния «в» к состоянию «б» не является фазовым переходом. При этом происходит ориентация цепей без изменения ориентации звеньев, и полимер остается аморфным.

Аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры имеют три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее. Для *стеклообразного* состояния характерно колебательное движение атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Практически отсутствуют колебательные движения звеньев и перемещение цепи в целом. *Высокоэластическое* состояние имеет колебательное движение звеньев (крутильное колебание), в результате которого цепь полимера приобретает способность изгибаться. Для *вязкотекучего* состояния характерна подвижность всей макромолекулы, как целого. Переход полимера из одного физического состояния в другое происходит при некотором диапазоне температур. Температура перехода имеет среднее значение – температура стеклования (T_g) и температура текучести (T_f). При температуре ниже и выше температуры стеклования полимер находится в одном и том же фазовом состоянии – аморфном.



В области низких температур (участок 1) полимер находится в стеклообразном состоянии. Деформация в этой области температур происходит за счет растяжения межатомных связей. По мере повышения температуры интенсивность внутримолекулярного движения увеличивается, и практически все структурные единицы способны преодолеть энергетический барьер вращения: полимер переходит в область высокоэластичности (участок 2). В высокоэластическом состоянии макромолекулы легко меняют свою структуру за счет заторможенного вращения сегментов. При дальнейшем повышении температуры становится возможным перемещение макромолекул друг относительно друга как целого: начинается течение, т.е. полимер переходит в вязкотекучее состояние (участок 3). Граница между стеклообразным и высокоэластическим состояниями называется температурой стеклования T_g , а между высокоэластическим и вязкотекучем состояниями – температурой текучести T_f .

Сетчатые полимеры ни при каких условиях не могут перейти в вязкотекучее состояние, поскольку химические сшивки препятствуют течению. Поэтому для них отсутствует температура текучести. При нагреве выше T_g сшитые полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, разрушаются.

9

Для стеклообразных полимеров характерны небольшие упругие (обратимые) деформации (1-10%). В стеклообразном состоянии ниже T_g полимер ведет себя как хрупкое тело.

Полимеры в стеклообразном состоянии применяются в производстве пластмасс.

Полимерные стекла, в отличие от низкомолекулярных стеклообразных тел, отличаются повышенной прочностью. Например, органическое стекло «плексиглас».

Высокоэластичные полимеры способны обратимо деформироваться на сотни %. В в. состоянии в условиях эксплуатации находятся все каучуки. Это состояние характерно лишь для полимеров.

В вязкотекучем состоянии полимер ведет себя как очень вязкая жидкость, которая под действием силы проявляет необратимую деформацию (д. течения). Это состояние реализуется обычно при повышенной температуре и используется для переработки полимеров в изделия. Для полимеров в вязкотекучем состоянии характерно также явление **тиксотропии** — обратимое разрушение структуры в процессе течения, приводящее к падению вязкости.

К свойствам полимеров в вязкотекучем состоянии близки свойства концентрированных растворов полимеров. Механические свойства разбавленных растворов полимеров близки к свойствам вязких простых жидкостей, причем с ростом концентрации полимера, а также молекулярной массы вязкость растворов растет.

10

К стабильно-аморфным веществам принадлежат стекла (искусственные и вулканические), естественные и искусственные смолы, клеи, парафин, воск и др. Аморфные вещества могут находиться либо в стеклообразном состоянии (при низких температурах), либо в состоянии расплава (при высоких температурах). Аморфные вещества переходят в стеклообразное состояние при температурах заметно ниже температуры стеклования T_c (температура стеклования). При температурах намного выше T_c аморфные вещества ведут себя как расплавы, то есть находятся в расплавленном состоянии. Вязкость аморфных материалов — непрерывная функция температуры: чем выше температура, тем ниже вязкость аморфного вещества.

11

Пластификация полимеров — введение в них труднолетучих низкомолекулярных веществ (пластификаторов), повышающих их пластичность и (или) эластичность.

Пластификаторы понижают температуры хрупкости, стеклования и текучести, уменьшают пределы текучести или вынужденной высокоэластичности вследствие уменьшения интенсивности взаимодействия между макромолекулами и облегчения подвижности их сегментов.

Эффективность действия пластификатора зависит от его совместимости с полимером. Пластификатор отделяется («выпотевает») при его содержании выше некоторого предела, что определяет нижнюю температуру эксплуатации пластифицированного полимера, поскольку совместимость падает с понижением температуры.

Иногда пластичность полимера повышается при добавлении несовместимых с ним веществ. Предполагается, что такие пластификаторы ослабляют связи не между отдельными макромолекулами, а между элементами надмолекулярной структуры (структурная пластификация).

Пластификация влияет не только на механические, но и на диэлектрические свойства и электрическую проводимость полимера, что учитывается при подборе пластификаторов.

Пластификаторы подразделяются на следующие *группы*: сложные эфиры (фталаты, фосфаты и др.); углеводороды и их производные; растительные масла и продукты их модификации.

12

Область применения полимера во многом определяется тем, в каком состоянии находится он в температурном интервале эксплуатации (обычно от -40 до 40 °C). Полимеры, находящиеся в этом интервале в высокоэластическом состоянии, называются **эластомерами**. Из эластомеров широкое техническое применение находят резины. Полимерные материалы, находящиеся в условиях эксплуатации в стеклообразном или кристаллическом состоянии, называются **пластическими массами**. Последние используют в виде объемных изделий и пленок. Одноосноориентированные полимеры широко применяют в качестве волокон.

13

Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии.

Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии во многом определяются тем, что в этом состоянии полимеры представляют собой своеобразные **микроструктуры**, состоящие из связанных между собой элементов (**кристаллических и аморфных областей**) с различными механическими характеристиками. **Различные области полимера деформируются по-разному**, а в пределах одной области разные макромолекулы напряжены и деформированы также различно. Физические методы позволяют установить особенности реакции отдельных структурных элементов на механическое воздействие. В частности, исследование смещения рефлексов на широкоугольных рентгенограммах кристаллических полимеров при их растяжении позволило рассчитать величины деформации и модули Юнга кристаллических участков. Рассчитанные модули для всех полимеров превышали модули Юнга, определенные по механическим испытаниям, причем для **полиэтилена** при растяжении примерно на 10% на долю кристаллических участков пришлось деформация всего в 0,1%.

При небольших напряжениях и деформациях благодаря существенному вкладу в общую деформацию деформации аморфных областей, **механические свойства аморфно-кристаллических полимеров имеют сходство с механическими свойствами аморфных полимеров**. При повышении температуры происходит уменьшение модуля Юнга (физическая величина, характеризующая свойства материала сопротивляться растяжению, сжатию при упругой деформации), причем при переходе через температуру стеклования аморфных участков иногда наблюдается падение модуля, однако не на 4—5, как в случае аморфных полимеров, а всего на 1 — 2 порядка.

14

Ниже определенной температуры аморфно-кристаллические полимеры, как и аморфные, разрушаются обычно хрупко (исключение составляют **полипропилен** и некоторые полиимиды, например, **полипиромеллитимид**, сохраняющие способность к большим деформациям до температуры -200°C).

При больших напряжениях аморфно-кристаллические полимеры проявляют **вынужденную высокоэластичность**. При этом деформируются как аморфные, так и кристаллические области, разрушаются одни кристаллические образования и возникают другие. У многих полимеров растяжение в кристаллическом состоянии идет с **образованием шейки**, в которой происходит ориентация макромолекул, сопровождающаяся обычно переходом от **сферолитной кристаллической структуры** к **фибриллярной**; при этом происходит резкое изменение механических свойств полимера.

Повышение температуры вызывает изменение механических характеристик:

- уменьшение прочности;
- уменьшение предела текучести;
- уменьшение твердости;
- увеличение ударной вязкости.

При **температуре плавления** кристаллический полимер переходит в вязкотекучее состояние. Этот переход является фазовым, но температура плавления зависит от условий кристаллизации. Механические свойства аморфно-кристаллических полимеров зависят и от **степени кристалличности**. Так, с ростом степени кристалличности растет модуль Юнга.

13

При рассмотрении механических свойств полимеров в особую группу выделяют **ориентированное состояние**, в котором могут находиться как аморфные, так и кристаллические полимеры и для которого характерна **анизотропия механических свойств** (зависимость свойств материала (например, механических: предела прочности, относительного удлинения, твердости, износостойкости и др.) от направления внутри этого материала). Если материал изотропен, то его свойства одинаковы во всех направлениях.

А. с. п. обусловлена их строением, а именно — цепным характером строения макромолекул и их взаимным расположением. Агрегаты цепных макромолекул, составляющие полимер, в значительной степени сохраняют свою индивидуальность, поскольку межмолекулярные силы значительно слабее сил хим. взаимодействия атомов в макромолекуле. В связи с этим полимер в той или иной мере (в зависимости от характера агрегирования цепных макромолекул) обладает анизотропией, присущей отдельной макромолекуле. Физический анализ А. с. п. тесно связан с изучением их структуры.

15

Композиционные материалы (композиты) – многокомпонентные материалы, состоящие, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жесткостью и т.д. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам и в то же время они легче. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик.

Компонентами композитов являются самые разнообразные материалы – металлы, керамика, стекла, пластмассы, углерод и т.п. Известны многокомпонентные композиционные материалы – полиматричные, когда в одном материале сочетают несколько матриц, или гибридные, включающие в себя разные наполнители. Наполнитель определяет прочность, жесткость и деформируемость материала, а матрица обеспечивает монолитность материала, передачу напряжения в наполнителе и стойкость к различным внешним воздействиям.

Виды: полимерные к.м., стеклопластики, боропластики, органопластики.

Лекция 5. Макромолекулы в растворах.

Процессы взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями имеют большое значение при синтезе полимеров, их переработке и эксплуатации в различных жидких средах. При взаимодействии полимера с растворителями в зависимости от степени диспергирования его могут образовываться истинные растворы и коллоидные системы. Поэтому, чаще всего, растворы полимеров рассматривают, учитывая их свойства, присущие как истинным растворам, так и коллоидным системам. Если между компонентами системы есть сродство, то при контакте друг с другом без затраты внешней энергии они начинают самопроизвольно диспергироваться (перемешиваться и растворяться) друг в друге, что приводит к постепенному увеличению степени дисперсности до молекулярной. Самопроизвольное диспергирование, или растворение, как всякий самопроизвольный процесс, происходящий при постоянных давлении и температуре, сопровождающийся уменьшением свободной энергии и ростом энтропии. При этом образуется однофазная система, в которой отсутствует поверхность раздела фаз. В истинном растворе (если он не бесконечно разбавлен) результате взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом образуются ассоциаты, обратимо разрушающиеся под влиянием теплового движения. Это обуславливает возможность обратимых изменений свойств раствора при изменении внешних условий. Так, истинный раствор можно нагреть, охладить, разбавить, сконцентрировать, но при заданных температуре и давлении концентрация раствора, его свойства и структура будут одними и теми же независимо от способа приготовления. Равновесие, не зависящее от пути его достижения, называется истинным (отсюда и название растворов).

1

Свойства и структура коллоидных систем, как правило, зависят от способа их приготовления. В коллоидных системах всегда идут процессы агрегирования, они являются агрегативно неустойчивыми, в результате чего распадаются на две фазы. Из любого полимера в зависимости от его сродства к той или иной жидкости можно получить истинный раствор или коллоидную систему. Например, натуральный каучук самопроизвольно растворяется в алифатических углеводородах, полистирол – в бензоле, при этом образуются истинные растворы. Но эти же полимеры не могут самопроизвольно растворяться в воде или метаноле – в этих жидкостях они образуют коллоидные системы. При набухании, т.е. при поглощении высокомолекулярным веществом низкомолекулярной жидкости, происходит не только диффузия молекул ВМС в раствор, но и, главным образом, проникновение молекул растворителя в ВМС. Это связано с тем, что макромолекулы в обычных аморфных полимерах упакованы сравнительно плотно и в результате теплового движения гибких цепей между ними образуются малые пространства, в которые могут проникать молекулы растворителя, поскольку они имеют малые размеры и большую подвижность.

2

Истинные растворы полимеров.

Истинные растворы полимеров имеют специфические особенности, отличающие их от растворов низкомолекулярных веществ и обусловленные огромной разницей в размерах молекул полимера и растворителя. К этим особенностям относятся явление набухания, высокая вязкость даже разбавленных растворов, ряд отклонений от классических законов и уравнений термодинамики.

1. Набухание

При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, а макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, полимер набухает. Набухание – это процесс поглощения или сорбции низкомолекулярных жидкостей (или их паров) полимером. При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами надмолекулярной структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы, – внутрискруктурное набухание. Следовательно, набухание – это сорбция (поглощение) низкомолекулярного вещества (растворителя или среды) полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры.

3

Между молекулами полимера и диффундирующего в него растворителя происходит взаимодействие, которое называется **сольватацией**. Проникновение растворителя в полимер быстрее всего происходит в областях с наиболее рыхлой упаковкой макромолекул по механизму капиллярного всасывания. Одновременно с относительно быстрым заполнением пор, пустот, каналов идет более медленная диффузия растворителя в надмолекулярные образования.

Скорость проникновения растворителя от поверхности в глубь полимера зависит от степени термодинамического сродства растворителя и полимера, уровня межмолекулярного взаимодействия в полимере, температуры и других условий процесса. На начальной стадии набухания распределение растворителя в объеме полимера неоднородно: поверхностные слои, непосредственно контактирующие с растворителем, содержат наибольшее его количество, в средних слоях растворителя нет. Естественно, что на этой стадии набухания образец полимера сильно деформируется, в нем возникают большие внутренние напряжения, вызывающие разрыв наиболее растянутых участков макромолекул. Однако при достижении растворителем центральных областей набухающего образца его концентрация в полимере постепенно выравнивается. Процесс набухания можно представить как одностороннее смещение, а набухший полимер – как две сосуществующие фазы, разделенные поверхностью раздела и находящиеся в равновесии: раствор низкомолекулярного растворителя в полимере и чистый растворитель или разбавленный раствор полимера в низкомолекулярном растворителе. Сшитые полимеры, обладающие способностью поглощать большое количество воды (масса поглощенной жидкости может быть в 100 - 5000 раз больше массы самого материала), называются **гидрогелями**, или **супервлагоабсорбентами**.

4

Различаются *ограниченное* и *неограниченное* набухание.

Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смешению жидкостей, например воды и этилового спирта. Неограниченное набухание характерно для линейных аморфных полимеров с невысокой степенью полимеризации, сольватированные макромолекулы которых легко и быстро могут переходить в раствор. Степень набухания, после которой начинается растворение, должна быть достаточной для полной сольватации макромолекул и их отделения от остальной массы набухающего полимера, т.е. растворения. Таким образом, вокруг набухающего образца полимера образуется слой раствора полимера.

В результате диффузии макромолекулы равномерно распределяются по всему объему растворителя и в конце растворения образуют однофазную гомогенную систему. Кинетика набухания некоторых полимеров показана на рис. 1.

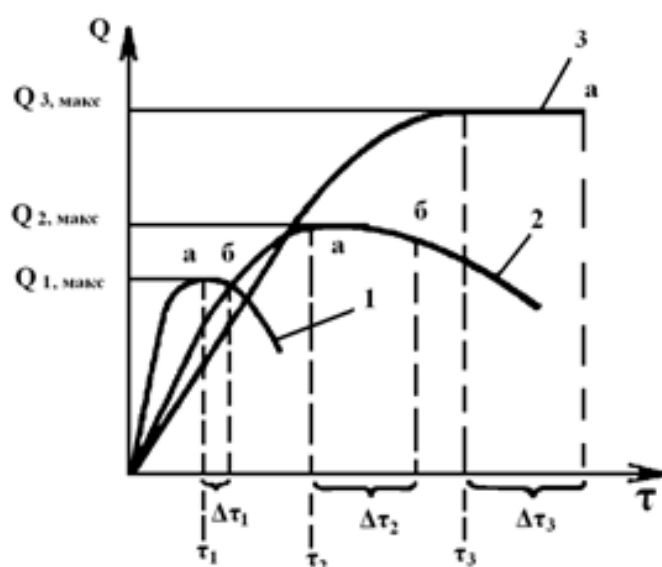


Рисунок 1 . Кинетика набухания полимеров:

1 – неограниченно набухающие или с невысокой молекулярной массой;
2 – с высокой молекулярной массой или разветвленные; 3 – ограничено набухающие с высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием

До точки **а** для всех полимеров наблюдается постепенно замедляющееся увеличение степени набухания (вследствие более интенсивного набухания в начале процесса). В точке **а** скорость растворения становится равной скорости набухания и некоторое время степень набухания не изменяется. В точке **б** скорость растворения начинает превышать скорость набухания, и масса образцов уменьшается. Между точками **а** и **б** образцы имеют максимальную степень набухания $Q_{\text{макс}}$ в течение времени Δt . Из сопоставления кривых набухания можно сделать вывод, что чем ниже молекулярная масса, меньше разветвленность макромолекул и межмолекулярное взаимодействие и выше термодинамическое сродство между полимером и растворителем – тем меньше $Q_{\text{макс}}$ и Δt . При очень высокой молекулярной массе или сильном межмолекулярном взаимодействии некоторые полимеры (например, белки) растворяются крайне медленно (кривая 3) и могут сохранять максимальную степень набухания в течение длительного времени, т.е. Характеризуются ограниченным набуханием. Для растворения таких набухших полимеров требуется перемешивание, повышенная температура; при этом межмолекулярное взаимодействие ослабляется и повышается подвижность макромолекул, что ускоряет их растворение.

7

Ограниченное набухание – процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, не сопровождающийся растворением. Это наблюдается при невысоком термодинамическом сродстве полимера и растворителя, а также характерно для полимеров, макромолекулы которых соединены прочными поперечными связями в пространственную сетку. Редкие поперечные связи между макромолекулами на первой стадии набухания полимера не затрудняют диффузию в него молекул растворителя. Поэтому в первый период набухание происходит с максимальной скоростью. Однако сольватация растворителя звеньями макромолекул, расположенными между узлами сетки, снижает их подвижность, приводит к увеличению расстояний между ними, к растяжению и распрямлению макромолекул, уменьшению энтропии системы, появлению сильных механических напряжений и разрыву некоторых перенапряженных участков; скорость набухания при этом уменьшается. При определенном давлении набухания процесс прекращается. В этот момент система приходит в равновесие, при котором увеличение энтропии вследствие перемешивания молекул растворителя и сегментов макромолекул равно уменьшению энтропии в результате растяжения сегментов.

С увеличением числа поперечных связей, т.е. густоты пространственной сетки, степень и скорость набухания снижаются. Процесс набухания характеризуют несколькими показателями: степенью набухания, скоростью, кинетикой набухания, контракцией, давлением набухания и др. Степень набухания характеризует увеличение массы (Q_m) полимера в результате набухания его в определенных условиях (форма и размеры образца, продолжительность, температура и др.).

8

Расчет ведут по формуле:

$$Q = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100\%$$

где m_t и m_0 – масса стандартного образца полимера после и до набухания.

Скорость набухания зависит от скорости диффузии растворителя в полимер. Она может быть оценена по увеличению массы образца полимера за заданный отрезок времени.

$$V_m = \frac{m_2 - m_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta m}{\Delta \tau}$$

где m_2 , m_1 – масса образца в моменты времени τ_1 и τ_2 .

9

Степень набухания (рис. 1), которой соответствует появление горизонтального участка на кривой, называется максимальной или равновесной степенью набухания. Скорость набухания полимера в парах значительно меньше, чем в жидкости, но максимальная степень набухания не изменяется.

Процесс набухания сопровождается разрушением межмолекулярных и водородных связей, разрывом наиболее напряженных макромолекул, что приводит к возникновению свободных радикалов, которые могут инициировать реакции деструкции. Интенсивная окислительная деструкция полимера наблюдается в том случае, если сам растворитель легко окисляется. Анализ изменения степени набухания в различных условиях позволяет судить о структуре полимера и его эксплуатационных свойствах. Форма кинетических кривых набухания зависит от структуры полимера, степени термодинамического родства его к растворителю. При изменении внешних условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное, и наоборот.

10

Коллоидные растворы.

Наряду с растворами полимеров широкое применение находят и различные полимерные гетерогенные коллоидные системы, характеризующиеся коллоидной степенью дисперсности. Это означает, что частицы в таких системах представляют собой не отдельные макромолекулы, как в растворах, а их агрегаты. Эти агрегаты нерастворимы в жидкой среде, называемой дисперсионной средой, и образуют в ней отдельную дисперсную фазу. Состав и свойства коллоидных систем существенно отличаются от состава и свойств истинных растворов. Специфической особенностью дисперсных систем является их агрегативная неустойчивость, т.е. способность к разрушению, разделению на отдельные фазы – дисперсионную среду и дисперсную фазу. Разрушение коллоидных систем легко происходит при введении в них электролитов, а также при изменении температуры и других факторов. При разрушении системы отдельные частицы дисперсной фазы соединяются друг с другом, что приводит к снижению степени их дисперсности, отделению дисперсной фазы от дисперсионной среды.

Процесс разрушения коллоидной системы с выделением из дисперсионной среды дисперсной фазы называют коагуляцией, а выделившуюся дисперсную фазу – коагулятом. Неустойчивость коллоидных систем объясняется большой, всегда положительной свободной поверхностной энергией, сосредоточенной на межфазной поверхности раздела. В соответствии с законами термодинамики такие системы неравновесны и стремятся перейти в состояние, соответствующее минимальной свободной энергии, т.е. разделиться на отдельные фазы с минимальной поверхностью раздела. В реальных условиях устойчивость коллоидных систем играет громадную роль. Она зависит от сроков и условий их транспортирования, хранения, переработки.¹¹

Изменения структуры коллоидных систем, приводящие к их разрушению, в различных условиях различны и зависят от соотношения и природы сил, действующих между диспергированными частицами. Это могут быть силы сцепления и силы отталкивания. Силы сцепления обычно проявляются при наличии межмолекулярного взаимодействия. Они сильно возрастают при сближении частиц, вызывая их слияние, коагуляцию. Поэтому устойчивость коллоидных систем резко снижается при увеличении концентрации.

Дисперсии и эмульсии.

По строению и степени дисперсности гетерогенные коллоидные полимерные системы подразделяют на дисперсии и эмульсии. Дисперсии и эмульсии – устойчивые коллоидные системы с размерами частиц 0,1 мкм – 1 нм; дисперсная фаза в дисперсиях – твердая, в эмульсиях – жидкая. В состав этих систем входят три компонента – дисперсная фаза, дисперсионная среда, эмульгатор. Молекулы эмульгатора имеют полярные и неполярные участки, взаимодействующие с разными фазами. Агрегативная устойчивость эмульсий обусловлена многими факторами. В определенных условиях они могут самопроизвольно образовываться в двухкомпонентной гетерогенной системе (без эмульгатора). Например, гетерогенная система вода– фенол самопроизвольно переходит в термодинамически устойчивую эмульсию, если межфазное натяжение настолько мало, что оно полностью компенсируется энтропийным фактором. Таким же свойством обладают коллоидные системы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и растворы полимеров. Добавление поверхностно-активных веществ вызывает сильное снижение поверхностного натяжения в системе, что способствует образованию термодинамически устойчивых (самопроизвольно образующихся) в обычных условиях эмульсий. Такие эмульсии¹² характеризуются очень невысокой дисперсностью.

Однако большинство эмульсий – это микрогетерогенные термодинамически неустойчивые системы, разрушающиеся при хранении, изменении температуры и т. д. Для стабилизации таких эмульсий применяют **эмульгаторы**. Они не только повышают агрегативную устойчивость дисперсий и эмульсий, но и изменяют их электрические свойства, уменьшают работу образования новых поверхностей, т.е. облегчают диспергирование. В случае сильного снижения межфазного натяжения дисперсная фаза может самопроизвольно диспергироваться с образованием микрочастиц размером 60-100 нм даже под действием теплового движения. Скорость и степень дробления дисперсной фазы определяются площадью поверхности раздела между фазами, свойствами эмульгаторов. Например, иногда неионогенные эмульгаторы при эмульсионной полимеризации обеспечивают более высокую степень диспергирования мономера, чем ионогенные эмульгаторы. В отличие от растворов полимеров, коллоидные системы обладают низкой вязкостью даже при высокой концентрации, легко разрушаются при замораживании или действии электролитов, обладают незначительным осмотическим давлением.

13

Студни и гели.

Студнями (или гелями) называют двухкомпонентные системы полимер – растворитель, представляющие собой пространственные сетчатые структуры, образованные из сольватированных макромолекул и их агрегатов, в которых распределены молекулы растворителя. Такие сетки при достаточно высокой концентрации могут образовываться и в растворе. Переход в область ограниченной совместимости приводит к застудневанию (гелированию) раствора и образованию гетерогенной двухфазной системы с коллоидными размерами частиц одной из фаз. Основное отличие студней от концентрированных растворов заключается в том, что в растворах сетки непрерывно разрушаются и образуются под влиянием теплового движения, т.е. имеют флуктуационный характер, а в студнях сетки в данных условиях устойчивы и не разрушаются под действием теплового движения.

Однако в некоторых студнях при повышении температуры происходит разрушение поперечных связей, и студень превращается в жидкость. Этот процесс называется **плавлением студня**.

Существуют два типа студней. Студни **первого типа** – это системы, в которых пространственная сетка образована химическими связями (набухшие резины, некоторые ионообменные смолы и др.), студни **второго типа** – системы, в которых пространственная сетка образована связями различной природы. При нагревании студни первого типа не плавятся, второго – плавятся. Поэтому студни первого типа называют **термонеобратимыми**, второго – **термообратимыми**.

Студни первого типа образуются при самопроизвольном набухании пространственно-шитых полимеров, при трехмерной полимеризации или поликонденсации в растворе, в процессе химических реакций сшивания¹⁴ в присутствии растворителей.

Момент, когда растворы начинают терять текучесть и превращаться в студень, называется **точкой гелеобразования** (желатинирования, желирования, гель-точкой). Свойства студней первого типа зависят от строения полимера и растворителя, концентрации поперечных связей, степени набухания. Прочность, долговечность, другие физические свойства набухающих систем достигают минимальных значений задолго до достижения предела набухания.

Студни первого типа – устойчивые гомогенные системы; они не имеют критических температур растворения, их строение не зависит от температуры вплоть до термораспада. При охлаждении студней иногда происходит выделение части растворителя вследствие снижения равновесной степени набухания. Процесс отделения растворителя от студня называется **синерезисом**.

Строение и устойчивость студней второго типа зависят от температуры. При изменении температуры (или во времени) происходит разделение фаз. В конечном итоге такие неравновесные системы должны расслоиться на две фазы – набухший полимер и растворитель или очень разбавленный раствор полимера. Таким образом, студни второго типа являются системами с незавершенным расслаиванием.

13

Одним из наиболее точных и широко используемых методов для определения параметров макромолекул является **метод седиментации (центрифугирования)**. **Седиментация** – это осаждение частиц в жидкости под действием силы тяжести.

Седиментация макромолекул в обычных условиях невозможна, т.к. тепловая энергия молекул значительно выше энергии гравитации. Осадить макромолекулу молекулы можно, увеличив потенциальную энергию молекул до величин, превышающих $K_B T$. Это можно сделать в специальных приборах - **ультрацентрифугах**. В них, за счет больших центробежных ускорений, превышающих g в 10^4 – 10^5 раз, создаются центробежные силы, в результате которых происходит седиментация макромолекул. При ультрацентрифугировании частицы движутся под действием центробежной силы и через определенный промежуток времени распределяются по длине центрифужной пробирки. Измерение движения молекул вдоль направления действия центробежной силы называется определением *скорости седиментации*. Определяемым параметром в этом случае является *коэффициент седиментации*, который дает информацию о массе и форме макромолекулы. Современные ультрацентрифуги работают при больших ускорениях (до 450000g) с контролем температуры в пределах 0,1 °C.

16

Ультрацентрифуга ([англ.](#) *ultracentrifuge*) — прибор для разделения частиц размером менее 100 [нм](#) (коллоидов, субклеточных частиц, [макромолекул](#) белков, [нуклеиновых кислот](#), [липидов](#), полисахаридов, синтетических полимеров и пр.), взвешенных или растворенных в жидкости. Это достигается вращением [ротора](#), создающего центробежное поле с ускорением, на много порядков превышающим ускорение силы тяжести.



17

Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты).

Под **полиэлектролитами** понимают те ВМС, элементарное звено которых содержит ионогенную группу (нуклеиновые кислоты, белки, полисахариды, протеогликаны). Они отличаются от полимеров-неэлектролитов (полиэтилен, полистирол, каучуки, поливинилхлорид...) так же, как низкомолекулярные электролиты от неэлектролитов. Они растворимы в полимерных растворителях и воде, электропроводны, на их свойствах сильно отражается кулоновское взаимодействие зарядов. По характеру диссоциации ионогенных групп полиэлектролиты делятся на:

- 1) полиэлектролиты, содержащие в своем составе только кислотные группы, диссоциирующие с отщеплением иона H^+ ($-COOH$, $-SO_3H$, $-SH$). Из природных полимеров к ним относятся агар-агар, окисленный крахмал, пектин. В состав макромолекул агара входят сульфогруппы, а элементарные звенья окисленного крахмала и пектина содержат карбоксильные группы. В некоторых полимерах ион H^+ в этих группах может быть замещен на катион металла;
- 2) полиэлектролиты, макромолекулы которых содержат только основные группы (например, $-NH_2$). Среди биополимеров таких соединений нет, их получают синтетическим путем (анионообменные смолы – аниониты, имеющие большое практическое значение);
- 3) полиэлектролиты, в макромолекулах которых чередуются кислотные и основные группы, – полиамфолиты. К ним, прежде всего, относятся белки.

18

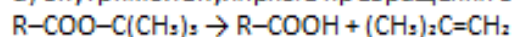
Лекция 6. Химические превращения полимеров.

С помощью химических превращений можно получать новые классы полимеров на основе имеющихся (природных и синтетических) и в широких пределах варьировать их свойства. В процессе химических превращений ВМС возможны превращения, как не приводящие к изменению молекулярной массы полимера, так и приводящие к уменьшению или увеличению молекулярной массы исходного полимера.

К химическим превращениям полимеров, не вызывающим существенного изменения степени их полимеризации, относятся **внутримолекулярные** и **полимераналогичные** превращения. При внутримолекулярных превращениях изменяется строение и химический состав макромолекул в результате внутримолекулярных перегруппировок как боковых групп, так и в главной цепи (циклизация, изомеризация, миграция двойных связей и другие), но не происходит присоединения реагентов.

Внутримолекулярные превращения происходят под действием тепла, света, химических агентов. В результате внутримолекулярных превращений изменяется строение или химический состав макромолекул, но не происходит присоединения реагентов. Различают следующие виды внутримолекулярных превращений:

а) внутримолекулярные превращения в боковых группах:



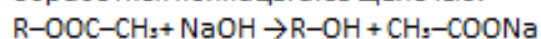
б) внутримолекулярные превращения в основной цепи, когда привитой радикал в результате превращения встраивается в главную цепь полимера;

в) изомерные превращения и в привитых радикалах и в главной цепи полимера.

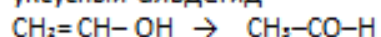
1

При полимераналогичных превращениях происходит взаимодействие функциональных групп макромолекул с низкомолекулярными реагентами, которое не влияет на степень полимеризации и строение основной цепи, а приводит лишь к изменению строения боковых функциональных групп.

Примером полимераналогичных превращений является получение полиспиртов обработкой полиацетатов щелочью:



Полимераналогичные превращения — единственная возможность получения ПВС: виниловый спирт в свободном виде неустойчив и самопроизвольно превращается в уксусный альдегид



виниловый спирт уксусный альдегид

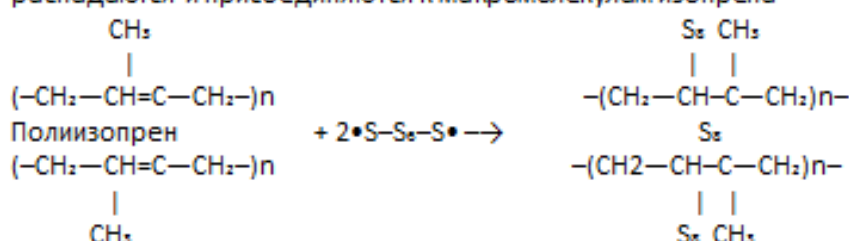
Поэтому полимеризацией винилового спирта получить ПВС нельзя.

2

Химические превращения полимеров, приводящие к изменению молекулярной массы полимера, подразделяются на **реакции сшивания** и **реакции деструкции**.

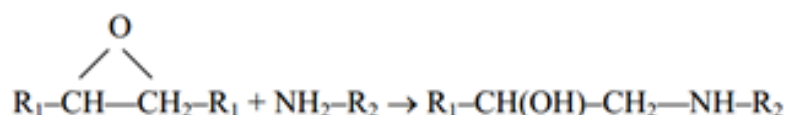
Образующиеся сшитые полимеры теряют способность к растворению, а также необратимым пластическим деформациям. При этом их физико-механические свойства обычно повышаются. Реакции межмолекулярного сшивания происходят при вулканизации каучуков, отверждении клеев и смол, высыхании лакокрасочных изделий, дублении кож. Рассмотрим две реакции межмолекулярных превращений, имеющие большое практическое значение:

а) вулканизация (сшивание) каучука является технологическим процессом, при котором каучук превращается в резину в результате соединения линейных макромолекул поперечными связями в пространственную сетку. В результате вулканизации каучук приобретает высокую эластичность и прочность. Сшивающим агентом для макромолекул каучука является сера. В обычных условиях сера состоит из 8-членных циклов (т.е. является неорганическим полимером), которые при 140°C распадаются и присоединяются к макромолекулам изопрена



3

б) отверждение (сшивание) эпоксидных смол, т.е. необратимое превращение жидких реакционно-способных олигомеров в твердые нерастворимые, неплавкие трехмерные полимеры, происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп олигомеров с отвердителями. Для эпоксидных олигомеров функциональными группами являются эпоксидные группы, отвердителем – гексаметилендиамин.



4

Деструкция высокомолекулярных соединений - разрыв химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от характера разрыва химической связи деструкция идет с образованием активных частиц - ионов или свободных радикалов. Деструктивные процессы протекают под воздействием различных физических и химических агентов. *Физическая деструкция* подразделяется на термическую, механическую, фотохимическую и деструкция под влиянием ионизирующего излучения, ультразвука, электрозарядов и др. *Химическая деструкция* протекает под действием химических агентов. Наиболее распространенными процессами являются окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, аминолиз, ацидолиз и др.

Устойчивость полимера к тем или иным воздействиям определяется его химической природой.

Физическая деструкция полимеров.

Полимерные материалы на практике подвергаются деструктивным процессам в результате их переработки, эксплуатации, хранения, под воздействием одновременно механических, световых, тепловых и других факторов. При этом может происходить старение, падение износостойкости, разрушение. Процессы деструктивные могут проводиться специально для снижения молекулярной массы, соответственно вязкости растворов, для повышения растворимости, пластичности, для определения устойчивости и других свойств полимеров. В этом отношении деструкция имеет очень большое значение.

Механическая деструкция является одним из наиболее практически важных видов деструкции полимеров. При этой деструкции происходит разрыв макромолекулярных цепей под влиянием механических воздействий, которым подвергается полимер при переработке - дробление, измельчение, вальцевание, прессование, каландрование, шприцевание и различные деформации. Такая деструкция может протекать как в твердых полимерах, так в смесях, растворах. Разрыв макромолекулы может происходить при замораживании водных растворов полимеров, при течении вязких растворов по узким капиллярам, при действии ультразвука и т.п.

В процессе механической переработки возникают большие внутренние напряжения, которые приводят к разрыву цепи макромолекулы, к механохимической деструкции.

Склонность к разрыву химических связей в основной цепи макромолекулы связана с неравномерностью распределения напряжений по отдельным связям и с образованием «перенапряженных» участков цепей, где истинные нагрузки близки или больше предельной прочности химических связей на разрыв. Перенапряжения возникают вследствие различий в направлении и величине сил внутреннего трения, которые действуют на отдельные сегменты, на участки цепей, где «находятся» элементы надмолекулярной структуры полимера, или вблизи физической и химической сетки и др.

Разрыв связей при механической деструкции большинства полимеров происходит по свободнорадикальному механизму. Свободные радикалы обнаружены в продуктах механической деструкции многих природных и синтетических полимеров. Образовавшиеся свободные радикалы могут вступать в реакции замещения, присоединения, распада и гибели (рекомбинация, диспропорционирование). Радикалы, инициируя дальнейшие химические превращения, изменяют свойства полимера, способствуя появлению новых концевых групп в полимерах, изменяя концентрации разветвлений и сшивок и др. Процессы, происходящие при механической деструкции могут оказывать различный эффект. Механическая деструкция является нежелательным процессом при эксплуатации изделий, которые подвергаются истиранию, многократным деформациям и изгибам. Предотвращение последствий такой деструкции является одна из задач стабилизации полимерных материалов.

Термическая деструкция – разрыв макромолекулярных цепей под действием теплоты. Этот процесс не протекает изолированно, проходит совместно с другими видами деструкции. При повышенной температуре под действием тепловой энергии может происходить ослабление всех видов связей в полимерной молекуле, разрыв главной валентной связи. Большинство полимеров подвергается распаду

7

при температуре 200 – 300°C, кроме политетрафторэтилена и др. термостойких высокомолекулярных соединений.

Термическая деструкция полимеров протекает с участием свободных радикалов, есть данные о наличии ионных частиц. По-видимому, термическая деструкция имеет ионно-радикальный механизм реакции.

Крекинг – процесс является одним из видов термической деструкции. Характерная особенность термической деструкции состоит в том, что она протекает не только со снижением молекулярной массы и изменением структуры макромолекулы, но также с деполимеризацией.

Устойчивость полимера к химическому разложению при повышенных температурах определяет его термостойкость. Она оценивается по температуре, при которой начинается заметное разложение полимера, по продуктам разложения и по скорости процесса.

Наибольшей стойкостью к термическим воздействиям обладает углерод – углеродная связь, наличие атома водорода при них сильно понижает энергию C – C, а разветвленность макромолекулярной цепи уменьшает прочность этой связи. Поэтому разветвленные углеводородные макромолекулы менее термостойки, чем неразветвленные. Стереорегулярные полимеры более термостойки, чем атактические.

На термостойкость высокомолекулярных соединений оказывает влияние заместитель. Так, полиэтилен является более термостойким, чем пропилен, полиизобутилен. Наличие ароматических колец, гетероциклов в цепи повышает термостойкость.

Фотохимическая деструкция протекает под воздействием световой энергии различных источников. В результате поглощения энергии световых квантов происходит обрыв макромолекулярных цепочек и образуются свободные макро-радикалы, которые претерпевают различные вторичные превращения, как в других видах деструкции, приводя к де-

8

струкции полимерное соединение. Интенсивность обрыва зависит от характеристики источника излучения (чем больше частота колебаний), тем больше энергия кванта, поглощение которого вызывает обрыв цепей. Солнечный свет, кварцевые дуговые лампы имеют коротковолновые излучения с высокой энергией. Лампы накаливания характеризуются длинноволновыми излучениями (тепловое воздействие) с низким уровнем энергии.

Исходя из этого, солнечный свет будет оказывать более вредное разрушающее действие на полимеры, чем обычные источники электроосвещения.

Устойчивость полимера к фотохимической деструкции будет так же зависеть от химического строения полимера.

Радиационная деструкция - процессы, протекающие при действии на полимер α -, β -, частиц и γ -лучей. Энергия этих частиц значительно превышает энергию химических связей. При действии радиоактивного излучения разрываются любые связи, при этом образуются многочисленные низкомолекулярные радикалы, ионы, а так же макрорадикалы и макроионы, которые претерпевают дальнейшие химические реакции.

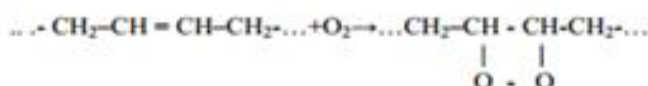
Ультразвуковая деструкция происходит при действии на высокомолекулярные соединения ультразвуковых колебаний. Распространение колебаний ультразвука в твердых полимерах или их растворах вызывает интенсивное разрушение молекулярных цепочек, деструкции макромолекулы. При этом возникающие активные частицы за счет последующих химических превращений приводят к глубоким изменениям полимера.

Помимо вышеуказанных видов деструкции под действием физических агентов полимерные материалы могут подвергаться воздействию электроразрядов, рентгеновских, электронных лучей и разнообразных ядерных излучений.

9

Химическая деструкция полимеров.

Окислительная деструкция происходит при действии различных окислителей – кислорода воздуха, озона, перекисных соединений, минеральных окислителей на карбо-, гетероцепные полимеры. Наиболее легко подвергаются окислению непредельные полимеры. Так, каучуки натуральные и синтетические из-за наличия двойной связи:



Неустойчивая циклическая перекись легко распадается с образованием бирадикалов, которые при дальнейшем химическом превращении, снова окисляясь, переходят в различные соединения с кислородосодержащими концевыми группами -COOH, -CHO, -C=O, или взаимодействуют с двойной связью и др.

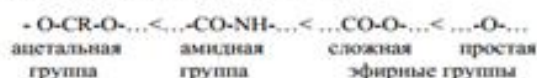
В зависимости от природы полимера окислительная деструкция приводит к образованию различных продуктов окисления, которые протекают по многочисленным схемам реакций. Карбоцепные насыщенные полимеры более устойчивы к окислению. Так, полиэтилен, полипропилен, полистирол и др. при комнатной температуре практически не окисляются кислородом воздуха. Наличие в цепи в качестве заместителей хлора, фтора повышают стойкость к окислению. Наибольшей стойкостью к окислителям обладает политетрафторэтилен, который называют «органической платиной».

Гетероцепные полимеры под действием окислителей также подвергаются деструкции. Особенно подвержены деструкции соединения, имеющие ацетильные связи, такие как полисахариды (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества и др.)

10

Деструкции под воздействием омыляющих веществ в основном подвергаются гетероцепные полимеры, такие как полиацетаты, сложные полиэфиры, полиамиды, а карбоцепные полимеры, имеющие в боковой цепи подобные функциональные группы. Сами карбоцепные полимеры весьма устойчивы к действию омыляющих веществ. Омыляющими веществами деструкции могут быть вода (гидролиз), спирты, фенолы (алкоголиз), карбоновые кислоты (ацидолиз), амины, аммиак (аминолиз, аммонолиз) и др.

Деструкция полимеров под действием гидролиза является наиболее распространенным самопроизвольным процессом, характерным для важнейших материалов, применяемых в пищевой, легкой промышленности, строительстве производстве и др. В продуктах пищевого сырья содержатся вещества, которые имеют функциональные группы: ацетальную, сложноефирную, амидную, простую эфирную и др. Относительная стойкость этих веществ к гидролизу различна и можно расположить их группы в ряд по возрастающей устойчивости к гидролизу:



Гидролиз значительно активизируется в присутствии кислот, щелочей, солей и др., а также под действием физических факторов. При гидролизе и других обменных реакциях гетероцепных полимеров происходит разрушение макромолекул, возникновение новых концевых групп, что ведет к изменению свойств полимерного материала. При таких деструктивных процессах могут образовываться из полимеров мономеры или продукты их разложения.

Деструкция полимеров может протекать под действием биологических факторов. Ферментативные процессы,

11

которые характерны для живых систем микроорганизмов, могут воздействовать на органические высокомолекулярные соединения. Действие ферментных систем на них отличаются специфичностью, которая зависит от состава и физической структуры полимеров. Многие полимеры, такие как поливинилацетат, нитроцеллюлоза, казеин и некоторые натуральные, синтетические каучуки, подвергаются действию микроорганизмов. Устойчивы к действию биологических факторов полиэтилен, полипропилен, полистирол, фторопласт и др. При ферментативных процессах в полимерах идут гидролитические, окислительно-восстановительные реакции с возникновением активных частиц — свободных радикалов, которые претерпевают химические изменения.

Деструктивные процессы протекают самопроизвольно под действием самых различных факторов. В тесной связи с подобными процессами находится явление *абляции* полимерных материалов. Суть абляции состоит в постепенном разрушении, при котором в основном происходит термоокислительная и термическая деструкция, и уносе вещества поверхностного слоя под термическим и абразивным действием горячего газового потока, содержащего взвешенные твердые частицы и обладающего агрессивными свойствами. В последнем факторе (уносе) по-видимому, происходит эрозия и механохимическая деструкция полимера. Абляция присутствует в тех случаях, когда полимерный материал работает в очень жестких условиях. Например, при запуске космических кораблей, ракет, когда температура выхлопных газов двигателя достигает $10-15 \cdot 10^3$ °C, и при движении их в плотных слоях атмосферы, когда поверхность корабля в результате трения о воздух накаляется до нескольких тысяч градусов. В подобных условиях любой материал просто испаряется, поэтому наружные части металлических конструкции покрываются термозащитной, представляющих собой наполненные полимерные материалы. Термозащитная способ-

12

ность обусловлена высокой теплоемкостью и низкой теплопроводностью полимера, поглощением и расходом тепловой энергии на пиролиз, а также образованием предохранительной газовой прослойки на его поверхности. Таким образом, полимер, имея большую теплоемкость и сам разрушаясь слой за слоем, защищает металлические стенки ракеты или корабля в определенный период времени.

Старение высокомолекулярных соединений и меры по их защите.

Старение – процесс самопроизвольного изменения свойств полимеров во времени. Старение высокомолекулярных соединений обычно происходит под влиянием различных одновременно действующих факторов при эксплуатации, переработке и хранении. Это приводит к потере полимером комплекса полезных свойств – прочности, эластичности, твердости и т.д. В действительности материал из полимера является сложной многокомпонентной системой, в которой главную часть составляет высокомолекулярное соединение и остальные – различные добавки и примеси (пластификаторы, наполнители, красители, стабилизаторы, ингибиторы, катализаторы и др.)

Полимер при его переработке, эксплуатации и хранении подвергается воздействию многочисленных факторов – тепла, света, проникающей радиации, кислорода, влаги, агрессивных химических соединений, механических нагрузок и др. Старение является в основном результатом химических процессов, обусловленных действием кислорода, озона, влаги при иницировании светом, теплом, другими реагентами, механической нагрузкой и др., а также за счет испарения из полимерной композиции летучих компонентов (пластификаторы, ингибиторы и других добавок) и релаксации отдельных цепей и участков ориентированных материалов. При старении протекают реакции деструкции и

13

сшивания макромолекул, и по мере их развития механизм процесса усложняется, и увеличивается многообразие активных частиц и промежуточных и конечных продуктов.

В зависимости от природы действующего агента и его характера на макромолекулу реакции старения подразделяют на окислительные, термические, термоокислительные радиационные, механохимические и др.

Разрушение многих материалов при эксплуатации в естественных атмосферных условиях, космосе, радиационном действии часто связано с радикальными реакциями. По новому механизму идут реакции деструкции в агрессивных средах (щелочи, кислоты, соли) и при наличии высокополярных групп в макромолекулах.

Для оценки и сопоставления устойчивости различных материалов к старению применяют чувствительный к незначительным структурным изменениям термомеханический метод, метод дифференциального анализа и термогравиметрии.

К одному ряду с процессами старения можно отнести явления утомления и усталости полимеров. Утомление может наступать в результате многократной деформации (динамическое утомление) или длительного нахождения полимера в напряженном состоянии (статическое утомление). Такое утомление может вызывать постепенное изменение свойств материала, которое определяется понятием усталостью. В начальном периоде эти изменения могут иметь обратимый характер, а также и необратимый, но постепенно накапливаясь, приводят к необратимым явлениям, что ведет к разрушению образца.

Утомление полимерного материала в основном связано с различными механохимическими процессами, инициируемыми присутствием кислорода, света и др., а также

ориентационными явлениями, уплотнением и разрыхлением структуры при переупаковке макромолекул.

14

Процессы старения могут быть замедлены путем введения в полимеры противостарителей, наполнителей, пластификаторов, пигментов и красителей, применение защитных пленок и пропиток и прочих методов (изменение режимов эксплуатации, специальные конструкции и др.)

Основным способом повышения стойкости полимеров к старению является введение специальных добавок, снижающих скорость протекания этих процессов – *антистарителей (ингибиторов)*. Если основным процессом старения является реакция окисления, то их называют антиоксидантами; при торможении автокаталитических процессов разложения – *стабилизаторами*, радиационных излучений – *антирады*, а при повышении усталостной прочности при механических – *противоударными* и др. Для защиты от действия света применяются *светостабилизаторы*. Полимерные материалы могут подвергаться биологической коррозии – действию микроорганизмов и плесневых грибов и для предохранения от них вводят в композицию биохимические стабилизаторы – металлоорганические соединения меди, цинка и др.

Механизм действия антистарителя зависит от природы полимера и характера основного процесса, изменяющего его свойства. Так, в большинстве случаев для защиты полимеров при термоокислительной деструкции применяют ингибиторы – ароматические амины, фенолы (инолы), продукты конденсации альдегидов и кетонов с ароматическими аминами и т.д.

При этом поданный водород ингибитора, легко отрываясь от него, взаимодействует с радикалом, возникшим при деструкции полимера, с образованием новых радикалов в молекуле ингибитора. Новый радикал (стабилизированный большим числом сопряженных ароматических колец) не способен отщеплять водород от макроцепи и реагирует с

ними, тем самым, не изменяя в целом структуру макромолекулы, сохраняет свойства полимера.

Для эффективной защиты антистарители должны растворяться в полимере не только при температуре переработки, но также и при температуре эксплуатации. Время действия стабилизаторов при эксплуатации полимерного материала при повышенных температурах можно продлить, связывая их ковалентно с макромолекулой при помощи полимераналогичных превращений и сополимеризации стабилизатора с мономерами. Такие полимерные или олигомерные стабилизаторы отличаются высокой эффективностью, нелетучестью, чем их низкомолекулярные аналоги. Кроме того, они характеризуются низкой токсичностью, неспособны к миграции к поверхности изделия и экстракции водой и другими растворителями, что дает возможность использования полимерных материалов для хранения продуктов питания, пищевой промышленности, а также в медицине.

Повышение стойкости различных пленкообразующих полимеров, входящих в состав тароупаковочных материалов, можно осуществить путем введения специальных веществ, а также применением защитных пленок и пропиток. Последний метод широко применяется в промышленности, суть которого сводится к тому, что поверхность нестойкого полимера покрывается тонкой пленкой более стойкого пленкообразователя, причем последняя может выполнять различные функции. Так, пленка стойкого к окислению вещества, нанесенная на поверхность резины, затрудняет доступ кислорода воздуха и тем самым замедляет окислительные процессы, а также может поглощать активную часть спектра света и тормозить светостарение. Пленка стойкая к механическим воздействиям (истиранию, многократным деформациям и др.) и нанесенная на поверхность менее прочного полимера, значительно повышает механическую стойкость последнего.

15

Для придания водостойкости картонов их волокна пропитывают гидрофобными низкомолекулярными веществами. Если защищаемый полимер имеет более рыхлую структуру (высокоразвитая волокнистая), то защитный слой наносится путем пропитки различными полимерными смолами (инертными в случае использования материала в пищевом производстве). Защитные покрытия приводят разными методами: распылением расплава или раствора, нанесением пленок на типовом оборудовании, введением в смесь и удалением из нее, пропиткой и др.

Для предотвращения горючести полимерных материалов или ее уменьшения к ним добавляют *антипирены*, которые в основном представляют собой галогеносодержащие органические вещества.

16

Лекция 7. Получение изделий из полимеров.

Пластмассами называют такие материалы, которые содержат в качестве основного компонента полимер, при переработке в изделия проявляют пластические свойства, а в обычных условиях представляют собой твердые или упругие вещества. Полимерами являются вещества, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев одинакового химического состава и строения и представляют собой длинные цепи.

1

- Благодаря цепному строению полимеры отличаются гибкостью и большой механической прочностью, пригодны к переработке в тонкие пленки и волокна. Из них получают самые разнообразные изделия — мелко- и крупногабаритные детали машин и механизмов, строительные конструкции, весьма прочные покрытия, устойчивые к действию агрессивных сред, а также высоких и низких температур, изоляционные материалы.

2

- Полимеры заменяют легированную сталь и различные металлы, стекло, а вспененные полимеры — пенопласты — используются вместо войлока и ваты в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов. Пластмассы стали самостоятельным классом материалов, без которых не мыслится развитие современной техники. От товаров массового спроса до деталей космических кораблей - таково в настоящее время назначение пластмасс. Постоянно растущие запросы народного хозяйства, порождаемые научно-технической революцией, требуют увеличения масштабов производства пластмасс и разработки новых синтетических материалов.

3

- Многие синтетические полимеры могут совмещаться с большим количеством (до 20% по массе.) дешевых и доступных природных веществ (например, песка) без утраты при этом полезных эксплуатационных свойств. Такие материалы получили название *норпластов (наполненные органические пластмассы)*. Применением норпластов в народном хозяйстве достигается существенная экономия полимеров.

4

- Влияние полимеров на свойства пластмасс, в которые они входят, очень велико. Поэтому в названии пластмасс обычно содержится наименование того полимера, на основе которого приготовлена данная пластмасса, например: поливинилхлоридная, фенолоформальдегидная, поликарбонатная и т. д. Кроме полимера, пластмассы содержат другие важные вещества, которые называют вспомогательными добавками - это *пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и красители, антистатик, наполнители* и др. Таким образом, пластмассы представляют собой сложные композиции различных веществ, главнейшими из которых являются полимеры.

5

- Полимеры в чистом виде, полученные с промышленных предприятий после их выделения и очистки, называются "*первичными*" полимерами или "*первичными*" смолами. За исключением некоторых полимеров, таких, как полистирол, полиэтилен, полипропилен, первичные полимеры обычно не пригодны для прямой переработки. Первичный поливинилхлорид, например, является материалом рогоподобной фактуры и не может быть сформован без предварительного смягчения путем добавления пластификатора.

6

- Для формования натурального каучука требуется введение в него вулканизирующего агента.
- Большинство полимеров защищают от термической, окислительной и фотодеструкции введением в них подходящих стабилизаторов. Добавление в полимер красителей и пигментов перед формованием позволяет получить изделия самых различных цветов. Для уменьшения трения и улучшения течения полимера внутри перерабатывающего оборудования в большинство полимеров добавляют смазочные материалы и вещества для улучшения технологических свойств. Наполнители же в полимер обычно добавляют для придания им специальных свойств и уменьшения стоимости конечного продукта.

7

- Процесс, включающий в себя введение таких ингредиентов, как пластификаторы, вулканизирующие агенты, отвердители, стабилизаторы, наполнители, красители, пламегасители и смазочные вещества, в первичный полимер, называют *“компаундированием”*, а смеси полимеров с этими добавками – *“компаундами”*.

8

- Первичные пластические полимеры, такие, как полистирол, полиэтилен, полиметилметакрилат и поливинилхлорид, обычно находятся в виде сыпучих мелких порошков. Ингредиенты в виде мелкого порошка или жидкости смешивают с порошкообразным первичным полимером с использованием планетарных миксеров, V-смесителей, мешалок с ленточной винтовой лопастью, Z-миксеров или опрокидывателей. Смешивание можно проводить или при комнатной, или при повышенной температуре, которая, однако, должна быть намного ниже температуры размягчения полимера. Жидкие форполимеры смешивают с использованием простых высокоскоростных мешалок.

9

- Первичные эластомерные полимеры, такие, как натуральный каучук, бутадиенстирольный каучук или нитрильный каучук, получают в виде крошки, спрессованной в толстые пластины, называемые "*кипами*". Они, как правило, смешаны с вулканизирующими агентами, катализаторами, наполнителями, антиоксидантами и смазочными материалами. Поскольку эластомеры не являются сыпучими порошками, как первичные пластические материалы, их нельзя смешивать с названными выше ингредиентами, используя методы, применяемые для первичных пластиков.

10

- Получение компаунда первичных эластомеров включает в себя вальцевание крошки в пластичные листы и последующее введение в полимер требуемых ингредиентов.
- Эластомеры в виде латекса или низкомолекулярных жидких смол могут быть смешаны простым перемешиванием с использованием высокоскоростных мешалок.
- В случае волокнообразующих полимеров компаундирование не проводят. Такие компоненты, как смазочные вещества, стабилизаторы и наполнители, обычно напрямую вводят в расплав или раствор полимера непосредственно перед прядением нити.

11

Технология переработки

- Тот факт, что полимерные материалы используют в самых различных формах, таких, как стержни, трубы, листы, пенопласты, покрытия, а также как прессованные изделия, подразумевает наличие разнообразных способов переработки полимерных компаундов в конечные продукты. Большинство полимерных изделий получено либо формованием, либо обработкой, либо отливкой жидких форполимеров в форме с последующим отверждением или сшиванием. Волокна получают в процессе прядения.

12

- Процесс формования можно сравнить, например, с лепкой какой-либо фигуры из глины, а процесс обработки — с вырезанием той же фигуры из куска мыла. В процессе формования компаунд в виде порошка, чешуек или гранул помещают в пресс-форму и подвергают воздействию температуры и давления, в результате чего образуется конечный продукт. В процессе обработки получают изделия в виде простых форм, таких, как листы, стержни или трубы, используя штамповку, склейку и сварку.

13

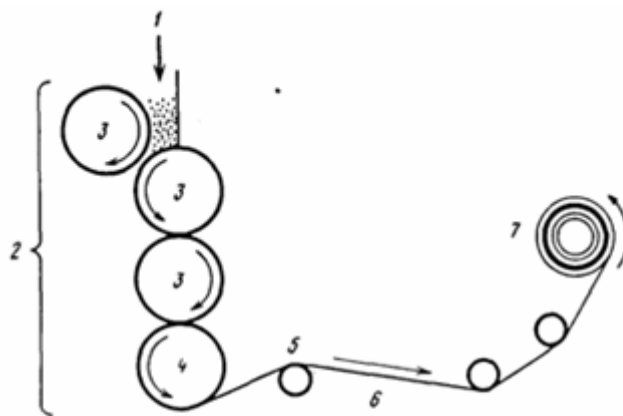
- Напомним, что полимерные материалы могут быть *термопластичными* или *термореактивными* (*термоотверждающимися*). После формования термопластичных материалов под действием температуры и давления перед освобождением из пресс-формы их следует охлаждать ниже температуры размягчения полимера, так как в противном случае они теряют форму. В случае термореактивных материалов такой необходимости нет, поскольку после однократного совместного воздействия температуры и давления изделие сохраняет приобретенную форму даже при его освобождении из пресс-формы при высокой температуре.

14

Каландрование

- Процесс каландрования обычно применяют для производства непрерывных пленок и листов. Основной частью аппарата (рис.1) для каландрования является комплект гладко отполированных металлических валков, вращающихся в противоположных направлениях, и устройство для точного регулирования зазора между ними. Зазор между валками определяет толщину каландрованного листа.

15



- Рис. 1. Схема аппарата для каландрования
1 — полимерный компаунд; 2 — каландровочные валки: горячие (3) и холодный (4); 5 — каландрованный лист; 6 — направляющие валки; 7 — сматывающее устройство.

16

- Полимерный компаунд подается на горячие валки, а лист, поступающий с этих валков, охлаждается при прохождении через холодные валки. На последнем этапе листы сматываются в рулоны. Однако если вместо листов требуется получить тонкие полимерные пленки, применяют серию валков с постепенно уменьшающимся зазором между ними. Обычно в листы каландруют такие полимеры, как поливинилхлорид, полиэтилен, каучук и сополимер бутадиена, стирола и акрилонитрила.

17

Литье

- Литье в форме. Это сравнительно недорогой процесс, который состоит в переработке жидкого форполимера в твердые изделия требуемой формы. Этим методом могут быть получены листы, трубы, стержни и т.п. изделия ограниченной длины. Схематически процесс литья в форме представлен на рис.2. В этом случае форполимер, смешанный в соответствующих пропорциях с отвердителем и другими ингредиентами, выливают в чашку Петри, которая и служит формой. Затем чашку Петри помещают на несколько часов в печь, нагретую до необходимой температуры, до полного завершения реакции отверждения. После охлаждения до комнатной температуры твердый продукт вынимают из формы. Твердое тело, отлитое таким образом, будет иметь форму внутреннего рельефа чашки Петри.

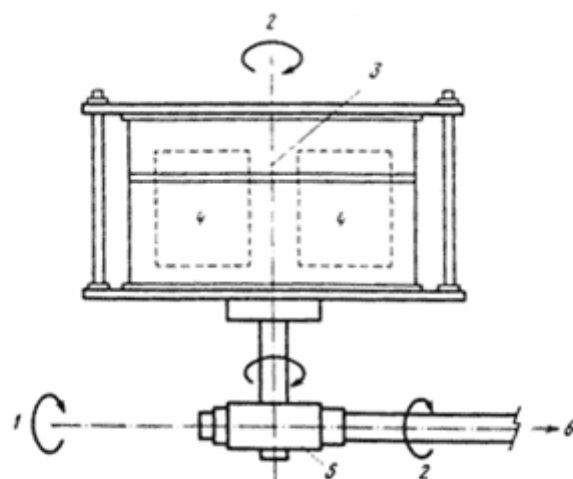
18



- Рис.2. Простейшее изображение процесса литья в форме
 а) — наполнение чашки Петри форполимером и отвердителем; б) - нагревание в печи; в) — извлечение из формы остывшего продукта. ¹⁹
- Если вместо чашки Петри использовать цилиндрическую стеклянную трубу, закрытую с одного конца, можно получить изделие в виде цилиндрического стержня. Кроме того, вместо форполимера и отвердителя в форме можно вылить смесь мономера, катализатора и других ингредиентов, нагретую до температуры полимеризации. Полимеризация в этом случае будет протекать внутри формы до образования твердого продукта. Для литья в форме подходят акрилы, эпоксиды, полиэфир, фенолы и уретаны.

- Компаунд термопластического материала в виде мелкого порошка помещают в полую форму. Используемый аппарат имеет специальное приспособление для одновременного вращения формы вокруг первичной и вторичной осей. Форму закрывают, нагревают и вращают. Это приводит к однородному распределению расплавленного пластика по всей внутренней поверхности полый формы. Затем вращающуюся форму охлаждают холодной водой. При охлаждении расплавленный пластический материал, однородно распределенный по внутренней поверхности формы, затвердевает. Теперь форму можно открывать и вынуть конечное изделие.

21



- Рис.3. В процессе ротационного литья полые формы, наполненные полимерным материалом, одновременно вращают вокруг первичной и вторичной осей
1 — первичная ось; 2 — вторичная ось; 3 — деталь разъемной формы; 4 — полости формы; 5 — кожух зубчатой передачи; 6 — к мотору

22

- Ротационным литьем производят изделия из поливинилхлорида, такие, как галоши, полые шары или головы для кукол. Отверждение поливинилхлорида осуществляется путем физического гелеобразования между поливинилхлоридом и жидким пластификатором при температурах 150 – 200 °С. Мелкие частицы поливинилхлорида однородно диспергированы в жидком пластификаторе вместе со стабилизаторами и красителями, образуя, таким образом, вещество со сравнительно низкой вязкостью. Этот пастообразный материал, называемый "пластизоль", загружают в форму и откачивают из нее воздух. Затем форму начинают вращать и нагревать до требуемой температуры, что приводит к гелеобразованию поливинилхлорида. Толщина стенок образующегося продукта определяется временем гелеобразования.

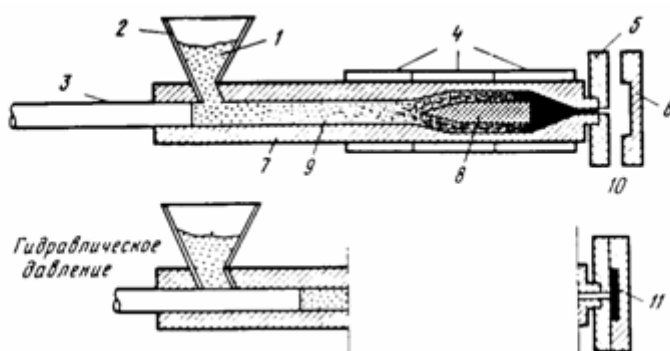
23

- Литье под давлением. Наиболее удобным процессом для производства изделий из термопластичных полимеров является процесс литья под давлением. Несмотря на то что стоимость оборудования в этом процессе достаточно высока, его несомненным достоинством является высокая производительность. В этом процессе дозированное количество расплавленного термопластичного полимера впрыскивается под давлением в сравнительно холодную пресс-форму, где и происходит его затвердевание в виде конечного продукта.

24

- Процесс состоит из подачи компаундированного пластического материала в виде гранул, таблеток или порошка из бункера через определенные промежутки времени в нагретый горизонтальный цилиндр, где и происходит его размягчение. Гидравлический поршень обеспечивает давление, необходимое для того, чтобы протолкнуть расплавленный материал по цилиндру в форму, расположенную на его конце. При движении полимерной массы вдоль горячей зоны цилиндра устройство, называемое "торпедой", способствует однородному распределению пластического материала по внутренним стенкам горячего цилиндра, обеспечивая таким образом равномерное распределение тепла по всему объему. Затем расплавленный пластический материал впрыскивают через литьевое отверстие в гнездо пресс-формы.

25



- Рис. 4. Схематическое изображение процесса литья под давлением
1 — компаундированный пластический материал; 2 — загрузочная воронка; 3 — поршень; 4 — электрический нагревательный элемент; 5 — стационарная часть формы; 6 — подвижная часть формы; 7 — основной цилиндр; 8 - торпеда; 9 - размягченный пластический материал; 10 — пресс-форма; 11 - изделие, сформованное методом литья под давлением

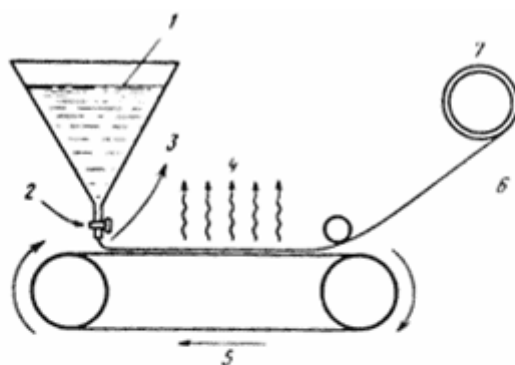
26

- При помощи специального механического устройства пресс-форма плотно закрывается, и в это время происходит впрыскивание расплавленного пластического материала под давлением 1500 кг/см^2 . Закрывающее механическое устройство должно быть сделано таким образом, чтобы выдерживать высокие рабочие давления. Равномерное течение расплавленного материала во внутренних областях пресс-формы обеспечивается ее предварительным нагревом до определенной температуры. Обычно эта температура несколько ниже температуры размягчения прессуемого пластического материала. После заполнения формы расплавленным полимером ее охлаждают циркулирующей холодной водой, а затем открывают для извлечения готового изделия. Весь этот цикл может быть повторен многократно как в ручном, так и в автоматическом режиме.

27

- Отливка пленок. Метод отливки используют также и для производства полимерных пленок. В этом случае раствор полимера соответствующей концентрации постепенно выливают на движущийся с постоянной скоростью металлический пояс (рис. 5), на поверхности которого и происходит образование непрерывного слоя полимерного раствора.
- При испарении растворителя в контролируемом режиме на поверхности металлического пояса происходит образование тонкой полимерной пленки. После этого пленка снимается простым отслаиванием. Этим способом получают большинство промышленных целлофановых листов и фотографических пленок.

28



- Рис. 5. Схема процесса отливки пленок
 1 — раствор полимера; 2 — распределительный клапан; 3 — раствор полимера растекается с образованием пленки; 4 — растворитель испаряется; 5 — бесконечный металлический пояс; 6 — непрерывная полимерная пленка; 7 — сматывающая катушка.

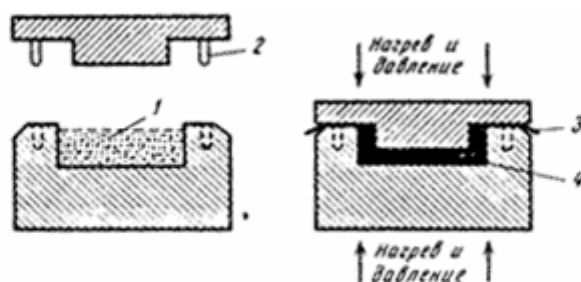
29

Прямое прессование

- Метод прямого прессования широко используется для производства изделий из термореактивных материалов. На рис. 6 представлена типичная пресс-форма, используемая для прямого прессования. Форма состоит из двух частей — верхней и нижней или из пуансона (позитивная форма) и матрицы (негативная форма). В нижней части пресс-формы имеется выемка, а в верхней — выступ. Зазор между выступом верхней части и выемкой нижней части в закрытой пресс-форме и определяет конечный вид прессуемого изделия.

30

- В процессе прямого прессования термореактивный материал подвергается однократному воздействию температуры и давления. Применение гидравлического пресса с нагреваемыми пластинами позволяет получить желаемый результат.



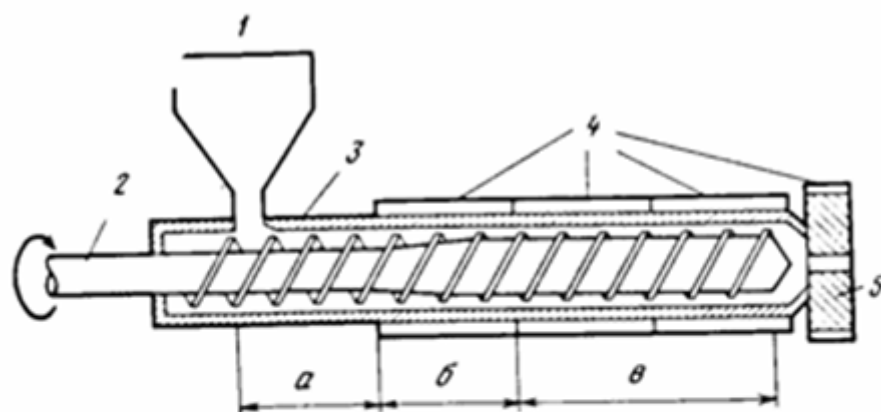
- Рис.6. Схематическое изображение пресс-формы, используемой в процессе прямого формования
1 — полость формы, наполненная термореактивным материалом; 2 — направляющие шипы; 3 — заусенец; 4 - сформованное изделие

31

Экструзия

- Экструзия является одним из самых дешевых методов производства широко распространенных пластических изделий, таких, как пленки, волокна, трубы, листы, стержни, шланги и ремни, причем профиль этих изделий задается формой выхлопного отверстия головки экструдера. Расплавленный пластик при определенных условиях выдавливают через выходное отверстие головки экструдера, что и придает желаемый профиль экструдату. Схема простейшей экструзионной машины показана на рис.7.

32



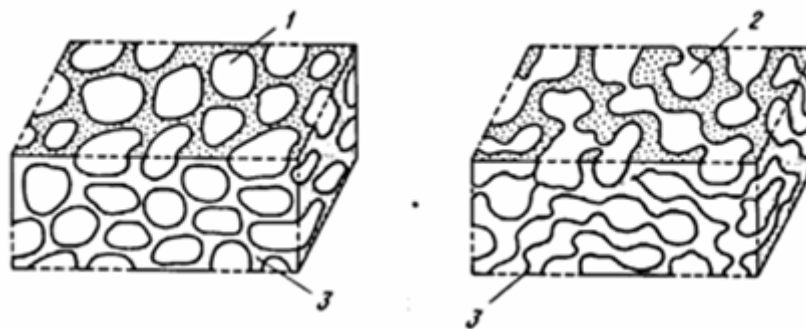
- Рис 8. Схематическое изображение простейшей экструзионной машины. 1 — загрузочная воронка; 2 — шнек; 3 — основной цилиндр; 4 — нагревательные элементы; 5 — выходное отверстие головки экструдера, а — зона загрузки; б — зона сжатия; в — зона гомогенизации.

- В этой машине порошок или гранулы компаундированного пластического материала загружают из бункера в цилиндр с электрическим обогревом для размягчения полимера. Спиралевидный вращающийся шнек обеспечивает движение горячей пластической массы по цилиндру. Поскольку при движении полимерной массы между вращающимся шнеком и цилиндром возникает трение, это приводит к выделению тепла и, следовательно, к повышению температуры перерабатываемого полимера. В процессе этого движения от бункера к выходному отверстию головки экструдера пластическая масса переходит три четко разделенные зоны: зону загрузки (а), зону сжатия (б) и зону гомогенизации (в)

Вспенивание

- Вспенивание является простым методом получения пено- и губкообразных материалов. Особые свойства этого класса материалов — амортизирующая способность, легкий вес, низкая теплопроводность — делают их весьма привлекательными для использования в различных целях. Обычными вспенивающимися полимерами являются полиуретаны, полистирол, полиэтилен, полипропилен, силиконы, эпоксиды, ПВХ и пр. Вспененная структура состоит из изолированных (закрытых) или взаимопроникающих (открытых) пустот. В первом случае, когда пустоты закрыты, они могут заключать в себе газы. Оба типа структур схематически представлены на рис. 9.

35



- Рис. 9. Схематическое изображение ячеистых структур открытого и закрытого типов, образующихся в процессе вспенивания

1- дискретные (закрытые) ячейки; 2 — взаимопроникающие (открытые) ячейки;
3 — стенки ячеек.

36

- Существует несколько методов для производства вспененных или ячеистых пластиков. Один из них заключается в том, что через расплавленный компаунд продувают воздух или азот до его полного вспенивания. Процесс вспенивания облегчается при добавлении поверхностно-активных агентов. По достижении требуемой степени вспенивания матрицу охлаждают до комнатной температуры. В этом случае термопластичный материал затвердевает во вспененном состоянии.

37

- Термореактивные жидкие форполимеры могут быть вспенены в холодном состоянии, а затем нагреты до полного их отверждения. Обычно вспенивание достигается добавлением в полимерную массу пено- или газообразователей. Такими агентами являются низкомолекулярные растворители или определенные химические соединения. Процесс кипения таких растворителей, как н-пентан и н-гексан, при температурах отверждения полимерных материалов сопровождается интенсивным процессом парообразования.

38

- Большое количество паров или газов, выделяемых пено- и газообразователями, приводит к вспениванию полимерной матрицы. Полимерную матрицу во вспененном состоянии охлаждают до температур ниже температуры размягчения полимера (в случае термопластичных материалов) или подвергают реакции отверждения или сшивания (в случае термореактивных материалов), в результате матрица приобретает жесткость, необходимую для сохранения вспененной структуры. Этот процесс называется процессом "стабилизации пены". Если матрицу не охлаждать ниже температуры размягчения или не сшивать, наполняющие ее газы покидают систему пор и пена коллапсирует.

39

- Пенопласты могут быть получены в гибкой, жесткой и полужесткой формах. Для того чтобы получить изделия из пенопласта напрямую, вспенивание следует проводить непосредственно внутри пресс-формы. Пенопластовые листы и стержни также могут быть использованы для производства различных изделий. В зависимости от природы полимера и степени вспенивания плотность пенопластов может составлять от 20 до 1000 кг/см³. Использование пенопластов весьма многообразно.

40

Армирование

- При армировании пластической матрицы высокопрочным волокном получают системы, называемые "*армированные волокном пластики*" (АВП). АВП обладают весьма ценными свойствами: их отличает высокое отношение прочности к весу, значительная коррозионная стойкость и простота изготовления. Методом армирования волокнами удастся получать широкий круг изделий. Например, конструкторов, создателей космических кораблей при создании искусственных спутников в АВП прежде всего привлекает поразительно высокое отношение прочности к весу. Красивый внешний вид, небольшой вес и коррозионная стойкость позволяют использовать АВП для обшивки морских судов. Кроме того, АВП используют даже в качестве материала для танков, в которых хранят кислоты.

41

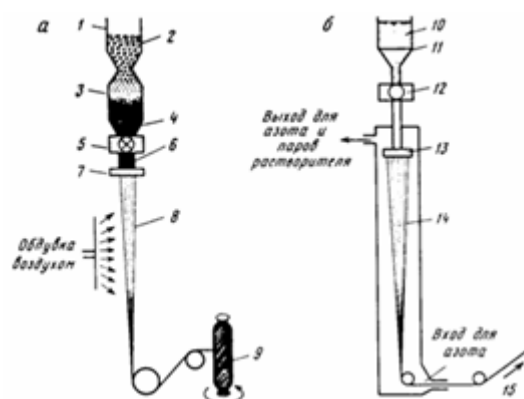
Прядение волокон

- Полимерные волокна получают в процессе, называемом прядением. Существуют три принципиально различных метода прядения: *прядение из расплава*, *сухое* и *мокрое прядение*. В процессе прядения из расплава полимер находится в расплавленном состоянии, а в других случаях - в виде растворов. Однако во всех этих случаях полимер, в расплавленном или растворенном состоянии, протекает через многоканальный мундштук, представляющий собой пластину с очень мелкими отверстиями для выхода волокон.

42

- **Прядение из расплава.** В своей простейшей форме процесс прядения из расплава может быть представлен следующим образом. Первоначально полимерные чешуйки расплавляют на нагретой решетке, превращая полимер в вязкую подвижную жидкость. Иногда в процессе нагревания происходит образование комков вследствие протекания процессов сшивания или термической деструкции. Эти комки могут быть легко удалены из горячего полимерного расплава пропусканием через систему блок-фильтров. Кроме того, для предотвращения окислительной деструкции расплав следует защищать от кислорода воздуха.

43



- Рис.10. Схематическое изображение процессов сухого прядения (а) и прядения из расплава (б)
 1 — загрузочная воронка; 2 — полимерные чешуйки; 3 — нагретая решетка; 4 — горячий полимер; 5 — дозирующий насос; 6 — расплав; 7 — многоканальный мундштук; 8 — свежеспряденное волокно; 9 — катушка; 10 — раствор полимера; 11 — фильтр; 12 — дозирующий насос; 13 — многоканальный мундштук; 14 — свежеспряденное волокно; 15 — на катушку.

- Для предотвращения окислительной деструкции расплав следует защищать от кислорода воздуха. Это достигается в основном созданием вокруг расплава полимера инертной атмосферы азота, CO_2 и водяного пара. Дозирующий насос подает расплав полимера с постоянной скоростью на многоканальный мундштук (*фильеру*). Расплав полимера проходит через систему мелких отверстий мундштука и выходит оттуда в виде непрерывных и очень тонких монопилей. При контакте с холодным воздухом происходит мгновенное затвердевание волокон, выходящих из фильер. Процессы охлаждения и отверждения могут быть в значительной мере ускорены при обдувке холодным воздухом. Выходящие из фильер твердые монопилей наматываются на катушки.

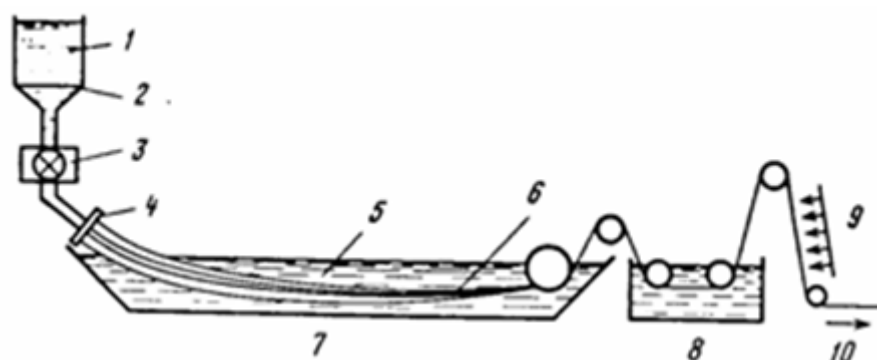
45

- **Сухое прядение.** Большое количество таких традиционных полимеров, как ПВХ или полиакрилонитрил, перерабатывают в волокна в крупных масштабах в процессе сухого прядения. Суть этого процесса показана на рис.10. Полимер растворяют в соответствующем растворителе с образованием высококонцентрированного раствора. Вязкость раствора регулируют увеличением температуры. Горячий вязкий раствор полимера продавливают через фильеры, получая, таким образом, тонкие непрерывные струйки. Волокно из этих струек образуется при простом испарении растворителя. Испарение растворителя может быть ускорено путем обдувания встречным потоком сухого азота. Волокна, образующиеся из раствора полимера, в конце концов наматывают на катушки.

46

- **Мокрое прядение.** При мокром прядении, как и при сухом, используют сильно концентрированные полимерные растворы, высокую вязкость которых удается понизить повышением температуры прядения. Детально процесс мокрого прядения показан на рис.11. В процессе мокрого прядения происходит переработка вязкого раствора полимера в тонкие стружки при пропускании через фильеры. Затем эти полимерные струйки попадают в коагуляционную ванну с осадителем, где и происходит высаживание полимера из раствора в виде тонких нитей, которые после промывки, сушки и пр. собирают на катушках.

47



- Рис.18. Схематическое изображение процесса мокрого прядения. 1 — раствор полимера; 2 — фильтр; 3 — дозирующий насос; 4 — многоканальный мундштук; 5 — осадитель; 6 — свежеспряденное волокно; 7 — ванна для коагуляции и осаждения; 8 — ванна для промывки; 9 — сушка; 10 — на катушку

48

Вторичная переработка разнообразных полимерных отходов определяется как промышленная переработка использованных пластмассовых изделий в полимерное сырье, подходящее для выпуска других изделий. Вторичную переработку не используют для того чтобы получить энергию.

Вторичная переработка пластмасс.

Количество полимерной продукции с каждым годом возрастает. Исходя из этого, множество современных компаний занимаются таким процессом, как вторичная переработка пластиковых бутылок, ящиков, пленок и т.п. в том числе для того, чтобы избежать загрязнения окружающей среды.

Вторичная переработка полимеров крайне важна, так как утилизация пластиковых отходов является общемировой проблемой. Благодаря прессу национальных законодательств разных стран мира, протестов против захоронения полимерных отходов, на свалках становится все меньше отходов полимерных материалов. Вторичная переработка пластика стала очень важной проблемой всего человечества, с которой нужно бороться уже сегодня.

Использование вторичного сырья в качестве новой ресурсной базы — одно из наиболее динамично развивающихся направлений переработки полимерных материалов в мире. Однако интерес к получению дешевых ресурсов, которыми являются вторичные полимеры, весьма ощутим, поэтому мировой опыт их вторичной переработки должен быть востребован.

49

В странах, где охране окружающей среды придают большое значение, объемы переработки вторичных полимеров постоянно увеличиваются. Законодательство обязывает юридических и частных лиц выбрасывать полимерные отходы (гибкую упаковку, бутылки, стаканчики и т. д.) в специальные контейнеры для их последующей утилизации. Сегодня на повестку дня становится не только задача утилизации отходов полимерных материалов, но и восстановления ресурсной базы. Однако возможность использования полимерных отходов для повторного производства ограничивается их нестабильными и худшими по сравнению с исходными полимерами механическими свойствами. Конечная продукция с их использованием часто не удовлетворяет эстетическим критериям. Для некоторых видов продукции использование вторичного сырья вообще запрещено действующими санитарными или сертификационными нормами.

50

Например, в ряде стран действует запрет на использование некоторых вторичных полимеров для производства пищевой упаковки. Сам процесс получения готовой продукции из вторичных пластиков связан с рядом трудностей. Повторное использование утилизируемых материалов требует особой перенастройки параметров технологического процесса в связи с тем, что вторичный материал изменяет свою вязкость, а также может содержать неполимерные включения. В некоторых случаях к готовой продукции предъявляются особые механические требования, которые просто невозможно соблюсти при использовании вторичных полимеров. Поэтому для использования вторичных полимеров необходимо достижение баланса между заданными свойствами конечного продукта и средними характеристиками вторичного материала. Основой для подобных разработок должна стать идея создания новых изделий из вторичных пластиков, а также частичной замены первичных материалов вторичными в традиционных изделиях. В последнее время процесс вытеснения первичных полимеров на производствах настолько интенсифицировался, что только в США производится более 1400 наименований изделий из вторичных пластмасс, которые раньше производились только с использованием первичного сырья.

51

Таким образом, продукты вторичной переработки пластмасс могут использоваться для производства изделий, ранее производимых из первичных материалов. Например, возможно производство пластиковых бутылок из отходов, т. е. переработка по замкнутому циклу. Также вторичные полимеры пригодны для изготовления объектов, свойства которых могут быть хуже, чем у аналогов, изготовленных с использованием первичного сырья. Последнее решение носит название «каскадной» переработки отходов. Она с успехом применяется, например, компанией FIAT auto, которая перерабатывает бамперы отслуживших свой срок автомобилей в патрубки и коврики для новых машин.

52

Лекция 8. Биополимеры

Биополимеры как структурная основа живых организмов. Роль биополимеров в обмене веществ и энергии в биологических системах. Участие в процессах регуляции и воспроизведения. Низкомолекулярные соединения и биополимеры. Роль нековалентных взаимодействий в функционировании биополимеров. Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.



Биополимеры (от греч. *bios* - жизнь и *polimerés* - состоящий из многих частей) — класс полимеров, встречающихся в природе в естественном виде, входящие в состав живых организмов: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, лигнин.

Биополимеры состоят из одинаковых (или схожих) звеньев — мономеров. Мономеры белков — аминокислоты, нуклеиновых кислот — нуклеотиды, в полисахаридах — моносахариды.

Выделяют два типа биополимеров — регулярные (некоторые полисахариды) и нерегулярные (белки, нуклеиновые кислоты, некоторые полисахариды).

Известны также смешанные Б. - гликопротеиды, липопротеиды, гликолипиды и др.

Б. - высокомолекулярные природные соединения, являющиеся структурной (входят в состав) основой всех живых организмов и играющие определяющую роль в процессах жизнедеятельности.

Биологические функции Б.

Нуклеиновые кислоты выполняют в клетке генетические функции. Последовательность мономерных звеньев (нуклеотидов) в дезоксирибонуклеиновой кислоте - ДНК (иногда в рибонуклеиновой кислоте - РНК) определяет (в форме **генетического кода**) последовательность мономерных звеньев (аминокислотных остатков) во всех синтезируемых белках и, т. о., строение организма и протекающие в нём биохимические процессы. При делении каждой клетки обе дочерние клетки получают полный набор генов благодаря предшествующему самоудвоению (**репликации**) молекул ДНК. Генетическая информация с ДНК переносится на РНК, синтезируемую на ДНК как на матрице (**транскрипция**). Эта т. н. информационная РНК (и-РНК) служит матрицей при синтезе белка, происходящем на особых органоидах клетки - рибосомах (**трансляция**) при участии транспортной РНК (т-РНК). Биологическая изменчивость, необходимая для эволюции, осуществляется на молекулярном уровне за счёт изменений в ДНК (см. **Мутация**).

Нуклеиновые кислоты – природные ВМС, макромолекулы которых состоят из нуклеотидов.

Нуклеиновые кислоты бывают двух типов:

	Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)	Рибонуклеиновые кислоты (РНК)
Различия в строении	Содержат остатки дезоксирибозы	Содержат остатки рибозы
	Содержат остатки азотистых оснований: А, Г, Ц, Т	Содержат остатки азотистых оснований: А, Г, Ц, У
	Как правило, представляют собой двухцепочечные молекулы	В большинстве случаев одноцепочечные молекулы
Роль в живых организмах	Хранят и передают генетическую информацию	Копируют генетическую информацию; переносят её к месту синтеза белка; участвуют в процессе синтеза белка

3

Белки выполняют в клетке ряд важнейших функций. Белки-ферменты осуществляют все химические реакции обмена веществ в клетке, проводя их в необходимой последовательности и с нужной скоростью. Белки мышц, жгутиков микробов, клеточных ворсинок и др. выполняют сократительную функцию, превращая химическую энергию в механическую работу и обеспечивая подвижность организма в целом или его частей. Белки - основной материал большинства клеточных структур (в т. ч. в специальных видах тканей) всех живых организмов, оболочек вирусов и фагов. Оболочки клеток являются липопротеидными мембранами, **рибосомы** построены из белка и РНК и т.д. Структурная функция белков тесно связана с регуляцией поступления различных веществ в субклеточные органеллы (активный транспорт ионов и др.) и с ферментативным катализом. Белки выполняют и регуляторные функции (**репрессоры**), "запрещая" или "разрешая" проявление того или иного гена. В высших организмах имеются белки - переносчики тех или иных веществ (например, гемоглобин - переносчик молекулярного кислорода) и иммунные белки, защищающие организм от чужеродных веществ, проникающих в организм (**иммунитет**).

4

Функции белков в организме

Белки выполняют в организме множество функций

Пластическая	Строительный материал клеток	Например, коллаген, мембранные белки
Транспортная	Переносят различные вещества	Например, гемоглобин (перенос кислорода и углекислого газа)
Защитная	Обезвреживают чужеродные вещества	Например, γ-глобулин, сыворотка крови
Энергетическая	Обеспечивают организм энергией	При расщеплении 1гр. белка освобождается 17,6 кДж энергии
Сократительная	Выполняют все виды движений, к которым способны клетки организма	Например, миозин (белок мышц)
Регуляторная	Регулируют обменные процессы	Гормоны, например, инсулин (обмен глюкозы)
Каталитическая	Ускоряют протекание химических реакций в организме	По своей химической природе все ферменты являются белками. Например, рибонуклеаза

5

Полисахариды выполняют структурную, резервную и некоторые другие функции.

Полисахариды

Полисахариды – высокомолекулярные углеводороды, образованные остатками моносахаридов (глюкозы, фруктозы) или их производных (аминосахаров). Образуют в биосфере основную массу органического вещества.

Из высших полисахаридов наибольшее значение имеют клетчатка (или целлюлоза), крахмал и гликоген (животный крахмал).

Целлюлоза содержится в стеблях растений, в древесине и коре деревьев. Хлопок содержит порядка 90% целлюлозы, хвойные породы деревьев – свыше 60%, лиственные – 40%. Целлюлоза также составляет структурную основу некоторых бактерий.

Крахмал выполняет роль резервного пищевого вещества в растениях. Плоды, клубни, семена могут содержать до 70% крахмала. Гликоген (запасаемый полисахарид животных) содержится главным образом в печени и мышцах.

Полисахариды присутствуют во всех живых организмах, выполняют функции защитных (слизь, камедь) и запасных (гликоген, крахмал) веществ. Обеспечивают сцепление клеток в тканях животных и растений. Участвуют в иммунных реакциях.

Природные полимеры образуются в клетках живых организмов в процессе биосинтеза.

С помощью фракционного осаждения, экстракции и других методов они могут быть выделены из животного и растительного сырья.

6

Таким образом, Б. обладают рядом уникальных свойств, не характерных для низкомолекулярных соединений. Назовём некоторые из важнейших свойств биополимеров и их функции:

- нуклеиновые кислоты способны кодировать, хранить и передавать генетическую информацию на молекулярном уровне, являясь материальным субстратом наследственности;
- другой класс биополимеров - мышечные белки, способные превращать химическую энергию в механическую работу; эта их сократительная функция лежит в основе мышечной деятельности белков;
- ферменты, глобулярные белки, обладают каталитической функцией, они с большей скоростью и избирательностью осуществляют в живой природе все химические реакции обмена, распада одних и синтеза других веществ.

Все перечисленные выше особенности свойств полимеров связаны с их цепным строением. Именно цепное строение молекул полимеров является их важнейшим свойством.

7

Роль нековалентных взаимодействий в функционировании биополимеров.

Нековал. взаимодействия бывают трех типов: взаимодействия между ионами, между диполями и специфические взаимодействия некоторых частиц, содержащих атомы водорода — так называемые водородные связи.

Важную роль играют эти взаимодействия в случае биополимеров. В частности, за счет нековалентных взаимодействий различные комплексы белков объединяются либо друг с другом, либо с нуклеиновыми кислотами при формировании рибосом, хроматина, вирусов, либо липидами при образовании липопротеидных мембран. Таким образом, нековалентные взаимодействия лежат в основе образования важнейших биологических структур, и роль их для биологии особенно велика.

8

Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.

Амфифильность (иначе *дифильность*) — свойство молекул веществ (как правило, органических), обладающих одновременно лиофильными (в частности, гидрофильными) и лиофобными (гидрофобными) свойствами.

Амфифильными свойствами обладают липиды, многие пептиды, белки, полимеры.

В частности, к амфифильным веществам относятся фосфолипиды, а также липопротейны. За счет амфифильных свойств фосфолипидов при взаимодействии с водой они формируют мицеллы, липосомы и липидные бислои. Белки обладают амфифильными свойствами, так как обычно в их состав входят аминокислоты с гидрофильными и с гидрофобными радикалами. Амфифильность белков влияет на образуемые ими третичные и четвертичные структуры молекул.

9

Основное свойство амфифильных молекул заключается в том, что гидрофобные группы стремятся увеличить число контактов друг с другом, а гидрофильные группы - с молекулами растворителя, что приводит к образованию сложных структур.

Структурообразование и самоорганизация в полимерных системах с амфифильными свойствами в последнее время вызывает все больший интерес. Во многом это связано с развитием экспериментальных методов исследования живой клетки, ее структуры и свойств. Было обнаружено, что клетки организма практически полностью состоят из амфифильных макромолекул и низкомолекулярных веществ. Различные надмолекулярные структуры в клетках, вторичная и третичная структуры белка образуются в основном за счет амфифильных взаимодействий, в том числе водородного связывания.

10

Лекция 8-1. Структура белков, уровни структурной организации белковых молекул

Первичная структура белка. Зависимость биологических свойств белков от первичной структуры. Вторичная и надвторичная структура белка.

Белки играют фундаментальную роль в формировании и поддержании структуры и функций живых организмов.

Белки принимают участие в построении клеток и тканей; осуществляют биологический катализ; регуляторные и сократительные процессы; защиту от внешних воздействий.

Каждый белок характеризуется специфической аминокислотной последовательностью и индивидуальной пространственной структурой (конформацией).

Белками являются полипептиды, которые способны образовывать и самостоятельно стабилизировать свою пространственную структуру. Эта способность приобретается благодаря наличию большого числа нековалентных взаимодействий и связана с числом аминокислотных остатков, образующих полипептидную цепочку. Как правило, белками называют полипептиды, содержащие более 50 аминокислотных остатков.

Вместе с тем, длина полипептидной цепи может достигать до нескольких тысяч остатков аминокислот; молекулярная масса белков колеблется от 6000 до 1 миллиона и более килодальтон.

1

При всем разнообразии функций, реализация функции белков всегда базируется на высоко специфическом — как у ключа с замком — взаимодействии белка с обрабатываемой им молекулой. Для специфического взаимодействия необходима достаточно "твердая" пространственная структура. Поэтому биологическая функция белков тесно связана с наличием определенной трехмерной структуры молекулы. Знание молекулярной трехмерной структуры белка необходимо для понимания **механизма** функционирования белковой молекулы.

Поэтому, прежде всего, следует обсудить структуру белковой молекулы, природу ее стабильности и способности к самоорганизации. Обычно при рассмотрении пространственной организации биополимеров (белков и нуклеиновых кислот) выделяют четыре уровня: **первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры**.

2

Свойства первичной структуры:

- 1) Последовательность аминокислот в первичной структуре белка является специфической видовой характеристикой данного белка.
- 2) Первичная структура белка является основой для формирования последующих структур белка за счёт взаимодействия радикалов аминокислотных остатков полипептидной цепи.

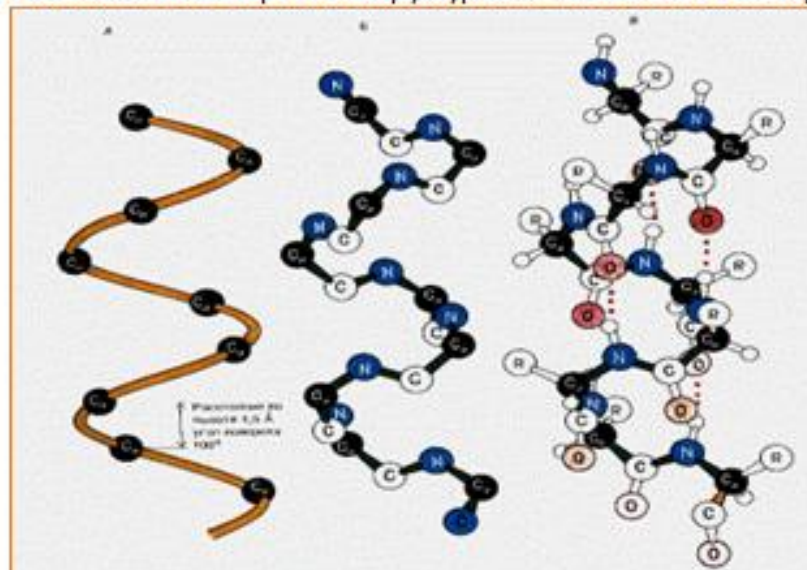
3

Часто в полипептидных цепях содержатся участки, последовательность аминокислотных остатков которых, образует локально упорядоченные трёхмерные структуры.

Совокупность таких упорядоченных структур называют вторичной структурой белков.

В результате совокупности действия таких факторов, как - плоское строение пептидной связи, возможность свободного вращения связей у α -углеродного атома, постоянство углов и межатомных расстояний формируются следующие типы вторичной структуры белков: α -спираль, β -структура и β -складка.

Одним из основных элементов вторичной структуры белков является α -спираль



10

Это — **правая спираль**, которую можно себе представить в виде **пептидной цепи, закрученной вокруг воображаемого цилиндра**.

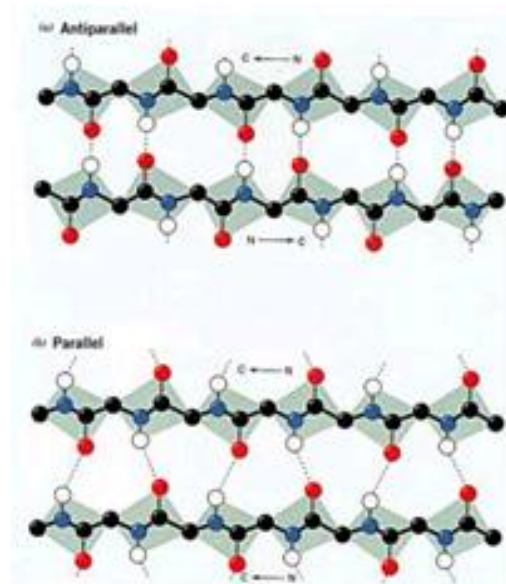
Характеристики α -спирали:

- содержит **3,6** аминокислотного остатка на виток с периодом повторяемости **5,4 нм**;
- полипептидный остов образует **плотные витки** вокруг длинной оси молекулы;
- **боковые радикалы** выступают **наружу**;
- спираль удерживается **водородными связями** между группами **N-H** одной пептидной связи и **кислородом** группы **C=O**, принадлежащей **другой пептидной связи**, расположенной через **четыре аминокислотных остатка** над первой в следующем витке спирали;
- в α -спирали **полностью** использована возможность образования **водородных связей (внутримолекулярные)**, поэтому она не способна образовывать водородные связи с другими элементами вторичной структуры.

Степень **спирализации** в белках колеблется от **5 до 80%**. Для некоторых белков, например, для цитохрома С, α -спираль лежит в основе пространственной структуры, другие, например, химотрипсин, не имеют α -спирализованных участков. (При графическом изображении спиральные участки изображаются цилиндром).

7

β -структура является вторым элементом вторичной структуры белков. β -складчатые структуры – графически изображаются стрелкой:



Вторичный уровень организации белковой молекулы: β -структура

8

Характеристика β -структуры:

- осто́в полипептидной цепи в β -структуре вытянут таким образом, что имеет уже не спиральную, а зигзагообразную, складчатую форму;
 - боковые группы аминокислотных остатков (R-группы) направлены перпендикулярно плоскости складчатого слоя и расположены выше и ниже него;
 - в отличие от α -спирали β -структура образована за счет межцепочечных водородных связей между соседними участками полипептидной цепи, так как внутрицепочечные контакты отсутствуют.
- Если эти участки направлены в одну сторону, то такая структура называется параллельной, если же в противоположную, то - антипараллельной.
- в отличие от α -спирали, насыщенной водородными связями, каждый участок полипептидной цепи в β -конформации открыт для образования дополнительных водородных связей.

9

Соотношение между различными типами вторичных структур в составе белков варьирует в широких пределах, причём доля неупорядоченных структур часто превалирует над регулярными – α -спиралью и β -структурой.

В области неупорядоченных структур достаточно протяжённые зоны представлены петлями и резкими изгибами.

Наиболее часто встречаются так называемые β -изгибы, когда полипептидная цепь резко меняет своё направление на 180° .

Этот изгиб по форме напоминает шпильку для волос и стабилизируется одной водородной связью.

В областях β -изгибов преобладают главным образом спиральнеобразующие (имеющие наименьший боковой радикал) аминокислоты – пролин и глицин.

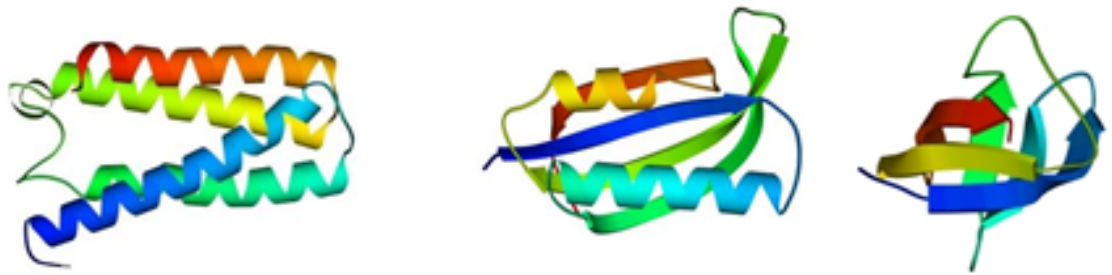
!!! Какую именно конформацию принимают участки полипептидной цепи (α -спираль, β -складку, β -изгиб или остаются неструктурированными), в значительной степени определяется первичной последовательностью полипептидной цепи.

10

Надвторичная, или супервторичная структура белков.

Надвторичные структуры представляют собой элементарные ансамбли вторичных структур, возникающие при свёртывании вторичной цепи.

Среди них различают (α , β -структуры) и более сложные сочетания структур $\beta\beta\beta$, $\beta\alpha\beta$ и др.



Надвторичная или супервторичная структура белковой молекулы

Лекция 9. Структура белков, уровни структурной организации белковых молекул

Образование третичной структуры белка, связи, участвующие в ее создании. Доменная организация белков, четвертичная структура белка. Формирование трехмерной структуры белка.

Третичная структура белков – это трёхмерная структура полипептидной цепи, которая определяется первичной и вторичной структурой и характеризуется наличием биологической активности.

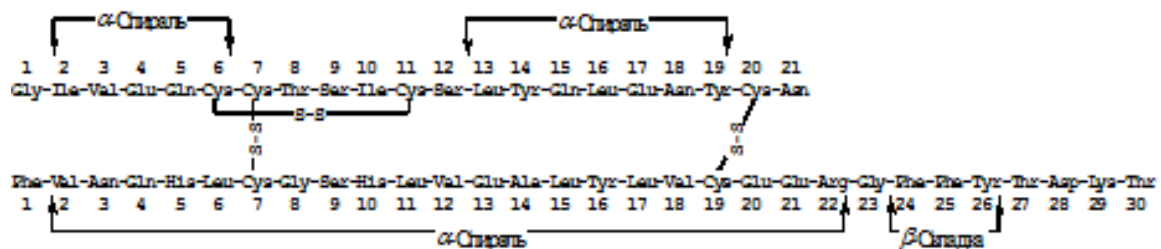
Это объясняется тем, что в результате взаимодействий аминокислотных остатков полипептидной цепи уменьшается свободное вращение связей полипептидного остова. Ограничение подвижности и тем самым формирование и поддержание третичной структуры возникает также за счёт вклада сил слабого взаимодействия:

- гидрофобных связей, возникающих при сближении в пространстве неполярных радикалов (фенилаланина, изолейцина и др.);
- водородных связей, в образовании которых участвуют радикалы-доноры протонов (тирозина, серина и других аминокислот) и радикалы-акцепторы протонов (глутаминовой, аспарагиновой кислот и др.)

1

Рассмотрим особенности строения белков на примере одного из самых простых белков — инсулина.

Гормон состоит из двух пептидных цепей - короткой (21 аминокислотный остаток) и длинной (30 аминокислотных остатков).



Первичная последовательность гормона инсулина. Показаны S-S-мостики и участки первичной последовательности, образующие вторичные структуры.

2

Третичная структура молекулы инсулина



На рисунке хорошо видно, что **три S–S-мостика** играют ключевую роль в организации третичной структуры:

- **один** из них **взаимно ориентирует** две α -спирали короткой последовательности;
- **два** других **скрепляют** короткую и длинную цепи;
- кроме того, **третичная последовательность** буквально пронизана **водородными связями**;
- третичная структура **инсулина** состоит в основном из α -спиралей.

Третичная структура белковой молекулы возникает самопроизвольно. *Движущей силой, свёртывающей полипептидную цепь белка в строгое трёхмерное образование, является взаимодействие аминокислотных радикалов с молекулами воды.*

При этом гидрофобные радикалы втягиваются внутрь белковой молекулы, образуя там «сухие зоны» («жирная капля»), а гидрофильные радикалы ориентируются в сторону растворителя – воды.

Четвертичная структура белков.

Под *четвертичной структурой* понимают способ укладки в пространстве отдельных полипептидных цепей, обладающих одинаковой (или разной) первичной, вторичной и третичной структурой, и формировании единого в структурном и функциональном отношении макромолекулярного образования.

Многие функциональные белки состоят из нескольких полипептидных цепей, соединенных слабыми нековалентными взаимодействиями. Каждая, отдельно взятая цепь полипептидная цепь, получившая название **протомера** (мономера) или **субъединицы**, чаще всего не обладает биологической активностью. Эту способность белок приобретает при определенном способе пространственного объединения входящих в его состав протомеров, т. е. возникает новое качество, не свойственное мономерному белку. Образовавшуюся молекулу принято называть **олигомером**, или **мультимером**.

3

В клетке достаточно часто встречаются белки, состоящие не из одной, а из нескольких структурных единиц (полипептидных цепей). Такие белки называются **олигомерными белками**.

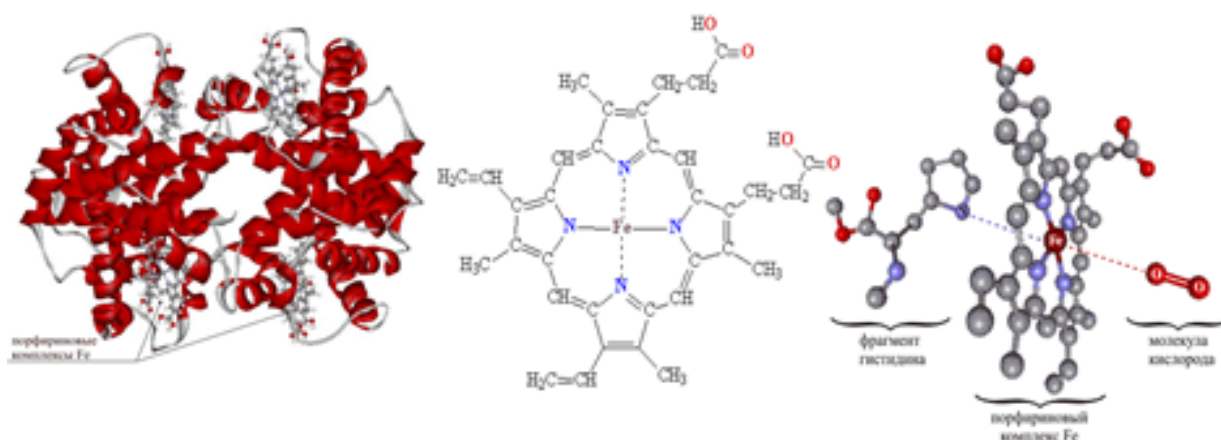
Олигомерный белок может содержать две, три, четыре или более субъединиц. Иногда встречаются олигомеры, состоящие из 12 субъединиц и имеющие молекулярную массу до 1 000 000 килодальтон.

Субъединицы могут быть одинаковыми или разными.

Взаимное расположение субъединиц, т.е. способ их совместной укладки и упаковки с образованием нативной конформации олигомерного белка и называют четвертичной структурой.

6

Наиболее изученным олигомерным белком является человеческий гемоглобин, который состоит из четырех субъединиц, двух α - (по 141 остатку в каждой) и двух β -субъединиц (по 146 остатков в каждой):

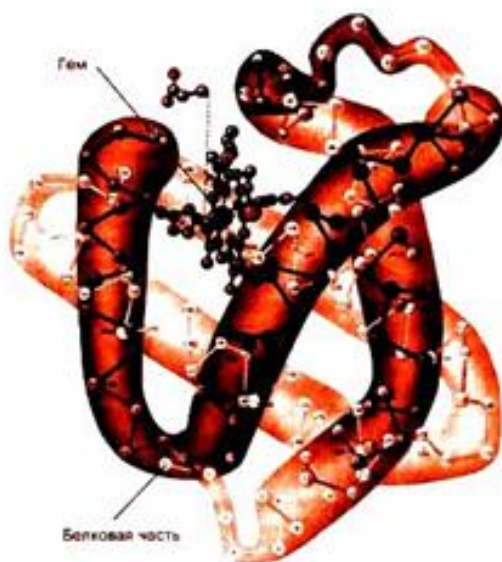


Строение гемоглобина (а); его субъединицы (б) и структура гема (в).

Субъединицы уложены приблизительно в виде тетраэдра, с каждой субъединицей связана одна молекула гема.

7

Третичная структура каждой субъединицы гемоглобина имеет много общего с третичной структурой миоглобина (рис. ниже):



Такое сходство связано с тем, что обе молекулы выполняют сходную функцию: связывание и транспорт кислорода.

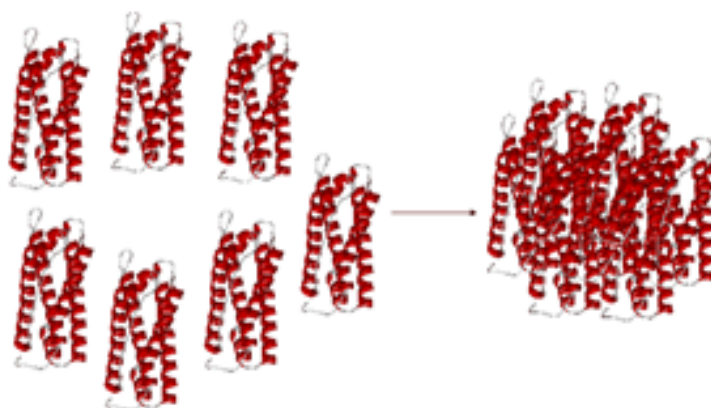
8

С каждой субъединицей связана одна молекула гема. Гем представляет собой плоскую структуру, состоящую из четырёх пиррольных колец, в центре координации которых находится атом железа. Атом Fe связан в порфирине с двумя атомами N химическими связями, и с двумя другими – координационными связями (обозначены пунктиром).

Основное «достоинство» гемоглобина состоит в том, что присоединение кислорода и последующее его отщепление при передаче различным тканям и органам проходит быстро.

Вторая функция гемоглобина – перенос выдыхаемого CO_2 , но в процессе временного связывания углекислоты участвует не атом железа, а $-\text{NH}_2$ группы белка.

9



Образование четвертичной структуры молекулы белка ферритина

Третичная структура каждой из субъединиц ферритина представляет собой структуру из 4-х параллельно уложенных цепей. При объединении субъединиц в единый ансамбль образуется четвертичная структура, в которую может входить до 24 молекул ферритина.

10

По структуре молекулы белки делятся на два класса: **фибриллярные** и **глобулярные** белки.

Структура биополимеров теснейшим образом связана с их биологической функцией. Для того чтобы выполнять «строительные» функции (волосы, покров, укрепление стенок клетки, цитоскелет клетки и т.п.), белок должен обладать вытянутой нитевидной структурой и не растворяться в воде. Такие белки называются **фибриллярными**.

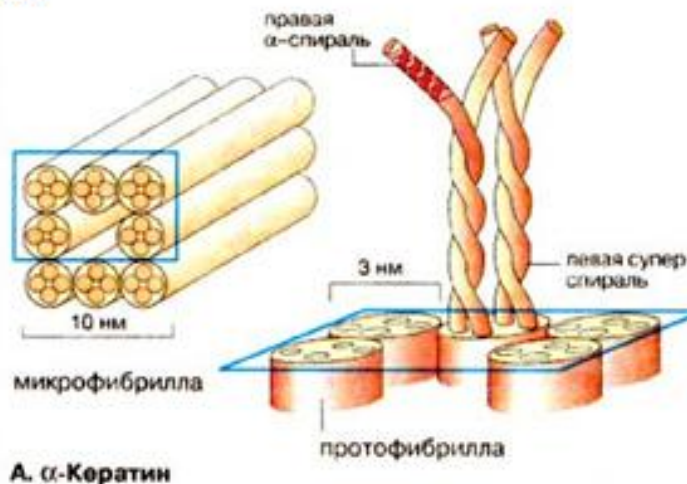
1) Существование вытянутой нитевидной структуры белка возможно только при условии высокой степени **структурированности** его молекулы, т.е. формировании вторичной структуры (**α -спиральной** или **β -складчатой**) практически на всём протяжении полипептидной цепи (более **80%**).

2) Кроме того, в первичной структуре должны преобладать **неполярные** и **незаряженные** аминокислоты. Высокая степень структурированности фибриллярных белков не позволяет им сворачиваться в компактные структуры (глобулы). Поэтому **гидрофобные** радикалы аминокислотных остатков экспонированы в воду, что обеспечивает нерастворимость фибриллярных белков в воде.

В большинстве структурных белков преобладает одна из вторичных белковых структур, что предопределяется их аминокислотным составом

11

Кератин. α -Кератин является структурным белком, построенным преимущественно в виде **α -спирали**.



Строение α -кератина

Волосы (шерсть), перья, иглы, когти и копыта животных состоят, главным образом, из кератина. В кератинах большая часть пептидной цепи свернута в **правую α -спираль**. Две пептидные цепи образуют единую **левую суперспираль**. Суперспирализованные димеры кератина объединяются в тетрамеры, которые агрегируют с образованием **протофибрилл** диаметром 3 нм. Наконец, восемь протофибрилл образуют **микрофибриллы** диаметром 10 нм.

12

Коллаген. В организме млекопитающих **коллаген** - преобладающий в количественном отношении белок: он составляет 25% общего белка:



Коллаген присутствует в различных формах, прежде всего в **соединительной ткани**. Молекула коллагена построена из трёх полипептидных цепей. Каждая полипептидная цепь содержит около 1000 аминокислотных остатков, причём глицина - 35%, пролин и оксипролин - 21%, аланина - 11%. Полипептидные цепи коллагена построены из чередующихся блоков аминокислот **-гли-х-про-** или **-гли-х-оксипро-** (х - **аланин** или другие аминокислоты). Как пролин, так и оксипролин **препятствуют** образованию α -спиралей и β -складок. Каждая полипептидная цепь имеет конформацию плотной (3 аминокислотных остатка на виток) левозакрученной спирали (спирализация 1-го порядка). В молекуле коллагена эти три спирали перевиты друг с другом, в результате чего образуется **тройная суперспираль коллагена** (спирализация 2-го порядка), которая принципиально отличается от α -спирали. Это очень слабо закрученная (один оборот на 1000 Å) правая спираль. Между спиралями 1-го порядка за счёт функциональных групп боковых радикалов аминокислотных остатков образуются **водородные связи**. Такое строение обеспечивает прочность коллагеновых волокон.

13

Структура глобулярных белков

Кроме структурных функций белки выполняют ещё ряд разнообразных функций. Среди них одна из главных - **катализ химических реакций**, протекающих в клетке.

1) Для осуществления **каталитической** (ферментативной) функции белок должен связываться с трехмерным **субстратом**, т.е. место связывания в молекуле белка, называемое **активным центром**, должно быть **трехмерным**. Это возможно только при условии, что сам белок имеет трехмерную третичную (**глобулярную**) структуру.

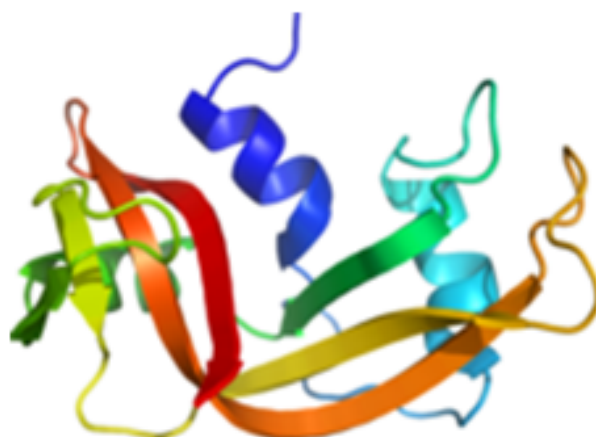
Таким образом, соответствие структуры и функции, предопределяет наличие у функциональных белков глобулярной структуры.

2) Кроме того, глобулярная структура обеспечивает **растворимость** белков в воде, так как большинство реакций протекает в цитоплазме клетки. Действительно, гидрофобные радикалы аминокислотных остатков могут быть спрятаны внутрь глобулы, а в воду экспонированы гидрофильные остатки.

3) Для обеспечения компактной трехмерной структуры белок должен обладать элементами вторичной структуры **небольшой протяженности**, соединенных **неструктурированными** участками полипептидной цепи. Эти участки позволяют белку сворачиваться в компактную **глобулу**.

14

Рассмотрим особенности строения глобулярных белков на примере белка, обладающего ферментативной активностью - *рибонуклеазы А*:



Третичная структура рибонуклеазы А

Структура рибонуклеазы А (одна цепь, 128 аминокислотных остатков) построена преимущественно из β -слоев. Тем не менее, основные принципы организации остаются прежними: **S-S-мостики** (4 мостика) в совокупности с большим числом водородных связей (72 связи) служат каркасом молекулы и скрепляют структуру в плотную глобулу.

15

Лекция 10. Олиго- и полисахариды

Природные углеводы и их производные. Олигосахариды, структура и свойства. Полисахариды, структура, классификация, свойства. Биологическая роль полисахаридов, резервные и структурные полисахариды. Гомо- и гетерополисахариды. Мукополисахариды.

Углеводы широко распространены в природе и выполняют в живых организмах различные важные **функции**:

- являются **источниками углерода**, который необходим для синтеза белков, нуклеиновых кислот, липидов и других соединений;
- выполняют **энергетическую функцию**, обеспечивая до 70% потребности организма в энергии;
- выполняют **резервную функцию** – **крахмал** и **гликоген** представляют собой форму хранения **глюкозы**;
- **структурную функцию** – **целлюлоза** принимает участие в формировании клеточной стенки растений.

Углеводы делятся на:

- **моносахариды**, или **простые сахара**;
- **олигосахариды**, содержащие в молекуле от 2 до 10 моносахаридных остатков;
- **полисахариды**, которые представляют собой **полимеры моносахаридов**.

1

Моносахариды.

Первые выделенные из природных источников **сахара** (так же, как и большинство известных в настоящее время) имели химическую формулу $C_n(H_2O)_n$.

Именно поэтому они получили название **углеводы**. В дальнейшем были получены:

- сахара, с другим соотношением **углерода** и **кислорода**;
- сахара, содержащие **другие атомы (азот, серу)**.

Классификация моносахаридов

Существует несколько видов классификации моносахаридов:

1) По числу **углеродных атомов**, входящих в состав молекулы **моносахариды** делятся на **триозы, тетрозы, пентозы, гексозы** и т. д. В природе наиболее широко распространены **пентозы** и **гексозы**.

2) В молекулах моносахаридов одновременно содержится несколько **функциональных групп**: карбонильная группа (**альдегидная** или **кетонная**) и несколько **гидроксильных групп**.

В зависимости от **вида карбонильной группы** моносахариды подразделяются на:

- **альдозы** - в моносахариде содержится **альдегидная** группа, которая локализуется у **первого углеродного атома**;
- **кетозы** - содержится **кетогруппа**, которая у природных кетоз локализуется у **второго углеродного атома**.

Например, **глюкоза** – это **альдоза**, а **фруктоза** – это **кетоза**.

2

Олигосахариды.

Олигосахариды представляют собой короткие полимеры, состоящие из моносахаридных единиц, соединённых между собой ковалентной O-гликозидной связью.

Олигосахариды классифицируют:

1) в зависимости от числа моносахаридных фрагментов, входящих в состав олигосахаридов: дисахариды, трисахариды, тетрасахариды и т.д.

2) по составу моносахаридных остатков:

- гомоолигосахариды - состоят из остатков одного вида моносахарида;

- гетероолигосахариды - состоят из остатков разных моносахаридов.

3) в зависимости от порядка соединения мономеров: линейные и разветвлённые.

Из олигосахаридов в природе наиболее широко распространены дисахариды.

В противоположность олигопептидам и олигонуклеотидам олигосахариды довольно часто представляют собой разветвленные структуры.

У большинства олигосахаридов мономерные остатки связаны O- гликозидной связью.

Гликозидная связь - это сложноэфирная связь, которая всегда образуется между первым асимметричным атомом углерода одного моносахаридного остатка и атомом кислорода одной из гидроксильных групп другого моносахаридного остатка.

3

Состав и структура дисахаридов.

В данном разделе мы рассмотрим лишь дисахариды, так как из всех олигосахаридов они имеют наибольшее биологическое значение.

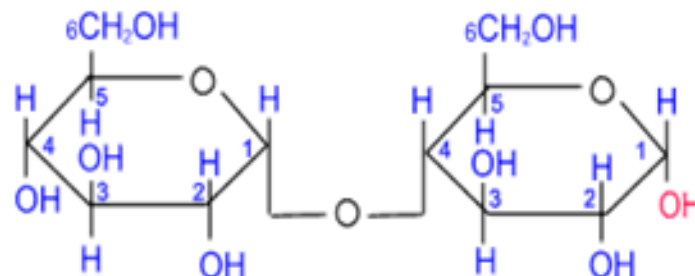
В природе наиболее распространены такие дисахариды как мальтоза, сахароза и лактоза.

Мальтоза.

Мальтоза или солодовый сахар - природный дисахарид, который является промежуточным продуктом расщепления крахмала и гликогена.

В свободном виде в пищевых продуктах встречается в меде, солоде, пиве, патоке, проросших зернах.

Мальтоза состоит из двух остатков D-глюкозы, связанных между собой O-гликозидной связью, и имеет следующую структурную формулу:



4

Мальтоза это гомоолигосахарид, так как состоит из остатков α -D-глюкозы.

O-гликозидная связь образуется между α -C₁-углеродным атом одного остатка глюкозы и атомом кислорода гидроксильной группы, находящейся у C₄-углеродного атома другого остатка глюкозы.

Обозначается как $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидная связь.

В организме мальтоза гидролизруется ферментами амилазами до моносахаридов, которые и проникают через стенки кишечника. Затем они превращаются в фосфаты и уже в таком виде поступают в кровь.

Полисахариды.

В природе большинство углеводов представляют собой полимеры с высокой молекулярной массой.

Полисахариды – биополимеры, молекулы которых состоят из остатков моносахаридов, связанных гликозидными связями.

Классификация полисахаридов.

Классификацию полисахаридов проводят:

- 1) по функциям, которые полисахариды выполняют в организме: различают структурные и резервные полисахариды;
- 2) по составу мономерных звеньев: различают гомополисахариды и гетерополисахариды.

3

Гомополисахариды характеризуются наличием в составе молекулы только одного вида моносахарида в качестве мономерного звена, хотя типы связей гликозидной связи между звеньями при этом могут быть различными.

Гетерополисахариды характеризуются наличием двух или более типов мономерных звеньев.

3) В отличие от других классов биополимеров полисахариды могут существовать как в виде линейных, так и разветвлённых структур.

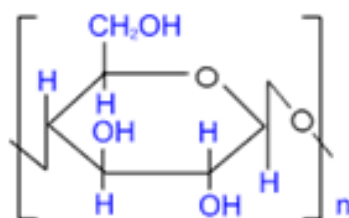
4) Молекулярные массы полисахаридов лежат в пределах от нескольких тыс. до нескольких млн. дальтон и могут быть определены лишь приблизительно.

Структурные полисахариды:

Целлюлоза – наиболее распространённый в природе растительный структурный полисахарид. Она обладает большой механической прочностью и исполняет роль опорного материала растений.

Древесина содержит 50-70 % целлюлозы, хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу.

Структурной единицей целлюлозы является β -D-глюкоза, звенья которой связаны $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями:



6

Целлюлоза состоит из нитевидных молекул, которые водородными связями гидроксильных групп внутри цепи, а также между соседними цепями собраны в пучки. Именно такая **упаковка** цепей обеспечивает высокую механическую **прочность**, **волокнистость**, **нерастворимость** в воде и **химическую инертность**, что делает целлюлозу идеальным материалом для построения клеточных стенок. В организме позвоночных нет **фермента**, способного гидролизовать $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидные связи. Следовательно, D-глюкозные остатки целлюлозы **не могут служить пищей** для большинства высших организмов.

7

Резервные полисахариды:

Основным **резервным** полисахаридом в клетках растений является **крахмал**. Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в виде "резервного" углевода в **корнях, клубнях и семенах**.

Например, зерна **риса, пшеницы, ржи** и других злаков содержат **60-80 % крахмала**, клубни картофеля – **15-20 %**.

Родственную роль в животном мире выполняет полисахарид **гликоген**, "запасющийся", в основном, в **печени**.

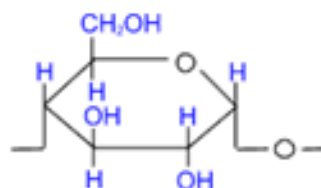
Крахмал – это белый порошок, состоящий из мелких зерен, не растворимый в холодной воде. При обработке крахмала теплой водой удастся выделить **две фракции**:

- фракцию, **растворимую** в теплой воде и состоящую из полисахарида **амилозы**;
- фракцию, лишь **набухающую** в теплой воде с образованием клейстера и состоящую из полисахарида **амилопектина**.

Крахмал представляет собой **смесь двух полисахаридов**, построенных из α -D-глюкозных звеньев:

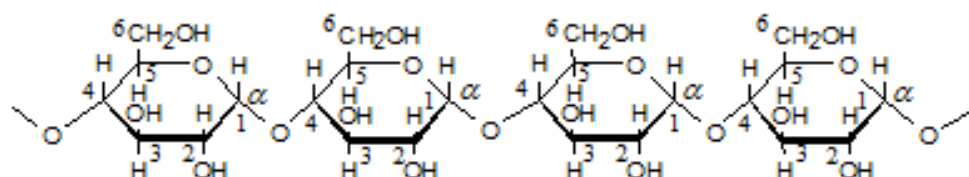
- **амилозы** (10-20%)
- **амилопектина** (80-90%).

Структура молекулы **амилозы** представляет собой линейную цепь, состоящую из остатков α -D-глюкозы, связанных $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями:



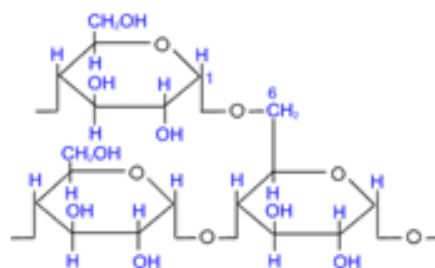
8

Молекулярная масса α -D-амилозы колеблется от нескольких тысяч до полумиллиона.



Молекула амилопектина построена аналогичным образом, однако имеет в цепи разветвления, что обуславливает возникновение пространственной структуры.

В точках разветвления остатки моносахаридов связаны $\alpha(1\rightarrow6)$ -гликозидными связями.



Между точками разветвления располагаются обычно 20-25 глюкозных остатков.

Крахмал является ценным пищевым продуктом. Для облегчения его усвоения продукты, содержащие крахмал, подвергают термообработке, т.е. картофель и крупы варят, хлеб пекут.

Гликопротеины и протеоглики.

Кроме гомогенных полисахаридов в живых организмах широко распространены комплексы полисахаридов с белками и липидами.

Гликоконъюгаты или сложные углеводы – это биополимеры, молекулы которых содержат полисахариды, ковалентно связанные с белками или полипептидами.

При этом образуется два класса соединений:

- протеоглики, или пептидоглики, в которых полисахариды ковалентно связаны O- или N-гликозидной связью с олигопептидами и белками;
- гликопротеины, в которых белки ковалентно связаны O- или N-гликозидной связью с олигосахаридами.

Протеоглики, как правило, выполняют «строительную» функцию, образуя оболочку вокруг клетки и защищая нежную клеточную мембрану от механических повреждений.

Гликопротеины это сложные белки, в молекуле которых белковая часть связана O- или N-гликозидной связью с короткими (3–8 остатков) линейными или разветвленными олигосахаридами.

Содержание углеводного компонента в гликопротеинах варьирует в широких пределах от 1 до 30% массы всей молекулы. Более того, на одну белковую цепь может приходиться по несколько линейных или разветвленных цепей.

Гликопротеинами являются многие структурные белки, ферменты и рецепторы.

Мукополисахариды получили свое название потому, что ряд веществ этого класса имеют слизистую консистенцию (от лат. *mucus* – слизь). Для мукополисахаридов характерно наличие их в молекулах значительного количества остатков **аминосахаров** и **уроновых кислот**.

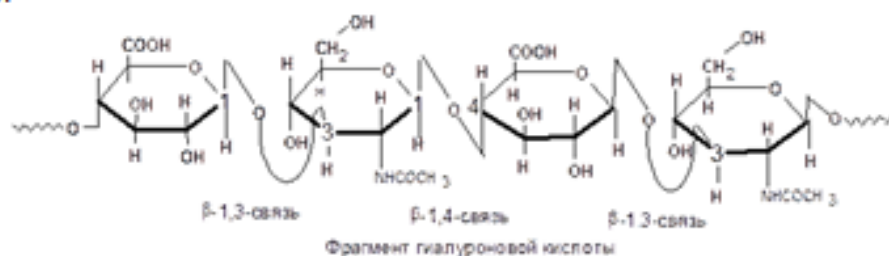
Это полисахариды соединительной ткани.

Мукополисахариды обычно связаны с белками. Важнейшими представителями этой группы полисахаридов являются:

- гиалуроновая кислота,
- хондроитин-серные кислоты
- гепарин.

11

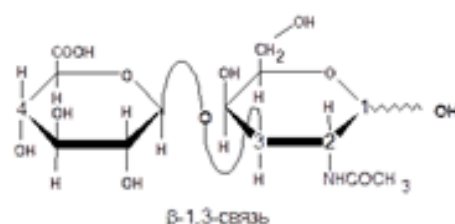
Гиалуроновая кислота построена из дисахаридных остатков, соединенных β -1,4-гликозидными связями. Дисахаридный фрагмент состоит из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных β -1,3-гликозидной связью:



Гиалуроновая кислота имеет высокую молекулярную массу порядка 10^6 , растворы ее обладают высокой вязкостью. Высокая вязкость гиалуроновой кислоты отчасти вызвана ее полианионным характером при физиологических значениях pH, которые способствуют гидратированию цепей и образованию между ними водородных связей. Вследствие высокой вязкости она понижает проницаемость тканевых оболочек и препятствует проникновению в ткани болезнетворных микроорганизмов. Особенно высоко ее содержание в коже, стекловидном теле глаза, сухожилиях. Гиалуроновой кислоте присущи не только структурные функции. Пронизывая ткани в качестве межклеточного вещества гиалуроновая кислота регулирует поступление в клетки тех соединений, которые или нужны для жизнедеятельности клетки или являются ее продуктом.

12

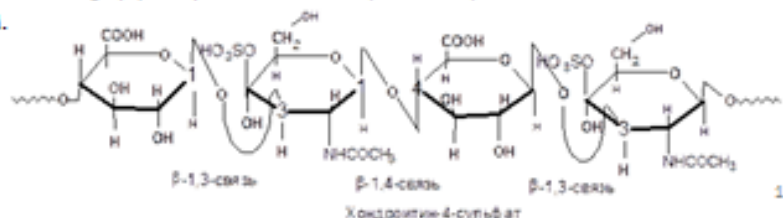
Хондроитинсульфат – неперенная составляющая часть хряща, костной ткани, сухожилий, сердечных клапанов. Хондроитинсульфат прочно связан с белком коллагеном. Хондроитинсульфаты состоят из дисахаридных остатков N-ацетилированного хондрозина, соединенных β -1,4-гликозидными связями. В состав хондрозина входят D-глюкуроновая кислота и D-галактозамин, связанные между собой β -1,3-гликозидной связью.



N-ацетилхондрозин

Как свидетельствует само название, эти полисахариды являются эфирами серной кислоты (сульфатами). Сульфатная группа образует эфирную связь с гидроксильной группой N-ацетил-D-галактозамина, находящейся либо в 4-м, либо в 6-м положении. Соответственно различают хондроитин-4-сульфат и хондроитин-6-сульфат.

Наличие дополнительных SO_2 -группировок сообщает еще больший полианионный характер хондроитинам.

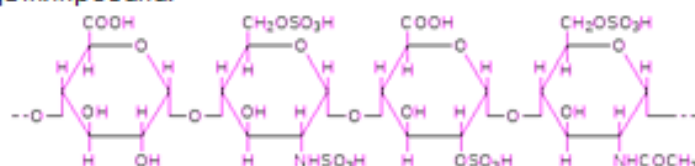


13

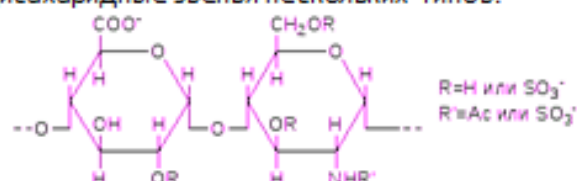
Гепарин – гетерополисахарид, широко распространенный в тканях животного организма и особенно в значительных количествах содержащийся в печени, сердце, мышцах и легких. Ничтожные количества гепарина задерживают свертывание крови, т.е. он является сильным природным антикоагулянтом. Благодаря этому гепарин получил практическое применение в медицине.

Гепарин состоит из повторяющихся дисахаридных единиц, в состав которых входят остатки D-глюкозамина и двух урановых кислот – D-глюкуроновой и L-идуроновой (преобладает). Внутри дисахаридного фрагмента осуществляется α -1,4-связь, если фрагмент оканчивается L-идуроновой кислотой, и β -1,4-связь, если D-глюкуроновой кислотой.

Аминогруппа у большинства глюкозаминных остатков сульфатирована, а у некоторых из них – ацетилирована.

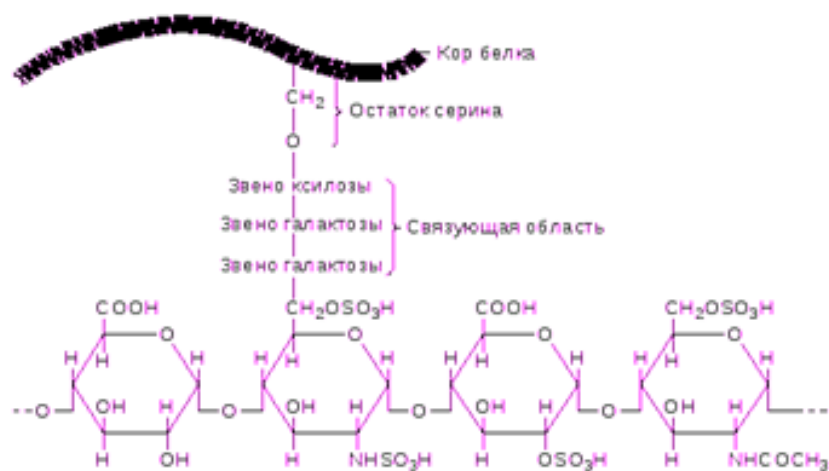


Таким образом, гепарин – типичный сополимер, содержащий в составе одной макромолекулы дисахаридные звенья нескольких типов:



14

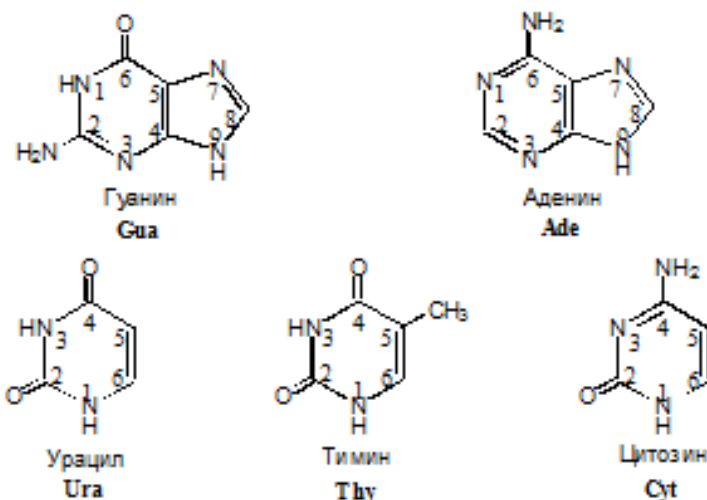
В молекуле **нативного** гепарина протяженные полисахаридные цепи присоединены к белковой молекуле, которая называется **кором**. Структура кора определяется местоположением и функциями углевод-белкового комплекса в живом организме. Связь белковой и углеводной компоненты осуществляется посредством трисахаридного мостика ксилоза – галактоза – галактоза. Белковая часть протеогликана составляет ~5 %, углеводная – ~95 %.



Лекция 11. Полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты

Полинуклеотиды и нуклеиновые кислоты. Классификация и номенклатура. Роль нуклеиновых кислот в живом организме. Первичная структура нуклеиновых кислот. Вторичная структура нуклеиновых кислот, двойная спираль ДНК. Комплементарные и межплоскостные взаимодействия нуклеиновых оснований. Полиморфизм двойной спирали ДНК: А-, В-, и Z-формы ДНК. Третичная структура ДНК (суперспирализация). Макромолекулярная структура и функции РНК, типы РНК: рибосомная, транспортная, матричная.

В нуклеиновых кислотах встречаются, в основном, пять нуклеиновых оснований, три пиримидиновых — урацил, тимин и цитозин и два пуриновых — аденин и гуанин.



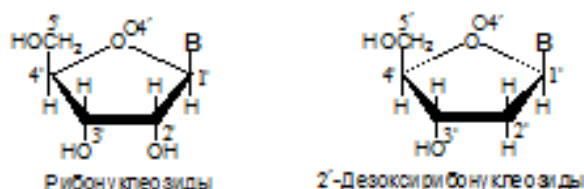
1

Нуклеозиды.

Нуклеозиды представляют собой гликозиды, в которых либо D-рибофураноза (в рибонуклеозидах), либо 2-дезоксид-рибофураноза в 2'-дезоксирибонуклеозидах) связана гликозидной связью с атомом N1 пиримидиновых или атомом N9 пуриновых оснований.

B = Урацил: Уридин (Urd)
B = Тимин: Риботимидин (rThd)
B = Цитозин: Цитидин (Cyd)
B = Аденин: Аденозин (Ado)
B = Гуанин: Гуанозин (Guo)

2'-Дезоксиуридин (dUrd)
Тимдин (Thd)
2'-Дезоксицитидин (dCyd)
2'-Дезоксиаденозин (dAdo)
2'-Дезоксигуанозин (dGuo)



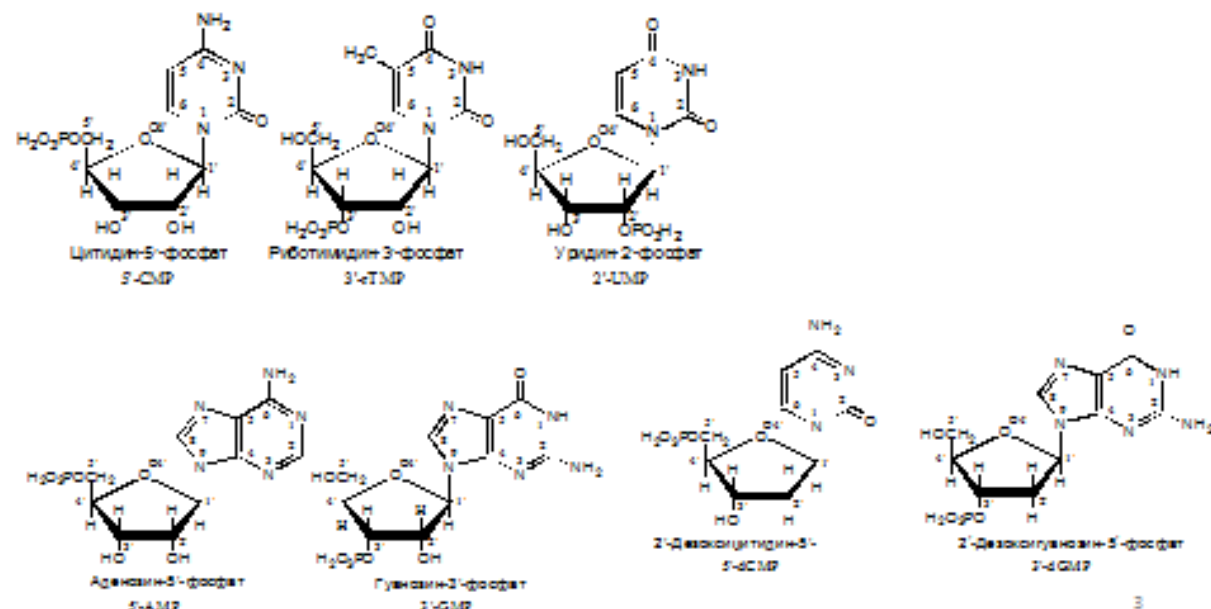
Структурные формулы нуклеозидов. Чтобы отличить атомы углеводного остатка от атомов нуклеинового основания, их нумеруют цифрами со штрихом.

Рибонуклеозиды входят в состав рибонуклеиновых кислот (РНК), а 2'-дезоксирибонуклеозиды — в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК).

2

Нуклеотиды.

Нуклеотиды являются фосфорными эфирами нуклеозидов. Фосфорная кислота присоединена к одному из гидроксильных групп рибозного (2'-дезоксирибозного) остатка. В зависимости от места присоединения различают 2'-, 3'- и 5'-нуклеотиды. Мононуклеотиды представляют собой эфиры ортофосфорной кислоты и, следовательно, содержат один атом фосфора на молекулу:

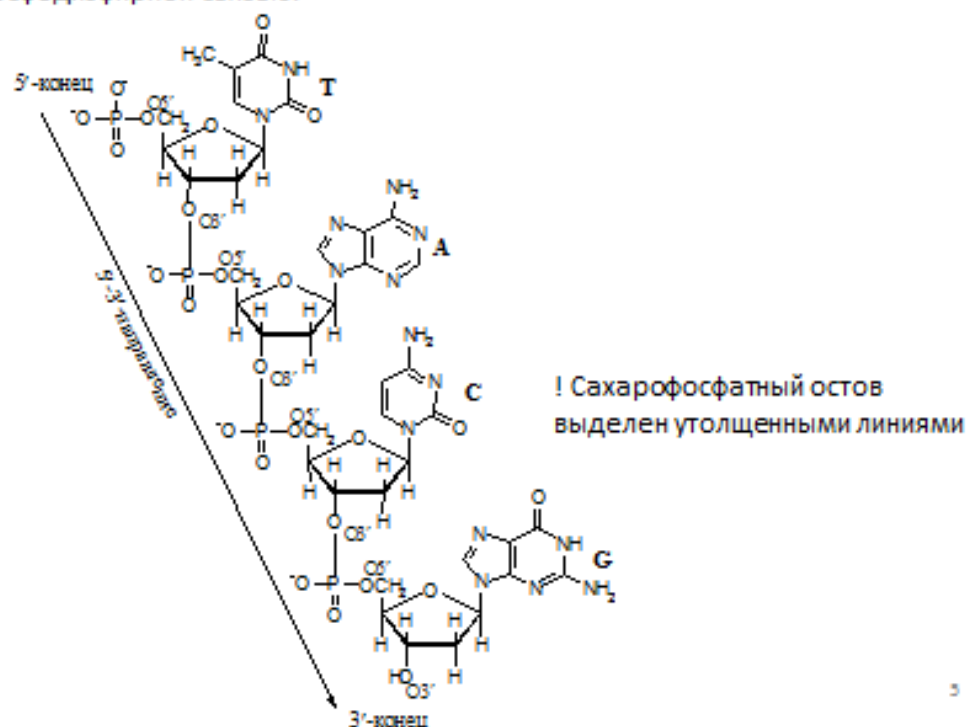


Сокращенные названия мононуклеотидов включают однобуквенный код нуклеотида и буквы MP (MonoPhosphate). Перед названием ставят цифру, указывающую место присоединения фосфорного остатка.

Большинство обычных мононуклеотидов являются моноэфирами фосфорной кислоты.

Олигонуклеотиды.

Полинуклеотиды и нуклеиновые кислоты представляют собой линейные (неразветвленные) полимеры, в которых нуклеозидные мономерные единицы связаны фосфодиэфирной связью.



Отметим, что сахарофосфатный остов НК несет отрицательный заряд, поскольку фосфатные остатки ионизованы при физиологических значениях pH (~7).

Структуру полинуклеотидов записывают с помощью однобуквенных символов нуклеозидов.

Рибонуклеозиды:

A — аденозин

G — гуанозин

U — уридин

rT — риботимидин

C — цитидин

2'-Дезоксирибонуклеозиды:

dA — 2'-дезоксаденозин

dG — 2'-дезоксигуанозин

dU — 2'-дезоксидиридин

dT — 2'-дезокситимидин (тимидин)

dC — 2'-дезоксидитидин

Межнуклеотидную фосфодиэфирную связь обозначают буквой "p".

Одиночную цепь НК рекомендуется записывать так, чтобы слева находился 5'-конец, а справа — 3'-конец, т.е. в направлении 5'→3'.

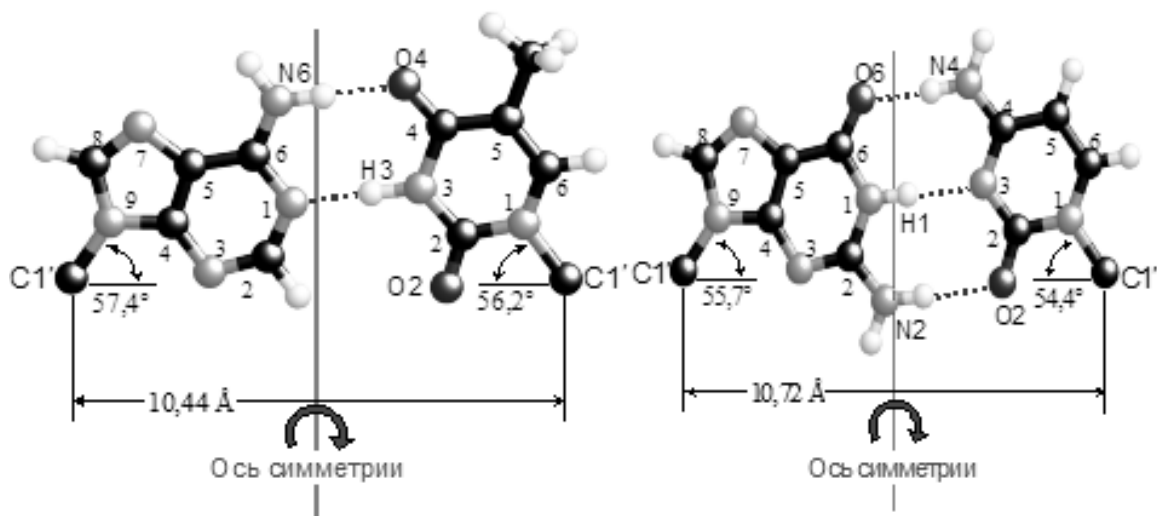
Вторичная структура нуклеиновых кислот.

К началу пятидесятих годов уже были известны основные особенности строения ДНК:

1. В лаборатории Александра Тодда было определено химическое строение ДНК.
2. Экспериментально было показано, что **число пиримидиновых оснований в ДНК всегда в точности равно числу пуриновых оснований**, а число аденинов всегда равно числу тиминов и число гуанинов – числу цитозинов (правило Чаргаффа).
3. Наконец, Розалинда Франклин методом рентгено-структурного анализа показала, что **фосфатные группы находятся снаружи структуры, а нуклеиновые основания спрятаны внутри.**

Однако разрозненные элементы мозаики никак не складывались в целостную структурную картину. Это удалось сделать **Джеймсу Уотсону и Френсису Крику**. В 1953 г. они предложили **модель двойной спирали ДНК** (за эту работу они в 1962 г. получили Нобелевскую премию), положившую начало бурному развитию молекулярной биологии. Заслуга Уотсона и Крика состоит именно в том, что они предложили **единственно правильную схему спаривания оснований**, которая впоследствии получила название **уотсон-криковского спаривания**.

7



Уотсон-криковские пары нуклеиновых оснований. Водородные связи показаны пунктиром. Основания в АТ-паре связаны двумя, а в GC-паре — тремя водородными связями, поэтому GC-пары стабильнее АТ.

8

Двойную антипараллельную спираль (дуплекс) могут образовывать только комплементарные последовательности.

Комплементарными называют такие последовательности нуклеотидов, в которых при образовании антипараллельной спирали все основания связаны в уотсон-криковские пары (т.е. против аденина оказывается тимин, а против гуанина — цитозин).

Для последовательности 5'-AACTGTAG комплементарной будет последовательность 5'-CTACAGTT (принято записывать последовательности начиная с 5'-конца) и образующийся при спаривании дуплекс будет иметь строение:

TTGACATC5'

Очень важно отметить, что две комплементарные полинуклеотидные цепи двойной спирали ДНК не идентичны ни по последовательности оснований, ни по нуклеотидному составу. Стабильность двойной спирали ДНК определяется:

- 1) водородными связями между основаниями;
- 2) стекинг-взаимодействием.

Стекинг-взаимодействием складывается из ван-дер-ваальсовых взаимодействий атомов, перекрывания π -орбиталей нуклеиновых оснований и гидрофобных взаимодействий. Стекинг-взаимодействие удерживает пары оснований на оптимальном расстоянии (3,4Å). Таким образом, характерными особенностями уотсон-криковской модели ДНК были **двуспиральность, антипараллельность цепей и уотсон-криковское спаривание оснований**. Все структуры ДНК, которые сохраняют эти особенности, принято называть «каноническими». В настоящее время известны три канонических структуры ДНК: А-, В- и Z-формы.

Спиральные параметры:

Для описания спирали нуклеиновой кислоты используют так называемые **спиральные параметры**:

- 1) **Направление закручивания спирали**. Спираль могут быть правыми или левыми. Правыми называют такие спирали, в которых при взгляде вдоль оси спирали каждый следующий элемент смещен относительно предыдущего по часовой стрелке.
- 2) **Проекция пары на ось спирали, h** . Расстояние между проекциями C1'-атомов соседних по цепи нуклеозидов на ось спирали
- 3) **Высота витка спирали, H** . Связана с проекцией пары соотношением $H = h \cdot n$.
- 4) **Сдвиг пары оснований, D** . Расстояние от оси спирали до центра тяжести пары.
- 5) **Наклон пары оснований, ϑ** . Угол между нормалью к паре и осью спирали.

В-Форма ДНК.

В-форма является основной структурой ДНК, обеспечивающей хранение и передачу генетической информации. Именно **В-форма** находится в ядре клетки и участвует в репликации ДНК. **В-форма** никогда не встречается в двуспиральных участках РНК.

В-форма является правозакрученной спиралью.

Пары оснований практически **перпендикулярны оси спирали**, а ось спирали проходит через центры тяжести пар.

На виток спирали приходится **10 пар оснований** ($\tau = 36^\circ$).

Высота витка (10 пар оснований) **34 нм**. Отметим, что 3,4 нм является оптимальным расстоянием между плоскостями нуклеиновых оснований. Именно для этого расстояния энергия **стекинг-взаимодействия** максимальна.

Как видно из рисунка, характерной особенностью В-спирали является наличие двух различных желобов (бороздок). Один из них широкий и глубокий называют широким или большим желобом. В него выходят основные функциональные группы нуклеиновых оснований. В меньший (малый или минорный) желобок выходят гликозидные связи. Этот желобок относительно беден функциональными группами.

11

А-Форма ДНК (РНК).

А-Форма была открыта почти одновременно с уотсон-криковской В-формой, однако ее интенсивные исследования начались существенно позже. **А-Форма** является основной структурой двуспиральных участков РНК. **А-ДНК** вне клетки существует либо в волокнах при пониженной относительной влажности, либо в водно-спиртовых растворах при содержании спирта выше 70%. Биологическая роль **А-ДНК** окончательно не установлена. Предполагается, что она образуется при взаимодействии В-ДНК с некоторыми белками и участвует в регуляторных процессах. Как и В-ДНК, **А-форма** представляет собой **правую спираль**. Принципиальным отличием **А-ДНК** является конформация сахарного остатка. Именно это основное структурное отличие является причиной остальных особенностей строения А-формы. Угол спирального закручивания А-формы меньше, чем В-структуры (30° у А-РНК и 33° у А-ДНК в сравнении с 36° у В-ДНК). Соответственно увеличивается число пар на виток спирали до 12 у А-РНК и 11 у А-ДНК. Пары оснований отодвинуты от оси спирали ($D \sim 4,5$ нм). Это приводит к образованию вдоль оси спирали полого цилиндра с ван-дер-ваальсовым радиусом $\sim 3,5$ нм. Пары оснований сильно наклонены к оси спирали ($\theta \sim 20^\circ$), при сохранении оптимального для стекинг-взаимодействия расстояния между плоскостями оснований (3,4 нм) проекция пары на ось спирали уменьшается до $\sim 2,7$ нм. Таким образом, **А-ДНК «толще» и «короче» В-формы**. Длина фрагмента А-ДНК из 10 пар оснований равна лишь ~ 27 нм.

При сравнении В- и А-ДНК хорошо видно различие в строении желобков. Главный желобок в **А-форме** уже и существенно **глубже**, чем в **В-форме**. И, наоборот, малый желобок шире и мельче. **А- и В-формы** могут переходить одна в другую. При уменьшении относительной влажности в волокнах ДНК или при увеличении содержания спирта в растворе В-ДНК превращается в А-форму. Этот переход кооперативен и полностью обратим.

12

Z-ДНК.

Z-ДНК принципиально отличается от рассмотренных выше структур. Это единственная известная левая спираль. Она была постулирована в 1972 г. Полом и Джовином.

Изучая синтетический полинуклеотид с (dG-dC)_n-последовательностью в растворе, они наблюдали при увеличении концентрации NaCl до 2,5 М превращение В-формы в некую новую структуру, которой на основании обращенного спектра кругового дихроизма приписали левоспиральное строение. Окончательно существование левой спирали было доказано методом рентгеноструктурного анализа. Несмотря на столь вопиющее отличие от В- и А-форм, Z-форма относится к каноническим структурам, поскольку цепи в ней ориентированы антипараллельно, а основания связаны уотсон-криковскими водородными связями. Z-Форма наблюдается только для полинуклеотидов с чередующейся гуанин-пиримидиновой последовательностью при высокой концентрации солей. Ее биологическая функция до сих пор не установлена. Если А- и В-ДНК являются регулярными полинуклеотидами - единица повторяемости — мононуклеотид, то Z-форма — бирегулярна - единица повторяемости — динуклеотид. Причем конформация нуклеозидов в этом динуклеотиде существенно различна. Точно так же варьирует и угол спирального вращения. Если для СrG-контакта угол спирального вращения близок 0°, то для GrC-контакта — к 60°. Это приводит к зигзагообразному ходу сахаро-фосфатного остова. Именно из-за этой особенности строения структуру назвали Z-формой. Пары оснований почти перпендикулярны оси спирали. Расстояние между парами (а, значит, и проекция пары на ось спирали) несколько больше оптимального расстояния стеклинг-взаимодействия и равно ~3,7 нм. Таким из всех канонических структур Z-форма самая «длинная». Длина фрагмента из 10 пар оснований ~37 нм. У Z-формы только один малый желобок.

13

Полиморфизм ДНК.

Приведенные выше структуры представляют собой идеализированные модели, в которых конформация всех мономеров одинакова и соответствует усредненной геометрии нуклеозидов в структуре. В реальных ДНК и конформация мономерных единиц, и параметры спирали заметно зависят от нуклеотидной последовательности. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по рентгено-структурному анализу коротких олигонуклеотидов с разрешением на атомном уровне. Эти данные позволяют судить о возможных пределах вариации конформационных параметров.

Оказалось, что наиболее вариабельной (конформационно «мягкой») структурой является В-ДНК. Существенно большей конформационной «жесткостью» обладает А-ДНК, а Z-форма наиболее структурно консервативна.

Угол спирального вращения в В-форме ДНК может изменяться от 32 до 41° (соответственно, число пар на оборот спирали — от ~9 до ~11), а проекция пары на ось спирали — от 3,2 до 3,6 Å. Интересной особенностью является «скручивание» оснований в паре, делающее пару оснований похожей на пропеллер. Угол такого «скручивания» меняется от 5 до 17° (среднее значение ~10°). Существенно варьирует вдоль цепи и конформация фуранозного цикла.

Тем не менее, усредненные конформационные параметры всех изученных до настоящего времени олигонуклеотидов весьма близки к параметрам идеализированной В-ДНК.

14

Третичная структура нуклеиновых кислот.

Основная функция ДНК — хранение и передача генетической информации. Безошибочное считывание информации (транскрипция) возможно лишь при условии, что информация расположена линейно (как в строках текста) и на пути считывающего устройства (в данном случае матричного фермента, ДНК-зависимой РНК-полимеразы) не будет встречаться непреодолимых препятствий (резких изгибов и слипания отдельных участков). В соответствии с биологической функцией ДНК полностью структурирована (двойная спираль, В-форма). Таким образом, у ДНК практически отсутствует третичная структура.

13

Вторичная и третичная структура РНК.

Одноцепочечная матричная РНК (мРНК) служит для переноса генетической информации на сложный белково-нуклеиновый комплекс, рибосому, где информация, записанная нуклеотидными остатками, переводится на язык аминокислотных остатков (матричный синтез белков, трансляция).

С точки зрения биологической функции желательно, чтобы мРНК имела нитевидную структуру. Однако это невозможно по термодинамическим законам. Образование двойной спирали энергетически выгодно при физиологических температурах (~37°C). Если в нуклеотидной последовательности мРНК встречаются частично комплементарные участки, они образуют шпильки с двуспиральным стеблем и односпиральной петлей. Такие шпильки могут помешать нормальному считыванию генетической информации с мРНК. Поэтому в процессе эволюции были выработаны механизмы, позволяющие рибосоме разворачивать шпилечные третичные структуры в момент прохождения мРНК через участок считывания информации.

16

Единственной нуклеиновой кислотой, обладающей функционально-значимой третичной структурой, являются транспортные РНК (тРНК). тРНК переносит аминокислотный остаток на рибосому, где он встраивается в синтезируемую цепь белка. Для каждой аминокислоты существует отдельная, специфичная только для нее тРНК. Аминокислотный остаток присоединяется к своей тРНК ферментом, **аминоацил-тРНК-синтетазой**. Для каждой аминокислоты существует своя синтетаза, которая «узнает» **нужную** тРНК и присоединяет к ней «**правильный**» аминокислотный остаток. Таким образом, чтобы соответствовать функции третичная структура тРНК должна обеспечивать: **во-первых**, одинаковое взаимное расположение антикодона и акцепторной ветви во всех тРНК; **во-вторых**, специфическое взаимодействие с **аминоацил-тРНК-синтетазой** и неспецифическое взаимодействие с **А-участком рибосомы**. Присоединение к растущей белковой цепи нужного аминокислотного остатка обеспечивается комплементарностью трех нуклеотидов мРНК (кодон) трем нуклеотидам тРНК (антикодон).

Таким образом, чтобы соответствовать функции, третичная структура тРНК должна обеспечивать:

во-первых, одинаковое взаимное расположение антикодона и акцепторной ветви во всех тРНК, а, во-вторых, специфическое взаимодействие с **аминоацил-тРНК-синтетазой** и неспецифическое взаимодействие с **А-участком рибосомы**.

17

Первая модель тРНК была предложена исходя из первичной структуры на основе принципа максимального спаривания оснований. Эта модель получила название «клеверный лист». Оказалось, что все тРНК обладают рядом общих структурных особенностей. В частности, у них:

- одинаковое число спаренных оснований в акцепторной и антикодоновой ветвях
- семь нуклеотидов в антикодоновой петле.

Эта особенность определяет одинаковое взаимное расположение присоединенного к 3'-концу аминокислотного остатка и антикодона. Третичная структура тРНК была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что в третичной структуре «клеверный лист» как бы сложен пополам по диагонали между ветвями, образуя несимметричную структуру, напоминающую букву Г. Вероятно, это связано с тем, что специфическое связывание с **аминоацил-тРНК-синтетазой** и неспецифическое связывание с **рибосомой** осуществляется **разными** сторонами структуры и несимметричность облегчает распознавание сторон пространственной структуры.

18

Нуклеосомы.

Хроматин имеет компактную упаковку, в которой ДНК функционально не активна. Фундаментальная единица хроматина – **нуклеосома** - имеет один и тот же тип организации у всех эукариот. Нити нуклеосом находят в ядрах, обработанных растворами с низкой ионной силой.

Каждая **нуклеосома** содержит примерно **200 пар** оснований ДНК, связанной с **октамерной частицей**, состоящей из белков **гистонов** - по две копии **H2A, H2B, H3 и H4**. Это **сердцевидные гистоны**.

Молекула **гистона H1** является **мономером**, она расположена **снаружи** нуклеосомы, т. к. её удаление не влияет на структуру частицы.

Нуклеосома выглядит в виде **цилиндра**, вокруг которого ДНК делает два оборота.

Участок ДНК между двумя **нуклеосомами** называют **линкером (линкерным участком)**.

ДНК длиной **146 пар** оснований обматывается вокруг **октамера**, ещё около **50 пар** оснований приходится на **линкер**.

Более **90% ДНК** в клетке **присутствует** в составе **нуклеосом**. После **упаковки** ДНК в нуклеосомные структуры она **укорачивается в 6 раз**.

Когда изучают структуру хроматина под электронным микроскопом, обычно находят два типа **нуклеосомных нитей**: **10 нм** и **30 нм** в диаметре.

Первая представляет собой нить из нуклеосом, расположенных друг за другом.

Нить диаметром в **30 нм** представляет собой **спираль**, свёрнутую из нити диаметром **10 нм**. В каждом витке спирали находится **6 нуклеосом**.

В **фибрилле** диаметром **30 нм** коэффициент упаковки ДНК составляет примерно **36-40**, т. е. каждый микрометр по оси этой нити содержит **40 мкм ДНК**.

19

Наднуклеосомная укладка ДНК.

По-видимому, процесс **компактизации ДНК**, приводящий в конце концов к построению плотного тела **хромосомы**, проходит через несколько структурных уровней.

Первый уровень – **нуклеосомный** – обеспечивает **сверхскручивание** ДНК по поверхности гистоновой сердцевины.

Второй – **нуклеомерный (сверхбусина)**, где идёт объединение шести нуклеосом в виде **глобулы**. Так как все эти уровни компактизации происходят на огромных линейных молекулах ДНК, то ряд сближенных **нуклеомеров** образуют **30-нанометровую фибриллу ДНП (дезоксинуклеопротеид)**.

Третий уровень – **хромомерный**: петли фибрилл ДНП, объединённые скрепками из **негистоновых** белков, образуют компактные тела (**0,1-0,2 мкм**), которые при искусственной **деконденсации** дадут розетковидные структуры. Расположение петлевых доменов хромомеров может быть **неравномерным**.

Четвёртый уровень - **хромонемный**: сближенные в линейном порядке хромомеры образуют толстые (**0,1-0,2 мкм**) нити, которые можно уже наблюдать в световом микроскопе. Характер упаковки нити в теле **хроматиды** ещё недостаточно выяснен: возможна спиральная укладка хромонем, но не исключено образование ею и ещё одного уровня петлевых структур.

20

Лекция 12. Надмолекулярные структуры

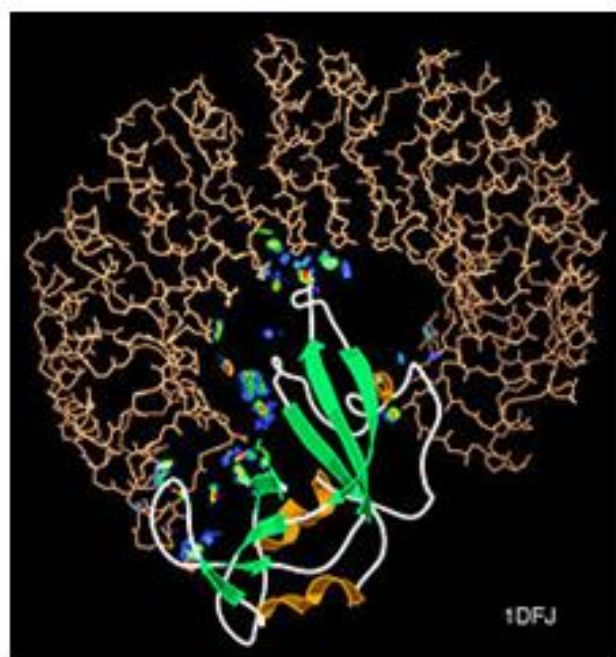
Белок-белковые взаимодействия. Особенности строения и функционирования олигомерных белков. Комплексы белков с природными олигоаминами и синтетическими полиэлектролитами. Липопротеины. Строение, свойства и функции клеточных мембран. Жидко-мозаичное строение мембран. Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса. Протеогликаны и гликопротеины. Липополисахариды. Взаимодействие белков и нуклеиновых кислот. Нуклеопротеидные комплексы: хромосомы, рибосомы, вирусы.

Белок-белковые взаимодействия — связи, установленные между двумя или более белками в результате биохимических событий и/или электростатических взаимодействий.

Белки — это важные макромолекулы как для внутриклеточных, так и для внешних процессов. Белки редко действуют в одиночку, различные жизненно важные процессы внутри клетки выполняются с помощью молекулярных машин, построенных из большого количества белков, которые организуются в результате белок-белковых взаимодействий. Эти взаимодействия составляют основу интерактома (полный набор взаимодействий в отдельной клетке) любой живой клетки, и неудивительно, что нарушения белок-белковых взаимодействий приводят ко многим заболеваниям, таким как болезнь Крейтцфельда — Якоба, болезнь Альцгеймера и рак.

Белок-белковые взаимодействия изучаются со стороны биохимии, квантовой химии, молекулярной динамики, передачи сигналов в клетке. Полученная информация позволяет создавать обширные сети белковых взаимодействий, похожих на метаболические или генетические/эпигенетические связи. Это расширяет текущие знания о биохимических каскадах и патогенезе заболеваний, а также открывает новые возможности для терапии.

1



Подковообразный ингибитор рибонуклеазы (показана каркасная модель) формирует белок-белковое взаимодействие с рибонуклеазой. Контакты между двумя белками показаны цветными пятнами.

2

Примеры белок-белковых взаимодействий.

Передача сигналов. Активность в клетке может регулироваться внеклеточными сигналами. Передача сигналов в клетке зависит от взаимодействий между различными белковыми молекулами. Этот процесс, также называемый передачей сигнала в клетке, играет важную роль во многих биологических процессах, в частности, в патогенезе болезней.

Транспорт через мембрану. Белок может нести другой белок (к примеру, из цитоплазмы в ядро и наоборот, как в случае нуклеопор).

Клеточный метаболизм. Во многих реакциях биосинтеза ферменты взаимодействуют друг с другом.

Мышечные сокращения. Физиология мышечных сокращений включает несколько взаимодействий. **Миозино́вые** филаменты действуют как молекулярные двигатели, связываясь с актином и вызывая скольжение филаментов.

3

Типы белок-белковых взаимодействий.

Комплексы белков могут образовывать гомо- и гетероолигомеры. Распространены комплексы фермент-ингибитор и антитело-антиген. Взаимодействия могут быть классифицированы как стабильные, временные или по типу химических связей между белками.

Гомо- и гетероолигомеры: **гомоолигомеры** — макромолекулярные комплексы, состоящие только из одного типа белковых субъединиц. В ходе сборки белковые субъединицы формируются за счет образования нековалентных связей в четвертичной структуре белка. Разборка гомоолигомеров зачастую требует денатурации. Некоторые ферменты, транспортные белки, факторы транскрипции выполняют свою функцию будучи гомоолигомерами.

Отдельные субъединицы взаимодействуют как **гетероолигомеры**, они необходимы для управления некоторыми клеточными функциями. Их важность наиболее наглядно видна в клеточных сигнальных путях, когда взаимодействия возможны только через структурные домены в протеинах.

Постоянные и временные взаимодействия: **постоянные связи** находятся в белках, которые долго взаимодействуют, образуя постоянные комплексы субъединиц, могут иметь структурные или функциональные связи. Они обычно присутствуют в гомоолигомерах (например, цитохром c) и в некоторых гетероолигомерах как субъединицы АТФазы. С другой стороны, белки могут взаимодействовать на коротком промежутке времени и в обратимой манере с другими белками в определённых контекстах в клетке, например: тип клетки, фаза деления, внешние факторы, и другие. Это свойственно большинству белков, участвующих в биохимических каскадах.

4

Справка: Цитохром С - небольшой гем-содержащий белок, относится к классу цитохромов, содержит в структуре гем типа с. Выполняет в клетке две функции. С одной стороны, он является одноэлектронным переносчиком, свободно связанным с внутренней мембраной митохондрий, и необходимым компонентом дыхательной цепи. Он способен окисляться и восстанавливаться, но не связывает при этом кислород. С другой стороны, при определённых условиях он может отсоединяться от мембраны, переходить в раствор в межмембранном пространстве и активировать апоптоз (регулируемый процесс программируемой клеточной гибели, в результате которого клетка распадается на отдельные апоптотические тельца, ограниченные плазматической мембраной). Такая двойственность связана со специфическими свойствами молекулы цитохрома с.

3

Такие взаимодействия называют временными, например, некоторые белки с SHz-доменами пристыковываются к другим белкам, только когда их тирозиновые остатки фосфорилированы.

Ковалентные и нековалентные взаимодействия:

ковалентные связи — наиболее прочные и образуются в случае обмена электронами (например, дисульфидные связи). Хотя эти связи относительно редки при белок-белковых взаимодействиях, они являются определяющими в некоторых посттрансляционных модификациях, как, например, убиквитирование и навешивание SUMO белков (SUMO — это маленький белок, главный участник посттрансляционной модификации (под названием *сумоилирование*) разных белков в клетке от дрожжей до человека. Процесс сумоилирования является необходимым для регуляции широкого спектра клеточных процессов, включая экспрессию генов, клеточный цикл, локализацию белков и состояние хроматина). Нековалентные связи обычно образуются во временных взаимодействиях за счет комбинаций слабых связей: водородных, ионных, ван-дер-ваальсовых или гидрофобных.

6

Справка: **убиквитин** (от англ. *ubiquitous* — *вездесущий*) — небольшой (8.5 кДа) консервативный белок эукариот, участвующий в регуляции процессов внутриклеточной деградации других белков, а также их функций. Он присутствует почти во всех тканях многоклеточных эукариот, а также у одноклеточных эукариотических организмов.

Убиквитинирование — это посттрансляционное присоединение ферментами убиквитинлигазами одного или нескольких мономеров убиквитина с помощью ковалентной связи к боковым аминок группам белка-мишени. Присоединение убиквитина может оказывать различное воздействие на белки-мишени: оно влияет на внутриклеточную локализацию, оказывает воздействие на их активность, способствует или препятствует белок-белковым взаимодействиям

7

Справка: для многих белков, принимающих участие в передаче сигналов, характерно присутствие т.н. SH2 и SH3-доменов в составе аминокислотной последовательности. Оба домена проявляют высокое сродство к определенным аминокислотным мотивам. Так, для SH2 характерно распознавание и связывание с последовательностями, содержащими фосфотирозин (Koch C.A. ea, 1989 ; Anderson D. ea, 1990 ; Ellis C. ea, 1990). Нахождение в белке двух расположенных рядом SH2-доменов, вероятнее всего, повышает его сродство к своей "половине", содержащей фосфорилированный тирозин в определенном контексте.

Подобные взаимодействия осуществляются и внутримолекулярно [Weng Z. ea, 1994]. В конечном счете это приводит к изменению активности взаимодействующих молекул. В частности, определенные изоформы фосфолипазы C содержат SH2-домен и являются субстратом для тирозинового фосфорилирования рецептором PDGF и рецептором EGF [Weng Z. ea, 1994 , Nishibe S. ea, 1990]. Этим способом PLC и, как следствие, PKC активируются без участия GTP-связывающих белков.

Домен SH3 связывается с короткими (10 аминокислотных остатка) консервативными последовательностями, богатыми пролином (Ren R. ea, 1993).

Таким образом, из вышеописанного следует, что биологическая функция мотивов SH2 и SH3 - направлять белок-белковые взаимодействия (Johnston C. ea, 1990).

8

Особенности строения и функционирования олигомерных (т.е. состоят из нескольких пептидных цепей, называемых протомерами) белков на примере гемсодержащего белка – гемоглобина:

1. Олигомерные белки могут содержать разное количество протомеров (например, димеры, тетра-меры, гексамеры и т. д.).
2. В состав олигомерных белков могут входить одинаковые или разные протомеры, например го-модимеры - белки содержащие 2 одинаковых протомера, гетеродимеры - белки, содержащие 2 разных протомера.
3. Различные по структуре протомеры могут связывать разные лиганды.
4. Взаимодействие одного протомера со специфическим лигандом вызывает конформационные изменения всего олигомерного белка и изменяет сродство других протомеров к лигандам. Это явление носит название **кооперативных изменений конформации протомеров**.
5. У олигомерных белков появляется новое по сравнению с одноцепочечными белками свойство — способность к аллостерической регуляции их функций.

9

Гемоглобин — олигомерный белок, функция которого регулируется различными лигандами.

1. Гемоглобин (Hb) — сложный олигомерный белок, содержащийся в эритроцитах. Он состоит из 4 протомеров, соединенных нековалентными связями.
2. Hb — белок, родственный миоглобину. Вторичная и третичная структуры миоглобина и протомеров Hb очень сходны, несмотря на то что в первичной структуре полипептидных цепей идентичны только 24 аминокислотных остатка (каждый протомер содержит 8 α -спиралей, обозначаемых буквами от А до Н). Следовательно, белки, значительно различающиеся по аминокислотной последовательности, могут приобретать сходные пространственные структуры.
3. Каждый протомер Hb в белке связан с небелковой частью — гемом и 3 другими протомерами.
4. Соединение белковой части Hb с гемом аналогично таковому у миоглобина: гидрофобные части гема окружены гидрофобными радикалами аминокислот, за исключением Гис F8 и Гис E7, которые расположены по обе стороны от плоскости гема и играют важную роль в связывании гемоглобина с O_2 .

10

Комплексы белков с синтетическими полиэлектролитами (ПЭ) спонтанно образуются, главным образом, за счет электростатических взаимодействий. Белок-ПЭ комплексы устойчивы в широком интервале значений pH и ионной силы и отличаются высокой стабильностью благодаря кооперативному характеру взаимодействия. В водном растворе образование комплекса с ПЭ, как правило, не приводит к изменению конформации белка и каталитических параметров ферментов. Различия в конформациях свободного белка и белка в комплексе с ПЭ наблюдаются лишь в денатурирующих условиях — в водно-органических смесях с высоким содержанием органического растворителя (более 50 об.%) и при повышенной температуре. Например, в случае комплекса α -химотрипсина (ХТ) с полиметакриловой кислотой, предварительно образованного в водном растворе, вторичная структура белка остается неизменной в более широком интервале концентраций органического растворителя, чем в случае свободного фермента. Было найдено, что полиэлектролит стабилизирует ту конформацию белка, которая существует в условиях образования комплекса. Этот факт делает комплексообразование с ПЭ одним из наиболее эффективных и универсальных методов стабилизации белков и в частности, ферментов. Белок-ПЭ комплексы могут являться моделью неспецифических нуклеопротеидных комплексов, образованных за счет электростатического взаимодействия. Преимущества такого моделирования заключаются в том, что оно позволяет исследовать зависимость физико-химических свойств комплекса при варьировании в широких пределах длины цепи ПЭ, знака и плотности зарядов на ПЭ и т.д. Кроме того, такие системы легко образуются, оптически прозрачны и удобны для исследования физико-химическими методами.

12

КОМПЛЕКСЫ БЕЛКОВ С ПРИРОДНЫМИ ОЛИГОАМИНАМИ.

Многоточечное электростатическое взаимодействие с белком реализуется также при образовании комплексов с низкомолекулярными природными аналогами ПЭ — олигоаминами (ОА). Природные олигоамины играют существенную роль в регуляции процессов клеточного роста и дифференцирования клеток, биосинтеза белка, а также влияют на активность некоторых ферментов. Например, каталитическая активность АМФ-независимых протеинкиназ, аминоксил-тРНК-синтетаз и др. ферментов регулируется ОА. Механизм влияния ОА на активность ферментов связан с нейтрализацией заряженных групп белка, что может приводить к конформационным изменениям. В ряде случаев активирующая роль ОА связана с их действием не на фермент, а на конформацию высокомолекулярных белковых субстратов (например, казеина или РНК-полимеразы).

13

Таблица 1
Белок-содержащие комплексы. Функции и особенности структуры.

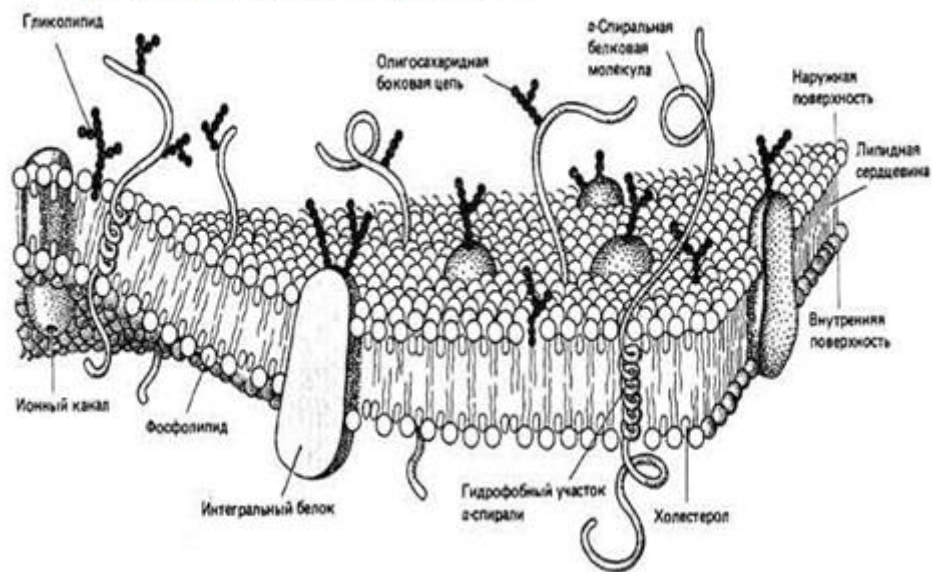
Комплексы с белками	Примеры комплексов	Функция	Примеры белков и особенности их структуры
Углеводы	Комплекс лектин-рецептор	Клеточное узнавание	<i>Лектины</i> : субъединичные белки, каждая субъединица содержит один углевод связывающий центр; высокое содержание β -структуры
Липиды	Липопротеины свободные структурные	Структурная, транспортная и рецепторная функции клеточных мембран	<i>Интегральные белки</i> : наличие протяженных участков с высоким содержанием неполярных аминокислот; содержание α -спиралей 30–50%
Белки <i>гомокомплексы</i>	Субъединичные ферменты	Регуляция активности и стабильности ферментов	Наиболее распространены димерные и тетрамерные белки; сложно выделить в виде мономеров
	<i>гетерокомплексы</i> Комплекс антиген-антитело	Иммунная система	<i>Антитела</i> : комплекс Y- или T-образной формы, состоит из 4-х полипептидных цепей; содержит два F_c фрагмента (связывание антигенов) и F_d фрагмент (связывание с мембраной).
Нуклеиновые кислоты	Мультиферментные системы (метаболизм)	Последовательное протекание реакций метаболического пути	Цепи дыхательных и фосфорилирующих ферментов
	Нуклеопротеиды (рибосомы, инфосома, хроматин)	Хранение и реализация генетической информации	<i>Гистоны</i> : высокое содержание остатков Lys и Arg, отсутствие Trp. Вторичная структура: преобладают α -спирали. Третичная структура: C-концевая часть и N-концевая часть не структурированы и обогащены Lys и Arg
Синтетические ПЭ	Белок-ПЭ комплекс	Биокаталитическая, аналитическая	Белки являются полиамфолитами, содержат положительно и отрицательно заряженные группы, способны образовывать неспецифические комплексы электростатической природы с ПЭ
Ониоэлектродиты (ОА)		Регуляция активности и стабильности ферментов	АМФ-независимые протеникиназы, аминоацил-тРНК-синтаза, неспецифические белки, содержащие доступные $-COO^-$ группы

14

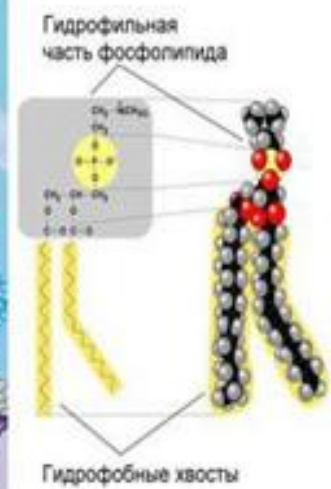
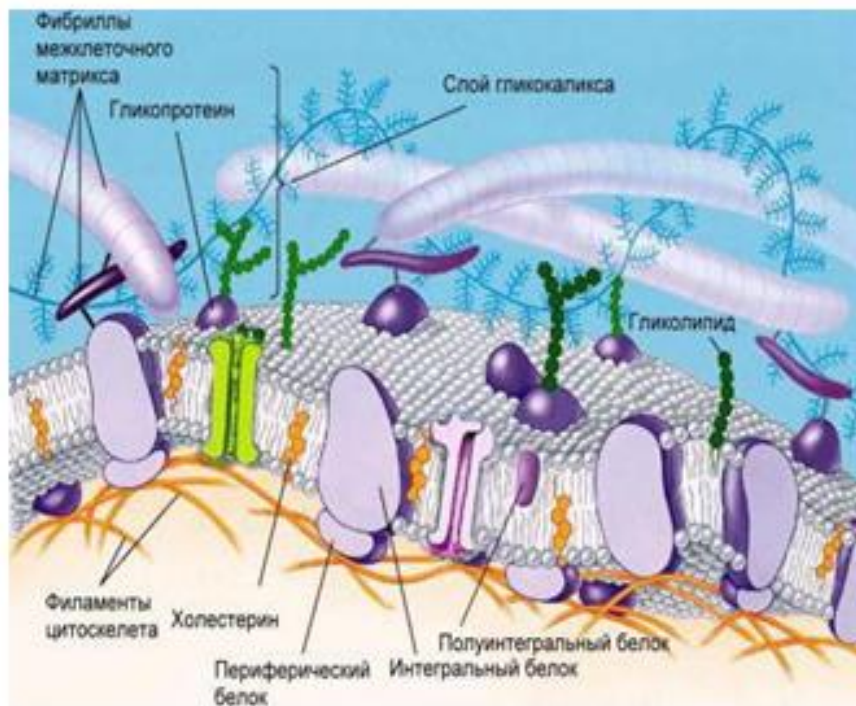
Строение, свойства и функции клеточных мембран.

В 1972 г. Сингер и Николсон (Singer, Nicolson) предложили **жидкостно-мозаичную модель мембраны**, согласно которой белковые молекулы плавают в жидком фосфолипидном бислое. Они образуют в нем как бы своеобразную мозаику, но поскольку бислой этот жидкий, то и сам мозаичный узор не жестко фиксирован; белки могут менять в нем свое положение. Покрывающая клетку тонкая мембрана напоминает пленку мыльного пузыря — она тоже все время «переливается».

На рисунке представлено плоскостное изображение жидкостно-мозаичной модели мембраны и ее трехмерная модель.



16



17

Функции клеточных мембран

- Барьерная – отделяют клеточное содержимое от внешней среды.
- Регуляция избирательной проницаемости веществ.
- Делят клетку на отсеки или компартменты, предназначенные для разных биохимических реакций.
- Некоторые биохимические реакции протекают на самих мембранах.
- На мембранах располагаются рецепторные участки для распознавания гормонов и др. внешних сигналов.

18

Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса.

Значительную часть объема тканей занимает внеклеточное пространство, заполненное сложной сетью макромолекул, образующих внеклеточный матрикс. В соединительных тканях внеклеточный матрикс часто более обилен, чем окружаемые им клетки, и определяет физические свойства ткани. В промежутке между эпителиальными и соединительными тканями матрикс образует базальную мембрану - тонкую, но жесткую подстилку, играющую важную роль в контроле поведения клеток. Внеклеточный матрикс (extracellular matrix, pericellular matrix, лат. *matrix* — матка; источник) - основное гомогенное или тонкозернистое полужидкое вещество, заполняющее промежутки между клеточными структурами, неклеточная структура ткани. В состав В.м. входят три основных компонента: коллаген, протеогликаны и гликопротеиды. Консистенция Внеклеточный матрикс зависит от соотношения в нем коллагена и протеогликанов. Хрящ, характеризующийся высоким содержанием протеогликанов, мягок, тогда как связки с высоким содержанием коллагенов — жесткие. В базальных пластинках преобладают протеогликаны, которые образуют структурную опору и выполняют роль молекулярного сита.

19

Протеогликаны – высокомолекулярные соединения, состоящие из белка (5–10%) и гликозаминогликанов (90–95%). Они образуют основное вещество межклеточного матрикса. Гликозаминогликаны (гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты и др.) – гетерополисахариды, состоящие из многократно повторяющихся дисахаридов, мономерами которых являются уроновые кислоты и гексозамины. Раньше их называли мукополисахаридами, так как они обнаруживались в слизистых секретах. Они связывают большие количества воды, в результате чего межклеточное вещество приобретает желеобразный характер.

Белки в протеогликанах представлены одной полипептидной цепью разной молекулярной массы. Белки протеогликанов называют коровыми или сердцевинными белками. Полисахаридные компоненты у разных протеогликанов разные.

Функции протеогликанов:

1. структурные компоненты внеклеточного матрикса;
2. обеспечивают тургор различных тканей;
3. как полианионы связывают поликатионы и катионы;
4. действуют как сита во внеклеточном матриксе (фильтрация в почках);
5. влияют на клеточную миграцию;
6. противостоят компрессионным силам в межклеточном матриксе;
7. поддерживают прозрачность роговицы;
8. выполняют структурную роль в склере;
9. антикоагулянты;
10. формируют рецепторы на поверхности клеток;
11. образуют межклеточные контакты;
12. входят в состав синаптических и других везикул клеток.

20

В межклеточном матриксе присутствуют разные протеогликаны. Среди них есть очень крупные – например агрекан и ворсикан. Кроме них, в межклеточном матриксе имеется целый набор так называемых малых протеогликанов, которые широко распространены в разных видах соединительной ткани и выполняют там разнообразные функции. Эти протеогликаны имеют небольшой коровый белок, к которому присоединены одна или две цепи гликозаминогликанов. Наиболее изучены декорин, бигликан, фибромодулин, люмикан, перлекан. Протеогликаны отличаются от большой группы белков, которые называют гликопротеинами. Эти белки тоже содержат олигосахаридные цепи разной длины, ковалентно прикрепленные к полипептидной основе. Углеводный компонент гликопротеинов гораздо меньший по массе, чем у протеогликанов, и составляет не более 40% от общей массы.

Функции гликопротеинов:

1. структурные молекулы;
2. защитные (муцины, иммуноглобулины, антигены гистосовместимости, комплимент, интерферон)
3. транспортные молекулы для витаминов, липидов, микроэлементов;
4. гормоны: тиротропин, хорионический гонадотропин;
5. ферменты (нуклеазы, факторы свертывания крови)
6. осуществление межклеточных контактов.

Метаболизм протеогликанов и гликопротеинов зависит от скорости их синтеза и распада. Их полипептидные цепи синтезируются на мембранносвязанных полирибосомах по матричному механизму синтеза. Полисахаридные цепи присоединяются к белку через связующую область, в состав которой чаще всего входит трисахарид галактоза-галактоза-ксилоза и соединяется с остатком серина корового белка.

Липополисахарид (ЛПС; англ. *lipopolysaccharide*) — макромолекула, состоящая из полисахарида, ковалентно соединённого с липидом, основной компонент клеточной стенки грамотрицательных бактерий.

ЛПС включает 3 ковалентно-связанных компонента: Липид А - Центральный олигосахарид -О-антиген.

Липид А — дисахарид с несколькими соединёнными цепями необычной гидроксимиристиновой жирной кислоты, который «заякоривает» молекулу ЛПС в бактериальной мембране. После разрушения бактериальной клетки липид А высвобождается в кровь и может вызывать тяжёлые токсические последствия вплоть до септического шока.

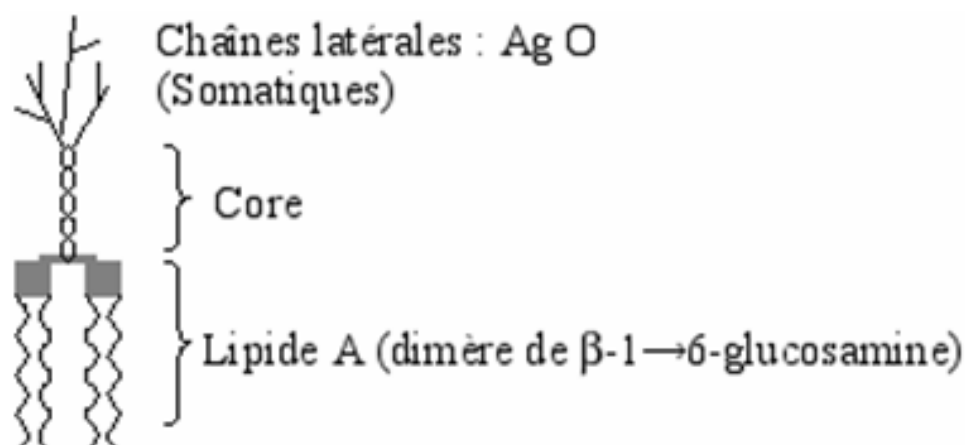
Центральный олигосахарид состоит из необычных сахаров: кетодезоксиоктулозоната и гептозы. Он служит молекулярным мостиком и соединяет липид А с О-антигеном. Является эндотоксином и при высвобождении в кровь, также, как и липид А, может вызывать явления отравления вплоть до септического шока, хотя и в меньшей степени, чем липид А.

О-антиген представляет собой полисахаридные цепи, которые соединены с центральным олигосахаридом. Эта часть ЛПС экспонирована в окружающую среду. Состав О-антигена варьирует в зависимости от штамма бактерии. Чем протяжённее полисахариды О-антигена, тем хуже гидрофобные антибиотики проникают через них в бактериальную клетку. Эта часть ЛПС является наиболее иммуногенной и легко распознаётся иммунной системой хозяина, с чем и связано её название.

22

Функция

Липополисахарид (ЛПС, [эндотоксин](#)) — термостабильный компонент наружной части клеточной мембраны всех грамотрицательных микроорганизмов. ЛПС обеспечивает структурную целостность бактериальной клетки и защищает мембрану от агрессивных воздействий окружающей среды. Отрицательный заряд ЛПС повышает общий отрицательный заряд бактерии и стабилизирует её мембрану. Действие многих антибиотиков направлено на повреждение ЛПС.



Строение липополисахарида: боковые полисахаридные цепи (О-антиген), центральный олигосахарид и липид А.

23

Нуклеопротеиды — комплексы нуклеиновых кислот с белками.

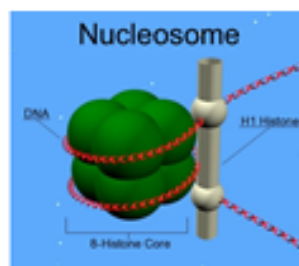
К нуклеопротеидам относятся устойчивые комплексы нуклеиновых кислот с белками, длительное время существующие в клетке в составе органелл или структурных элементов клетки в отличие от разнообразных короткоживущих промежуточных комплексов, белок — нуклеиновая кислота (комплексы нуклеиновых кислот с ферментами — синтетазами и гидролазами — при синтезе и деградации нуклеиновых кислот, комплексы нуклеиновых кислот с регуляторными белками и т. п.).

24

Дезоксирибонуклеопротеиды.

- **Хроматин** — комплекс ДНК с гистонами в клетках эукариот. За счёт электростатического взаимодействия нить ДНК совершает двойной оборот вокруг октамера гистонного комплекса H_{2a}, H_{2b}, H₃ и H₄, образуя нуклеосомы, соединённые нитью ДНК. При присоединении к комплексу гистона H₁ шесть нуклеосом образуют кольцеобразный комплекс, в результате происходит конденсация хроматина с образованием фибриллярной структуры, которая далее при присоединении топоизомеразы II и ряда вспомогательных белков способна конденсироваться в гетерохроматин. ДНК, связанная в таком нуклеопротеидном комплексе не транскрибируется.

- Отдельным важным классом дезоксирибонуклеопротеидов являются вирусные нуклеопротеиды. Для репликации генетического материала ДНК-содержащих вирусов необходим перенос вирусной ДНК в ядро клетки, и такой транспорт и проникновение в ядро осуществляются в виде нуклеопротеидных комплексов, белки которых несут специфические участки — сигналы ядерной локализации ((Nuclear Localization Signal, NLS), обеспечивающие транспорт через ядерные поры.



25

Рибонуклеопротеиды.

В клетках в наибольших количествах содержатся два класса рибонуклеопротеидов:

- Нуклеопротеидные комплексы рибосомальных РНК (рРНК) — субъединицы рибосом — органелл, на которых происходит трансляция мРНК и синтез белков. Рибосомы представляют собой агрегаты из двух различных рРНК-субъединиц.
- Малые ядерные рибонуклеопротеиды (мяРНК) — нуклеопротеидные комплексы малых ядерных РНК, являющиеся субъединицами сплайсосом (участников сплайсинга ядерных транскриптов — предшественников зрелых РНК).
- Нуклеопротеидные комплексы мРНК — матричные рибонуклеопротеиды (мРНК), в русскоязычной литературе часто называемые информосомами (название предложено по аналогии с синонимическим названием мРНК — информационная РНК А. С. Спириным, идентифицировавшим такие комплексы в 1964 году в цитоплазме зародышей рыб). Биологическая роль мРНК весьма разнообразна: они, предположительно, участвуют в транспорте мРНК, стабилизации (защите от деградации при транспорте) и трансляционной регуляции. мРНК также являются химически наиболее разнообразным классом нуклеопротеидов, и их разнообразие определяется транскриптомом, то есть совокупностью мРНК, синтезируемых в клетке.

26

Справка: Сплайсосома — структура, состоящая из молекул РНК и белков и осуществляющая удаление некодирующих последовательностей (интронов) из предшественников мРНК. Этот процесс называется **сплайсингом** (от 'англ.' splicing — сращивание). Сплайсосоме составляют пять малых ядерных рибонуклеопротеинов (мяРНК) и некоторое количество дополнительных белковых факторов.

Справка: Транскрипт — молекула РНК, образующаяся в результате транскрипции (экспрессии соответствующего гена или участка ДНК). Примерами транскриптов являются: мРНК, рРНК, тРНК, малые РНК.

27

Нуклеокапсиды вирусов.

Нуклеокапсиды вирусов представляют собой достаточно плотно упакованные комплексы белков с нуклеиновой кислотой (ДНК или РНК у ретровирусов) и как функционально, так и структурно близки хроматину, представляя собой компактную форму вирусного генома.

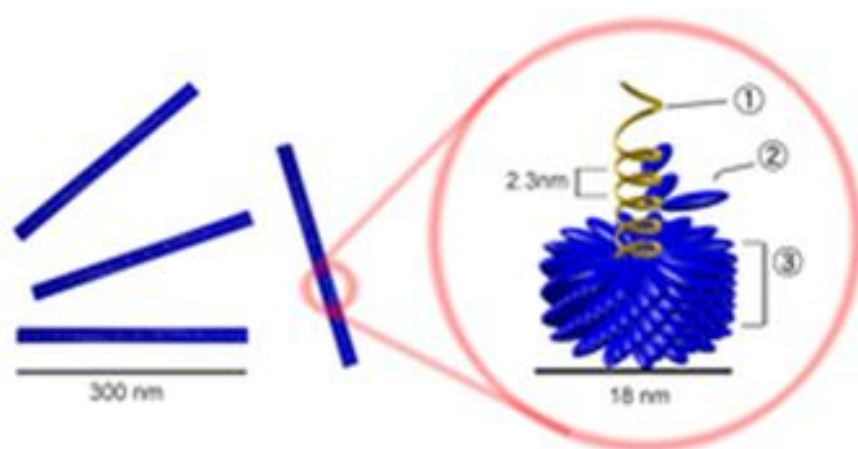
Существует два основных типа нуклеокапсидных структур: палочковидная (нитевидная), либо сферическая («изометрическая»).

В первом случае связанные белковые субъединицы периодически располагаются вдоль нити нуклеиновой кислоты таким образом, что она сворачивается в спираль, образуя своего рода «инвертированную нуклеосому», в которой, в отличие от нуклеосом эукариот, белковая часть расположена не внутри, а снаружи структуры. Такая структура нуклеокапсидов типична для вирусов растений (в частности, вируса табачной мозаики) и миксо-, парамиксо- и рабдовирусов, нуклеокапсиды которых имеют спиральную форму.

В изометрических структурах упаковка нуклеиновой кислоты вирусного генома более сложна: белки оболочки нуклеокапсидов относительно слабо связаны с нуклеиновой кислотой или нуклеопротеидами, что налагает минимум ограничений на способ упаковки нуклеиновой кислоты. Нуклеопротеиды «сердцевидные» при этом могут быть весьма сложно организованы: так, в паповавирусах двухцепочечная кольцевая ДНК, связываясь с гистонами, образует структуры, очень похожие на нуклеосомы.

Справка: Ретровирусы (лат. *Retroviridae*, от лат. *retro* — обратный) — семейство РНК-содержащих вирусов, заражающих преимущественно позвоночных. Наиболее известный и активно изучаемый представитель — вирус иммунодефицита человека.

28



Нитевидный нуклеокапсид вируса табачной мозаики:
1 — РНК, 2 — белковая субъединица, 3 — упакованный нуклеокапсид.

29

2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1 Содержание учебного материала к лабораторным занятиям

Целью лабораторного практикума (16 часов) является обучение студентов навыкам выполнения экспериментальных исследований.

Лабораторные работы выполняются с использованием оборудования, посуды и реактивов, которые есть в наличии на кафедре химии.

Тематика лабораторных работ соответствует существующим учебным пособиям. Последовательность выполнения лабораторных работ определяются преподавателем.

РАЗДЕЛ 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений.

Лабораторная работа № 1. Полимеризация стирола в массе (блоке). Продолжительность работы 2 часа

Лабораторная работа № 2. Получение новолачной смолы поликонденсацией фенола и формалина в кислой среде. Продолжительность работы 2 часа.

Лабораторная работа № 3. Получение поливинилового спирта из поливинилацетата. Продолжительность работы 2 часа.

Лабораторная работа № 4. Химические свойства и распознавание текстильных волокон. Продолжительность работы 2 часа.

РАЗДЕЛ 2. Химия биополимеров

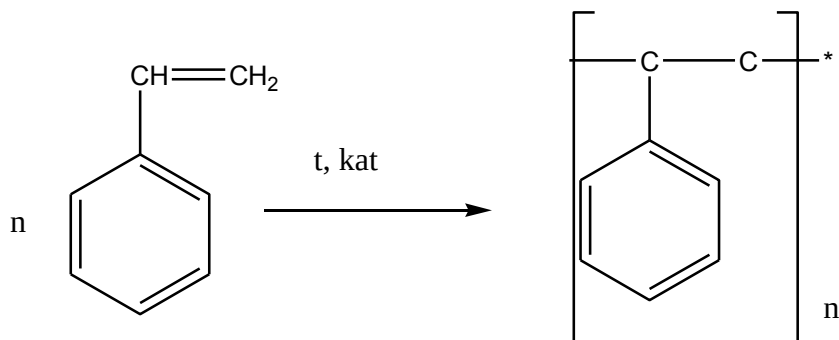
Лабораторная работа № 5. Качественные реакции белков. Продолжительность работы 2 часа.

Лабораторная работа № 6. Получение препарата уреазы и исследование ее ферментной активности. Продолжительность работы 2 часа.

Лабораторная работа № 7. Выделение крахмала и исследование его свойств. Продолжительность работы 4 часа.

Лабораторная работа № 1. Полимеризация стирола в массе (блоке).

Реакция получения полистирола протекает по схеме:



Реактивы: стирол – 2,5 мл; перекись бензоила – 0,025 г.

Оборудование: пробирка (150x75) – 1.

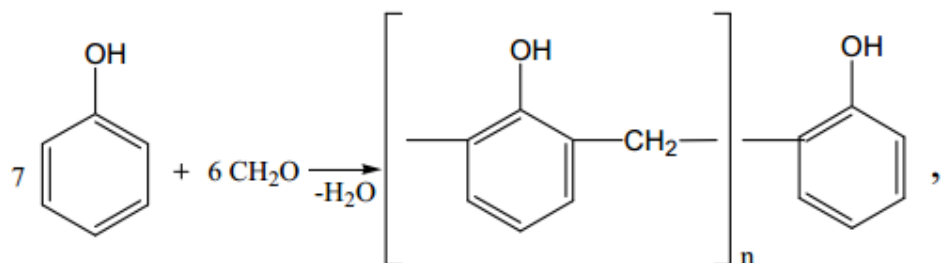
Ход работы.

В широкую пробирку помещают стирол, прибавляют перекись и осторожно нагревают пробирку на водяной бане в течение 1-1,5. Образуется стекловидный полимер.

Для справки: ПС легко воспламеняется и горит ярким коптящим пламенем. Растворим в диоксане, четыреххлористом углероде, не растворяется в спирте, лигроине, набухает в ацетоне. Молекулярный вес – 30000-100000. Он применяется в качестве электроизоляционного материала, антикоррозийного покрытия химической аппаратуры и аккумуляторов, для изготовления предметов домашнего обихода, тары для фармацевтической промышленности.

Лабораторная работа № 2. Получение новолака поликонденсацией фенола с формальдегидом в кислой среде.

Реакция образования новолака протекает по схеме:



где n от 4 до 8.

Реактивы: фенол – 3,13 г; формалин – 1,33 мл; HCl к. – 0,05 мл.

Оборудование: двухгорлая колба, обратный холодильник, термометр, чашка фарфоровая, водяная баня.

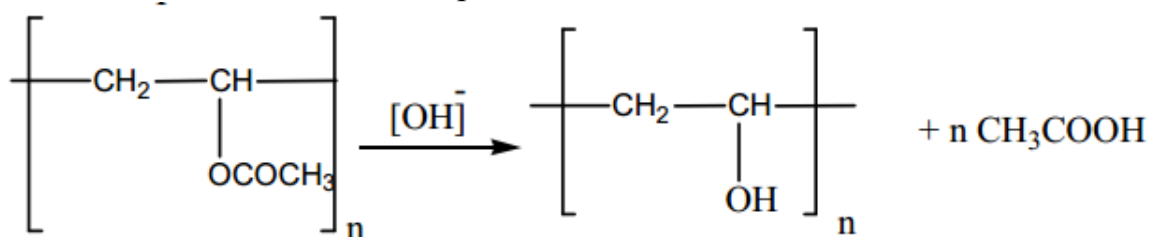
Ход работы.

В круглодонной колбе вместимостью 100 мл взбалтывают смесь фенола и формалина до полного растворения, затем добавляют 0,05 мл соляной кислоты, присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают на водяной бане при 90-100°C в течение 20-40 минут. Реакция протекает с выделением теплоты. При закипании смеси нагревание прекращают. Затем нагревание продолжают на кипящей водяной бане до разделения реакционной массы на два слоя: верхний – водный (обычно мутный) и нижний – густой, светло-желтый или светло-коричневый (в зависимости от качества фенола), который представляет собой продукт поликонденсации.

Содержимое колбы сливают в фарфоровую чашку. После охлаждения верхний слой отделяют. Оставшийся в чашке полимерный продукт промывают теплой водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому и высушивают, постепенно нагревая до 200°C. Определяют выход продукта.

Лабораторная работа № 3. Получение поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата.

Реакция протекает по схеме:



Реактивы: поливинилацетат, 30%-ный спиртовой раствор – 5 г; этанол – 50 мл; щелочь, спиртовой раствор (1,12 г КОН или 0,9 г NaOH в 10 мл этанола).

Оборудование: стакан объемом 100 мл, магнитная мешалка, капельная воронка, воронка Бюхнера.

Ход работы.

В стакан или широкогорлую колбу объемом 100 мл помещают 10 мл спиртового раствора щелочи. Затем устанавливают мешалку и при комнатной температуре и интенсивном перемешивании приливают по каплям из капельной воронки 5 г спиртового раствора поливинилацетата. По мере омыления поливинилацетата происходит

осаждение из раствора поливинилового спирта. Продолжительность реакции 0,5-1 ч. Порошкообразный осадок поливинилового спирта отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают несколько раз спиртом до нейтральной реакции. Продукт сушат в вакуум-сушильном шкафу при 30-40°C (67-80 кПа или 500-600 мм рт. ст.), взвешивают и определяют выход продукта.

Лабораторная работа № 4. Химические свойства и распознавание текстильных волокон.

ОПЫТ 1. Действие на текстильные волокна разбавленных минеральных кислот.

Реактивы и материалы: раствор серной кислоты 3%, текстильные волокна.

Меры предосторожности: обращаться с осторожностью с раствором серной кислоты.

Порядок выполнения опыта.

В пробирки поместить по одному виду волокна (волокна выдаются по заданию преподавателя) и испытать в разных условиях. В пробирки с вышеуказанными волокнами прилить 3% раствор серной кислоты по 1-2 мл, после чего выдержать их в кипящей водяной бане в течение 20 минут. Далее кислоту из пробирок слить, образцы отжать о стенки пробирки стеклянной палочкой и выложить на керамические плитки.

Один из двух образцов из каждой пробирки высушить при комнатной температуре, а другой при 105°C – в сушильном шкафу.

Сравнить прочность всех образцов и сделать выводы о действии кислоты в разных условиях.

Контрольные вопросы.

1. Каковы формулы волокнообразующих полимеров всех использованных Вами текстильных волокон?
2. Как влияет разбавленная серная кислота на прочность изученных Вами волокон?

ОПЫТ 2. Действие на текстильные волокна концентрированных минеральных кислот.

Реактивы и материалы: серная кислота концентрированная, азотная кислота концентрированная, текстильные волокна.

Меры предосторожности: концентрированные кислоты хранить и использовать в вытяжном шкафу; соблюдать осторожность при

заливании в пробирки концентрированных минеральных кислот, а также при вылинии отработанных кислот.

Порядок выполнения опыта.

В пробирки поместить по одному образцу волокна (волокна выдаются по заданию преподавателя). Осторожно прилить по 1 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдать за поведением волокон в кислоте в течение 5-10 минут (полное растворение или нарушение структуры волокна). В пробирки поместить образцы шерсти, натурального шелка, капрона, хлопка. В каждую из них осторожно добавить по 1 мл концентрированной азотной кислоты. Отметить изменение окраски и набухание отдельных волокон. По окончании опыта содержимое пробирок слить в особую склянку для отработанной азотной кислоты.

Контрольные вопросы.

1. Как влияет концентрированная серная кислота на волокна: вискозное, ацетатное, капрон, лавсан, нитрон?
2. Как влияет концентрированная азотная кислота на шерсть, натуральный шелк, капрон, хлопок?

ОПЫТ 3. Действие на текстильные волокна органических кислот в различных концентрациях.

Органические кислоты являются более слабыми, поэтому не так агрессивны, с точки зрения воздействия на текстильные материалы, как минеральные и оказывают менее выраженное воздействие на волокна.

Реактивы и материалы: уксусная кислота 3%, муравьиная кислота 85%, текстильные волокна.

Меры предосторожности: соблюдать осторожность при использовании органических кислот.

Порядок выполнения опыта.

В пробирки поместить хлопок, ацетатное волокно, капрон (или образцы волокон по заданию преподавателя). Туда же прилить по 2 мл 3% раствора уксусной кислоты. После 5-минутной обработки при комнатной температуре образцы отжать от кислоты о стенки пробирки стеклянной палочкой. Половину каждого образца высушить без промывки на воздухе или в сушильном шкафу (по заданию преподавателя), а другую половину – высушить после тщательной промывки водой (в аналогичных условиях).

Сравнить прочность обработанных образцов на разрыв.

В пробирки поместить те же самые волокна и прибавить по 2 мл 85% раствора муравьиной кислоты. После выдерживания образцов в течение 5-10 минут при комнатной температуре отметить происходящие с волокнами изменения.

Контрольные вопросы.

1. Каковы формулы полимеров, входящих в состав хлопка, эфироцеллюлозных волокон, капрона?
2. Как влияет 3%-ный раствор уксусной кислоты на прочность изученных волокон без последующей промывки и после промывки?

ОПЫТ 4. Действие щелочей на текстильные волокна.

Реактивы и материалы: едкий натрий (10% и 3% раствор), текстильные волокна.

Меры предосторожности: обращаться с осторожностью с раствором едкого натра; соблюдать осторожность при работе с кипящей водяной баней.

Порядок выполнения опыта.

В пробирки поместить образцы волокон (волокна выдаются по заданию преподавателя). Прилить по 2 мл 3%-ного раствора едкого натрия. Образцы выдержать в кипящей водяной бане в течение 20 минут. Отметить изменения внешнего вида волокна. В пробирки поместить те же волокна и добавить 10% раствора едкого натра по 2 мл. Обработку производить при комнатной температуре. Отметить изменение свойств волокон.

Контрольные вопросы.

1. Каковы формулы волокнообразующих полимеров, используемых в опыте?
2. Как влияет 10%-ный раствор едкого натрия на свойства изученных Вами волокон?

ОПЫТ 5. Действие на текстильные волокна окислителей.

Реактивы и материалы: гипохлорит натрия или хлорная известь в концентрации 5 г/л активного хлора, целлюлозные и гидрат-целлюлозные волокна, белковые волокна.

Меры предосторожности: соблюдать осторожность при работе с окислителями.

Порядок выполнения опыта.

Образцы волокон поместить в пробирки, прилить 2-3 мл раствора гипохлорита натрия или хлорной извести в концентрации 5 г/л активного хлора (волокна выдаются по заданию преподавателя). Обработку вести 15 минут при комнатной температуре, после чего образцы тщательно промыть водой, затем бисульфитом натрия для удаления следов хлора и вновь водой.

Высушить в сушильном шкафу при 60-80°C. Аналогичный опыт провести без промывки образцов после обработки окислителем.

Контрольные вопросы.

1. Что собой представляют волокнообразующие полимеры, используемые в опытах? Привести химический состав элементарного звена полимеров.
2. Как влияют окислители на волокна различного происхождения? Произвести сравнение устойчивости различных по природе волокон.

ОПЫТ 6. Действие на текстильные волокна растворителей.

Материалы и реактивы: реактив Швейцера, аммиак, хлопок, вискозное волокно, натуральный шелк.

Меры предосторожности: соблюдать осторожность при работе с ацетоном, поскольку пары органических растворителей токсичны.

Порядок выполнения опыта.

В 3 пробирки взять образцы хлопка, вискозного волокна и натурального шелка. В каждую пробирку прилить примерно по 3 мл реактива Швейцера (аммиачный раствор гидроксида окиси меди). Отметить скорость растворения каждого волокна.

В пробирку взять пробу ацетатного волокна и обработать его 2-3 мл ацетона (в вытяжном шкафу). Наблюдать происходящие с волокном изменения.

Контрольные вопросы.

1. Какова формула реактива Швейцера? Как он влияет на хлопок?
2. Для какого из эфирцеллюлозных волокон ацетон является растворителем?

ОПЫТ 7. Распознавание происхождения текстильных волокон при помощи сжигания.

Для распознавания вида неизвестного волокна универсального метода не существует. Для этой цели используют совокупность нескольких способов. Наиболее простым является метод сжигания волокон, при помощи которого можно отнести волокно к одной из известных групп: целлюлозные, белковые, синтетические.

Меры предосторожности: зажигать фитиль спиртовки спичкой, гасить колпачком; волокно оформлять в виде небольшого фитилька, один конец которого зажать щипцами, а другой – подвергнуть испытаниям.

Порядок выполнения опыта.

Вносить образец испытуемого волокна в пламя спиртовой горелки и наблюдать:

1. Поведение волокна при поднесении к пламени:
 - 1) волокно плавится, а нерасплавленная часть его не усаживается – ацетатное, триацетатное, акриловое волокна;
 - 2) волокно плавится, а нерасплавленная часть его усаживается

в направлении от пламени – полиамидные, полиэфирные, поливинилхлоридные волокна;

3) волокно расплавляется и скручивается в направлении от пламени – натуральный шелк, шерсть, полиолефиновые волокна;

4) волокно не плавится и не изменяет своей формы – целлюлозные волокна (хлопок, лён), гидратцеллюлозные волокна (вискозное, медно-аммиачное волокна).

2. Поведение волокна в пламени:

1) волокно горит без плавления – хлопок, лен, вискозное, медно-аммиачное, поливинилспиртовое волокна;

2) волокно горит и плавится – ацетатное, триацетатное, акрилонитрильное, модифицированное акриловое волокно, полиолефиновое, полиамидное (белый дымок), полиэфирное (черный дымок с копотью), шерсть, шелк, поливинилхлоридное. При горении поливинилхлоридного волокна пламя окрашено в зеленый цвет.

3. Запах при горении волокна – главный признак, позволяющий определить принадлежность волокна к определенной группе:

1) запах жжёных перьев – шерсть, натуральный шелк;

2) запах жжёной бумаги – хлопок, лён, вискозное, медно-аммиачное волокна;

3) запах уксусной кислоты – диацетатное, триацетатное волокна;

4) запах сургуча – полиамидные волокна;

5) запах хлора – поливинилхлоридное волокно.

4. Поведение волокна при удалении из пламени:

1) волокно продолжает гореть без плавления – хлопок, вискозное, медно-аммиачное, поливинилспиртовое волокно;

2) волокно продолжает гореть с плавлением – ацетатное, триацетатное, акрилонитрильное, белковое;

3) волокно горит очень медленно и само затухает – шерсть, натуральный шелк, полиамидные, полиэфирные, поливинилхлоридное волокна.

5. Вид остатка после сжигания волокна:

1) круглый твердый шарик, который рассыпается при сдавливании между пальцами, – полиамидное (серый цвет), полиэфирное (черный цвет), полиолефиновое (желто-коричневый цвет);

2) пепел серого цвета – хлопок, лен, вискозное, медноаммиачное волокна;

3) пушистая мягкая черная зола – шерсть, натуральный шелк;

4) черный шарик неправильной формы, легко раздавливаемый между пальцами, – ацетатное, триацетатное, акрилонитрильное волокна.

Контрольные вопросы

1. Как можно распознать при помощи сжигания целлюлозные и белковые волокна?

2. Как можно распознать при помощи сжигания синтетические волокна?

РАЗДЕЛ 2. Химия биополимеров

Лабораторная работа № 5. Качественные реакции белков.

Продолжительность работы 2 часа.

Значение цветных реакций состоит в том, что они дают возможность обнаружить присутствие белка в биологических жидкостях, растворах и установить аминокислотный состав различных природных белков. Эти реакции применяются как для качественного, так и для количественного определения белка и содержащихся в нем аминокислот.

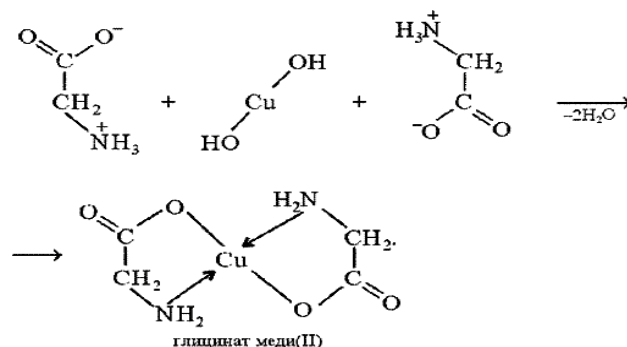
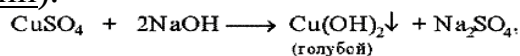
Некоторые реакции присущи не только белкам, но и другим веществам, например, фенол, подобно тирозину, дает розово-красное окрашивание с реактивом Миллона, поэтому проведения одной какой-либо реакции для установления наличия белка не достаточно.

Существует два типа цветных реакций: 1) **универсальные** – биуретовая (на все белки) и нингидриновая (на все α -аминокислоты и белки); 2) **специфические** – только на определенные аминокислоты как в молекуле белка, так и в растворах отдельных аминокислот, например реакция Фоля (на аминокислоты, содержащие слабосвязанную серу), реакция Миллона (на тирозин), реакция Сакагучи (на аргинин) и др.

Опыт 1. Биуретовая реакция.

Биуретовая реакция – качественная на все без исключения белки, а также продукты их неполного гидролиза, которые содержат не менее двух пептидных связей.

Принцип метода. Биуретовая реакция обусловлена присутствием в белках пептидных связей ($-\text{CO}-\text{NH}-$), которые в щелочной среде образуют с сульфатом меди (II) окрашенные в красно-фиолетовый цвет медные солеобразные комплексы. Биуретовую реакцию дают также некоторые небелковые вещества, например биурет ($\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$), оксамид ($\text{NH}_2\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}_2$), ряд аминокислот (гистидин, серин, треонин, аспарагин).



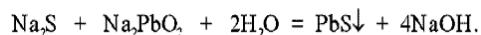
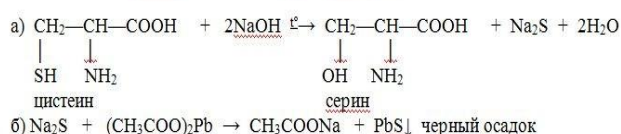
Порядок выполнения работы.

К 1 мл исследуемого 1% раствора белка добавляют равный объем 10 % раствора гидроксида натрия (NaOH) щелочи и затем 2-3 капли 1 % раствора сульфата меди (CuSO_4) разбавленного, почти бесцветного

Вывод:

Принцип метода. Это реакция на цистеин и цистин. При щелочном гидролизе «слабосвязанная сера» в цистеине и цистине достаточно легко отщепляется, в результате чего образуется сероводород, который, реагируя со щелочью, дает сульфиды натрия или калия. При добавлении ацетата свинца (II) образуется осадок сульфида свинца(II) серо-черного цвета.

В пробирку наливают 1 мл неразбавленного куриного белка, прибавляют 2 мл 20% раствора гидроксида натрия. Смесь осторожно кипятят (чтобы смесь не выбросило). При этом выделяется аммиак, который обнаруживается по посинению влажной лакмусовой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки (не касаться стенки). Образующийся незначительный осадок растворяется при кипении, а затем добавляют 0,5 мл раствора ацетата свинца(II). Наблюдается выпадение серо-черного осадка сульфида свинца(II):

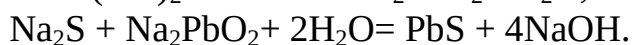
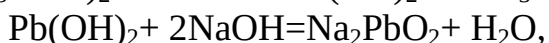
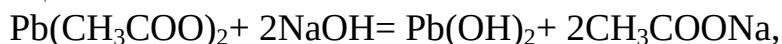

$$\text{Белок} + \text{NaOH} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \rightarrow \text{PbS} \downarrow \text{черный}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—SN} \\ | \\ \text{CH—NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH—NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$$

серин



В пробирку наливают 1 мл неразбавленного куриного белка, добавляют 2 мл концентрированного раствора щелочи, кладут несколько кипятильников. К горячему раствору добавляют раствор плюмбита натрия – образуется желто-бурое или черное окрашивание (плюмбит натрия готовят следующим образом: к 1 мл уксуснокислого свинца добавляют раствор щелочи по каплям до растворения образующего вначале осадка гидроксида свинца).

При наличии в молекуле белка серосодержащих аминокислот (цистина, цистеина) из этих аминокислот постепенно отщепляется сера в виде иона в степени окисления – 2, наличие которого и обнаруживается ионом свинца, образующим с ионом серы черный нерастворимый сульфид свинца:



Оформление опыта: сделать вывод и написать уравнение реакции.

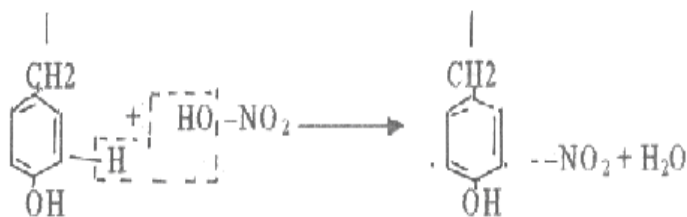
Опыт 3. Ксантопротеиновая реакция белков.

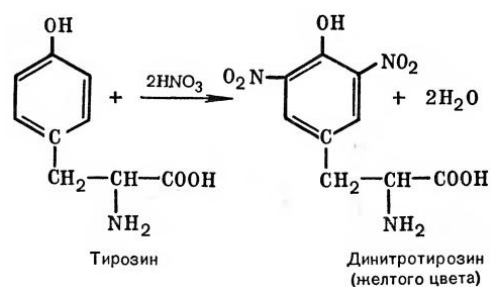
Принцип метода. Эта реакция используется для обнаружения α-аминокислот, содержащих ароматические радикалы. Тирозин, триптофан, фенилаланин при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой образуют нитропроизводные, имеющие желтую окраску. В щелочной среде нитропроизводные этих α-аминокислот дают соли, окрашенные в оранжевый цвет. Желатин, например, не содержащий ароматических аминокислот, не дает ксантопротеиновой пробы.

Порядок выполнения работы.

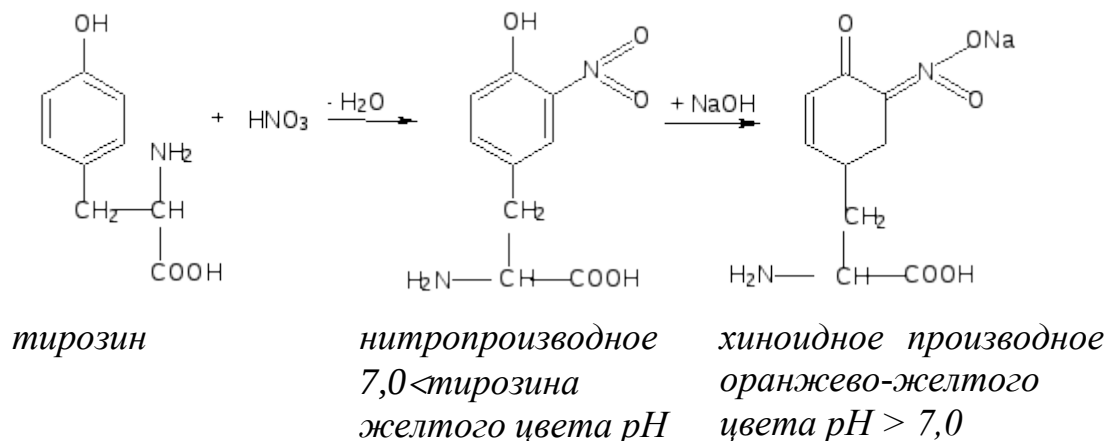
К 1 мл 10 % раствора белка куриного яйца добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты. В результате коагуляции белка в содержимом пробирки образуется белый осадок или помутнение. При нагревании раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет. При этом осадок почти полностью растворяется в результате гидролиза. После охлаждения добавляют 1–2 мл 20% раствора гидроксида натрия (до появления оранжевой окраски раствора).

Рассмотрим механизм ксантопротеиновой реакции по радикалу тирозина:





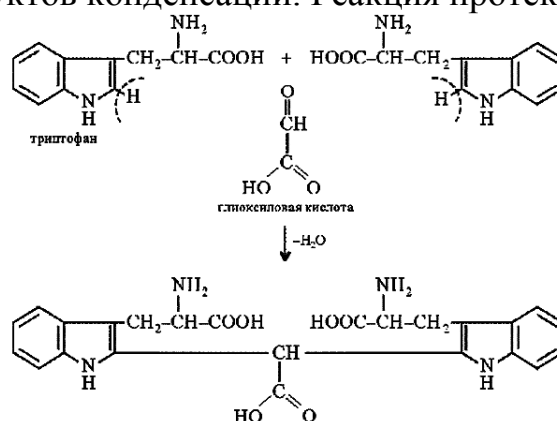
Химизм реакции:



Оформление опыта: сделать вывод и написать уравнение реакции.

Опыт 4. Реакция Адамкевича (на присутствие в белках триптофана).

Принцип метода. Белки, содержащие триптофан, в присутствии глиоксиловой и серной кислот дают красно-фиолетовое окрашивание. Реакция основана на способности триптофана взаимодействовать в кислой среде с альдегидами глиоксиловой кислоты (являющейся примесью к концентрированной уксусной кислоте) с образованием окрашенных продуктов конденсации. Реакция протекает по уравнению:



Желатин не дает этой реакции, т.к. он не содержит триптофана. Окраска возникает за счет реакции триптофана с глиоксиловой кислотой, всегда присутствующей в уксусной кислоте в виде примеси.

Эту же реакцию на триптофан можно провести, используя вместо уксусной кислоты формальдегид, 2,5% раствор концентрированной H_2SO_4 . Раствор перемешать и через 2-3 мин. добавить при взбалтывании

10 капель 5% нитрита натрия. Развивается интенсивно-фиолетовое окрашивание, на этом основан *принцип метода* реакции.

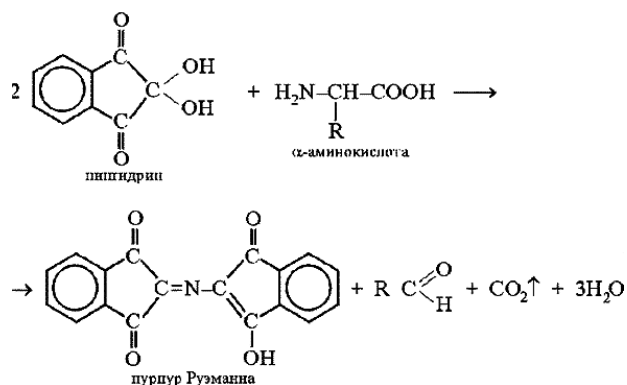
Порядок выполнения работы.

В пробирку наливают несколько капель неразбавленного белка и прибавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты и несколько капель глиоксиловой кислоты. Смесь слегка нагревают до растворения образующегося осадка, охлаждают и, сильно наклонив пробирку, осторожно по стенке приливают концентрированную H_2SO_4 так, чтобы обе жидкости не смешивались. Через 5-10 минут на границе раздела двух слоев наблюдают образование красно-фиолетового кольца.

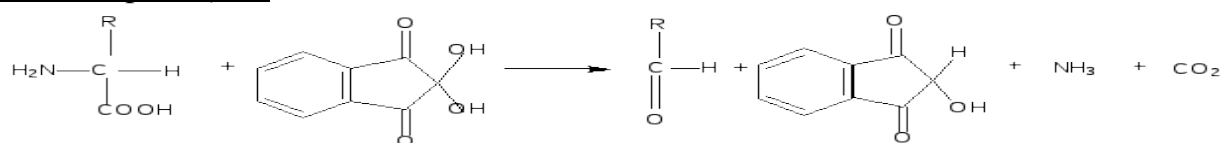
Оформление опыта: сделать вывод и написать уравнение реакции.

Опыт 5. Нингидриновая реакция.

Принцип метода. α -Аминокислоты реагируют с нингидрином, образуя сине-фиолетовый комплекс (пурпур Руэмманна), интенсивность окраски которого пропорциональна количеству аминокислоты. Реакция идет по схеме:

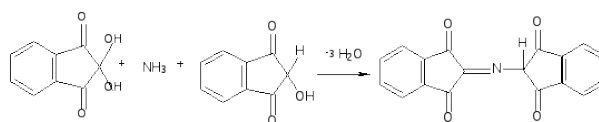


Химизм реакции:



α аминокислота нингидрин

альдегид восстановленная
форма
нингидрина
(гидриндантин)



продукт конденсации сине-фиолетового цвета

Реакция с нингидрином используется для визуального обнаружения α -аминокислот на хроматограммах (на бумаге, в тонком слое), а также для колориметрического определения концентрации аминокислот по интенсивности окраски продукта реакции.

Продукт этой реакции содержит в своем составе радикал (R) исходной аминокислоты, который обуславливает различную окраску: голубую, красную, и т.д. соединений, возникающих при реакции аминокислот с нингидрином.

В настоящее время нингидриновая реакция широко используется как для открытия отдельных аминокислот, так и для определения их количества.

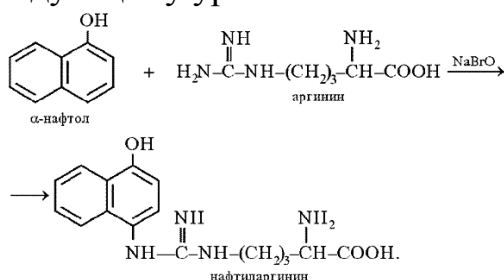
Порядок выполнения работы.

В пробирку наливают 1 мл 1-10% разбавленного раствора белка куриного яйца и 1-2 мл 1% раствора нингидрина в ацетоне. Содержимое пробирки перемешивают и в течение 2-3 мин осторожно нагревают на водяной бане до появления сине-фиолетового окрашивания, свидетельствующее о присутствии в белке α -аминокислот.

Оформление опыта: сделать вывод и написать уравнение реакции.

Опыт 6. Реакция Сакагучи.

Принцип метода. Эта реакция на аминокислоту аргинин основана на взаимодействии аргинина с α -нафтолом в присутствии окислителя. Ее механизм еще полностью не выяснен. По-видимому, реакция осуществляется по следующему уравнению:



Поскольку производные хинониминов (в данном случае нафтохинона), у которых водород иминогруппы $-\text{NH}-$ замещен на алкильный или арильный радикал, всегда окрашены в желто-красные тона, то, по-видимому, оранжево-красный цвет раствора при проведении реакции Сакагучи объясняется возникновением именно производного нафтохинонимина. Не исключена, однако, вероятность образования еще более сложного соединения за счет дальнейшего окисления оставшихся NH -групп аргининового остатка и бензольного ядра α -нафтола.

Порядок выполнения работы.

К 2 мл 1% разбавленного раствора белка куриного яйца добавляют 2 мл 10% гидроксида натрия (NaOH) и несколько капель 0,2% спиртового раствора α -нафтола. Содержимое пробирки хорошо перемешивают. Затем приливают 0,5 мл гипобромита натрия (NaBrO) или гипохлорита натрия (натрий хлорноватистокислый – NaOCl), перемешивают. Тотчас появляется красное, постепенно усиливающееся окрашивание.

Немедленно добавляют 1 мл 40% раствора мочевины для стабилизации, быстро развивающегося оранжево-красного окрашивания.

Эта реакция характерна для соединений, содержащих остаток гуанидина и указывает на присутствие в белковой молекуле аминокислоты-аргинина.

Оформление опыта: сделать вывод и написать уравнение реакции.

Контрольные вопросы.

1. Чем обусловлены цветные реакции на белки?
2. Как с помощью цветных реакций обнаружить в белке триптофан?
3. Как обнаружить в белке тирозин?
4. Как обнаружить в белке гуанидин?
6. Что такое денатурация белка? Чем отличается денатурированный белок от нативного?
7. При каких условиях, и какие вещества вызывают необратимое осаждение белков? В какой среде белок не свертывается?

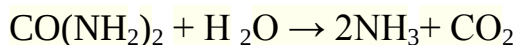
Лабораторная работа № 6. Получение препарата уреазы и исследование ее ферментной активности. Продолжительность работы 2 часа.

Задачи: получение экстракта уреазы; исследование ее ферментативной активности; изучение факторов, влияющих на активность фермента.

Объект исследования: фермент уреазы.

Фермент, катализирующий мочевины:

Название фермента — уреазы (уреомидогидролазы). Этот фермент широко распространен в природе. Его источники — разнообразные микроорганизмы, например: геликобактерии, молочнокислые бактерии. Уреазы встречаются в растениях (соевые и конские бобы, семена арбуза и др.), но отсутствуют в тканях животных. Речь идет о ферменте, катализирующем гидролиз мочевины (карбамида) согласно реакции:



Для проведения эксперимента можно взять уреазу арбузных семечек. В них активность этого фермента сохраняется в течение трех лет. Можно взять семечки кабачка, в них активность уреазы сохраняется в течение одного года. Лучше же брать семечки из свежих плодов.

Источником уреазы может быть и материал животного происхождения, а именно ротовая жидкость (слюна). Уреазы - фермент, отсутствующий в тканях животных и человека, и уреазная активность в ротовой полости, добавим также — в желудке и кишечнике, обусловлена присутствием уреазопозитивных микроорганизмов. В 1 мл

слюны (более точно — ротовой жидкости) в норме содержится свыше 1 млрд. бактериальных клеток. Они-то и гидролизуют добавленную мочевины.

Приготовление экстракта уреазы, определение её активности.

Очистить 6-8 арбузных семечка от кожуры и растереть ядра в ступке с 20 мл воды. Данный экстракт слить в пробирку и его можно использовать для проведения опытов.

1. В четыре пробирки внести по 5 мл экстракта. Одну из пробирок опустить в кипящую водяную баню на 5-10 с (для инактивации фермента) и охладить до комнатной температуры. В эту и еще одну пробирку добавить по 0,5-1,0 мл 1%-ного раствора мочевины и затем сразу несколько капель кислотно-щелочного индикатора с зоной перехода в нейтральной среде (например, фенолфталеин).

2. После добавления субстрата (мочевины) и индикатора обе пробы ставили в водяную баню (около 40 °С) и с интервалом 10-15 мин отмечали изменение окраски в пробирках. Обычно 15-20 мин инкубации бывает достаточно для обнаружения разницы окраски содержимого пробирок. Если пробы инкубируются при комнатной температуре (20-25 °С), то время изменения окраски опытной пробы увеличивается до 30-40 мин.

Влияние некоторых токсикантов на активность уреазы.

Для проведения этих опытов взять экстракт уреазы, приготовленный из материала растительного происхождения (семечек кабачка).

Таким образом, взять 5 мл суспензии ферментативного препарата и добавить 1 мл токсиканта (солей тяжелых металлов, фенола), встряхнуть и добавить 2 мл раствора мочевины. Затем в пробирку добавить 2-3 капли спиртового раствора фенолфталеина, оставить при комнатной температуре на 3-5 мин (или немного подогреть на водяной бане). По интенсивности появляющейся окраски фенолфталеина судят об ингибировании фермента. Если окраска появляется, значит, уреaza сохраняет свою активность, так как выделяется аммиак, а если окраска индикатора не появляется, значит, реагент ингибирует фермент.

Лабораторная работа № 7. Выделение крахмала и исследование его свойств. Продолжительность работы 2 часа.

Ход работы.

Очистить клубни картофеля. Натереть картофель на тёрке, залить водой, дать отстояться и профильтровать через марлю. Когда крахмал осядет на дно, воду слить.

Опыт 1. Проверить растворимость крахмала в воде (горячей и холодной). Сделать вывод.

Опыт 2. Проверить реакцию йода с крахмалом. Для этого капнуть спиртовой раствор йода на выделенный крахмал.

Опыт 3. Кислотный гидролиз крахмала.

В пробирку наливают 2 мл крахмального клейстера и добавляют 2 мл раствора серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и через равные промежутки времени (2 минуты) пипеткой отбирают пробы раствора (по 0,5 мл) в 5–6 пробирок. В охлажденные пробы добавляют по 1–2 капли раствора йода в йодистом калии. Нагревание раствора прекращают, когда проба раствора с йодом становится слабо-желтой (не изменяет цвета).

После охлаждения с гидролизатом проводят качественную реакцию на глюкозу (нейтрализуют по каплям раствором гидроксида натрия и добавляют 0,5 мл раствора сульфата меди(II). Верхнюю часть пробирки осторожно нагревают до кипения).

Вопросы и задания

1. Что образуется при добавлении йода к крахмалу? Составьте схему взаимодействия.

2. По какой схеме гидролизуется крахмал? Изменяют продукты гидролиза окраску раствора йода?

3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

3.1 Вопросы к семинарским занятиям

Вопросы к первому семинару.

1. Дать определение макромолекулы, элементарного звена и степени полимеризации. Как влияет величина молекулярной массы на свойства высокомолекулярных соединений?
2. Методы инициирования радикальной полимеризации.
3. Охарактеризовать основные закономерности радикальной полимеризации. Привести схемы элементарных реакций на примере какого-либо конкретного мономера.
4. Технические методы проведения полимеризации (блочная полимеризация, полимеризация в растворе и в эмульсии). Примеры.
5. Как влияют параметры реакции поликонденсации на ход реакции, величину молекулярной массы образующегося полимера?
6. Каковы особенности строения стереорегулярных полимеров? В чем отличие свойств стереорегулярных полимеров по сравнению с нерегулярными полимерами аналогичного химического состава и почему?
7. Синтез полимеров в реакции поликонденсации. Каковы основные закономерности процесса? Примеры.
8. Классификация полимеров по химическому составу и структуре макромолекулы. Примеры.
9. Анионная полимеризация. Каковы основные закономерности протекания реакции? Примеры.
10. Термопластичные и термореактивные полимеры. Сходства, различия в строении и свойствах. Примеры.
11. Классификация полимеров по форме макромолекул. Как влияет форма макромолекулы на свойства полимеров? Примеры.
11. Номенклатура полимеров.
12. Принципы классификации полимеров.
13. Какие виды полимеров могут быть получены реакцией поликонденсации? Примеры.
14. Дать характеристику основных отличительных особенностей свойств высокомолекулярных соединений.
15. Каковы основные стадии радикальной полимеризации? Примеры.
16. Каковы основные стадии поликонденсации? Примеры.
17. Кинетика радикальной полимеризации.
18. Кинетика поликонденсации.
19. Понятие о дендримерах.
20. Катионная полимеризация. Каковы основные закономерности протекания реакции? Примеры.
21. Полиэлектролиты.

22. Дайте сравнительную характеристику методов получения полимеров полимеризацией и поликонденсацией. Приведите примеры.

23. Дайте характеристику основных отличительных особенностей высокомолекулярных соединений по сравнению с низкомолекулярными соединениями.

24. Природные и синтетические полимеры. Карбоцепные, гетероцепные, элементоорганические и неорганические полимеры.

25. Коллоидные системы.

26. Неограниченное набухание.

27. Ограниченное набухание.

28. Студни (гели).

29. Понятие «фаза». Фазовые состояния и фазовые переходы.

30. Метод седиментации (центрифугирования).

31. Классификация волокон (с примерами).

32. Классификация структуры полимерных цепей по Китайгородскому А.И.

33. Молекулярно-массовое распределение при поликонденсации.

34. Сольватация. Гидрогели.

35. Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии.

36. Теломеризация.

37. Анизотропия механических свойств полимеров

38. Композиционные материалы (композиты).

39. Истинные растворы ВМС.

40. Кинетика набухания полимеров (рисунок с пояснениями).

41. Физические состояния и переходы аморфных линейных полимеров.

На основе этих вопросов произвольно (преподавателем) формируются билеты для 1 рейтинговой контрольной работы (по 2) для контроля знаний, которая проводится на этом семинаре.

Вопросы ко 2 семинару.

1. Внутримолекулярные превращения.

2. Полимераналогичные превращения.

3. Реакции сшивания.

4. Механическая деструкция.

5. Термическая деструкция.

6. Фотохимическая деструкция.

7. Радиационная и ультразвуковая деструкция.

8. Окислительная деструкция.

9. Деструкция под действием омыляющих веществ.

10. Деструкция под действием биологических факторов.

11. Старение ВМС.

12. Явление утомления и усталости ВМС
13. Ингибиторы для предотвращения старения полимеров.
14. Пластмассы. Норпласты.
15. Компаундирование.
16. Каландрование.
17. Литье.
18. Отливка пленок.
19. Прямое прессование.
20. Экструзия.
21. Вспенивание.
22. Армирование.
23. Прядение из расплава.
24. Сухое прядение.
25. Мокрое прядение.

На основе этих вопросов произвольно (преподавателем) формируются билеты для 2 рейтинговой контрольной работы (по 2) для контроля знаний, которая проводится на этом семинаре.

Третье семинарское занятие посвящено нуклеиновым кислотам (согласно программе). На нем рассматриваются задачи следующего плана:

Контрольные задачи

1. В одной исследовательской лаборатории изучен участок одной из цепочек молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Оказалось, что он состоит из 24 мономеров-нуклеотидов: ГТГ ТАА ЦГА ЦЦГ АТА ЦТГ ТАЦ АЦЦ Каково строение соответствующего участка второй цепочки той же молекулы ДНК?
2. Молекула ДНК распалась на две цепочки. Одна из них имеет строение: ТАГ АЦТ ГГТ АЦА ЦГТ ГГТ ГАТ ТЦА Какое строение будет иметь вторая молекула ДНК, когда указанная цепочка достроится до полной двухцепочечной молекулы?
3. Полипептидная цепь одного белка животных имеет следующее начало: лизин — глутамин — треонин — аланин — аланин — аланин — лизин... С какой последовательности нуклеотидов начинается ген, соответствующий этому белку?
4. Одна из цепей рибонуклеазы (фермента поджелудочной железы) состоит из 16 аминокислот: Глу — Гли — Асп — Про — Тир — Вал — Про — Вал — Про — Вал — Гис — Фен—Асн — Ала — Сер — Вал. Определите структуру участка ДНК, кодирующего эту часть рибонуклеазы.

5. Какой последовательностью нуклеотидов ДНК кодируется участок белка, если он имеет следующее строение: пролин — валин — аргинин — пролин — лейцин — валин — аргинин?
6. Меньшая цепь мономеров в молекуле инсулина (так называемая цепь А) заканчивается такими аминокислотами: лейцин — тирозин — аспарагин — тирозин — цистеин — аспарагин. Какой последовательностью нуклеотидов ДНК кодируется данная цепь молекулы?
7. Какая последовательность аминокислот кодируется такой последовательностью нуклеотидов ДНК: ЦЦТ АГТ ГТГ ААЦ ЦАТ ТЦА?
8. С. какой последовательности аминокислот начинается белок, если он закодирован такой последовательностью нуклеотидов: АЦГ ЦЦЦ АТГ ЦЦ ГГТ АЦЦ? Каким станет начало полипептидной цепи синтезируемого белка, если под влиянием рентгеновских лучей пятый нуклеотид окажется выбитым из молекулы ДНК?
9. Определите порядок следования аминокислот в участке молекулы белка, если известно, что он кодируется такой последовательностью нуклеотидов ДНК: ТГА ТЦ ГТТ ТАТ ГЦГ ЦЦЦ. Как изменится белок, если химическим путем будут удалены девятый и тринадцатый нуклеотиды?
10. Назовите последовательные мономеры участка молекулы белка, который синтезируется на основе информации, «записанной» в молекуле ДНК таким порядком нуклеотидов: ТЦТ ЦЦЦ ААА ААГ АТА ИГ ЦАТ. Как отразится на строении белка выпадение из молекулы ДНК первого нуклеотида?
11. Исследования показали, что в иРНК содержится 84% гуанина, 18% урацила, 28% цитозина, 20% аденина. Определите процентный состав азотистых оснований в участке ДНК, являющегося матрицей для данной иРНК.
12. Исследования показали, что в и-РНК содержится 34% гуанина, 18% урацила, 28% цитозина и 20% аденина. Определите процентный состав азотистых оснований в участке ДНК, являющейся матрицей для данной и-РНК.
13. На фрагменте одной нити ДНК нуклеотиды расположены в последовательности: А–А–Г–Т–Ц–Т–А–Ц–Г–Т–А–Т. Определите процентное содержание всех нуклеотидов в этом фрагменте ДНК и длину гена.

Вопросы к 4 семинарскому занятию.

1. Что такое биополимеры.
2. Функции нуклеиновых кислот в живых организмах.
3. Функции белков в живых организмах.

4. Функции углеводов в живых организмах.
5. Роль нековалентных взаимодействий в функционировании биополимеров.
6. Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.
7. Что такое первичная структура белка. Свойства первичной структуры белка.
8. Вторичная структура белка. Характеристика α -спирали.
9. Характеристика β -структуры.
10. Третичная структура белка.
11. Четвертичная структура белка.
12. Что такое олигомерные белки. Примеры.
13. Фибриллярные белки. Примеры.
14. Глобулярные белки. Примеры.
15. Классификация моносахаридов.
16. Классификация олигосахаридов.
17. Классификация полисахаридов.
18. Резервные полисахариды.
19. Гликопротеины и протеогликаны.
20. Мукополисахариды. Примеры.
21. Характеристика первичной структуры белка.
22. Вторичная структура нуклеиновых кислот.
23. В-Форма ДНК.
24. А-Форма ДНК (РНК).
25. Z-ДНК.
26. Третичная структура нуклеиновых кислот.
27. Нуклеосомы и наднуклеосомная укладка хроматина.
28. Белок-белковые взаимодействия. Примеры.
29. Белоксодержащие комплексы (функции и особенности структуры).
30. Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса.
31. Функции протеогликанов.
32. Функции гликопротеинов.
33. Рибонуклеопротеиды.
34. Нуклеокапсиды вирусов. Ретровирусы.

На основе этих вопросов (по 2) и задач третьего семинара (2) произвольно (преподавателем) формируются билеты для 3 рейтинговой контрольной работы для контроля знаний, которая проводится на этом семинаре.

3.2 Вопросы к экзамену

1. Общие представления о высокомолекулярных соединениях (ВМС), основные понятия и определения.
2. Уникальные свойства биополимеров.
3. Ограниченное набухание.
4. Высокомолекулярные соединения, их роль в природе и значение в народном хозяйстве.
5. Функции белков в организме.
6. Радикальная полимеризация.
7. Напишите реакцию получения полиэтилена.
8. Классификация полимеров по происхождению.
9. Функции нуклеиновых кислот в организме.
10. Катионная полимеризация.
11. Напишите реакцию получения полипропилена.
12. Классификация полимеров по строению главной цепи.
13. Функции углеводов в организме.
14. Анионная полимеризация.
15. Понятие о гомо- и сополимерах.
16. Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.
17. Неограниченное набухание.
18. Понятие о дендримерах.
19. Первичная структура белка.
20. Коллоидные растворы.
21. Понятие о стереорегулярности полимеров. Примеры.
22. Вторичная структура белка.
23. Дисперсии и эмульсии.
24. Классификация полимеров по форме макромолекул.
25. Третичная структура белка.
26. Студни и гели.
27. Классификация полимеров по отношению к нагреванию. Примеры полимеров.
28. Понятие о фибриллярных и глобулярных белках.
29. Метод седиментации (центрифугирования).
30. Ступенчатая полимеризация.
31. Строение и функции коллагена в организме.
32. Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты).
33. Влияние условий проведения на процесс полимеризации.
34. Структура и особенности глобулярных белков.
35. Понятие об агрегатных и фазовых состояниях полимеров.
36. Классификация волокон (с примерами).
37. Олигосахариды.
38. Способы проведения поликонденсации.
39. Кинетика, катализ при поликонденсации.
40. Состав и структура дисахаридов.

41. Классификация структуры полимерных цепей по Китайгородскому А.И.
42. Молекулярно-массовое распределение при поликонденсации.
43. Резервные полисахариды.
44. Кристаллическое фазовое состояние полимеров.
45. Полимеризация в растворе.
46. Гликопротеины и протеогликаны.
47. Значение процесса поликонденсации в природе и технике.
48. Сольватация. Гидрогели.
49. Мукополисахариды.
50. Эмульсионная полимеризация.
51. Понятие о физических состояниях аморфных полимеров.
52. Первичная структура нуклеиновых кислот.
53. Превращения полимеров, не вызывающим существенного изменения степени их полимеризации.
54. Пластификация полимеров.
55. А-форма ДНК (РНК).
56. Суспензионная полимеризация.
57. Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии.
58. Z-ДНК.
59. Компаундирование.
60. Понятие о пластмассах. Норпласты.
61. Полиморфизм ДНК.
62. Теломеризация.
63. Анизотропия механических свойств полимеров.
64. Вторичная и третичная структура РНК.
65. Химические превращения полимеров, приводящие к изменению молекулярной массы полимера.
66. Композиционные материалы (композиты).
67. Нуклеосомы.
68. Механическая деструкция полимеров.
69. Термическая деструкция.
70. Наднуклеосомная укладка ДНК.
71. Сравнение процессов полимеризации и поликонденсации.
72. Фотохимическая деструкция.
73. Белок-белковые взаимодействия. Примеры.
74. Каландрование.
74. Радиационная и ультразвуковая деструкция полимеров.
76. Типы белок-белковых взаимодействий.
77. Литье.
78. Химическая деструкция полимеров.
79. Белок-содержащие комплексы: функции и особенности структуры.
80. Прямое прессование. Вспенивание.

- 81. Экструзия. Прядение.
- 82. Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса.
- 83. Старение ВМС и меры его предотвращения.

4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

4.1 Список литературы

Основная:

1. Гросберг, А.Ю. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики / А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов; пер. с англ. А.А. Аэрова. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 303 с.
2. Кузнецов, А.К. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров» / А.К.Кузнецов, И.М. Захарова; ГОУ ВПО «Иван. гос. хим.-технол. ун-т». – Иваново, 2007 – 98 с.
3. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева; под ред. Л.И. Галицкой. – М.: КолосС, 2007. – 366 с.
4. Платэ, Н.А. Избранные труды: в 2 т. / Н.А. Платэ. – М.: Наука, 2009. – Т. 1.: Химия полимеров. – 344 с.
5. Северин, Е.С. Биохимия / Е.С. Северин, Т.Л. Алейникова, Е.В. Осипов. – М.: Медицина, 2000. – 166 с.
6. Семчиков, Ю.Д. Введение в химию полимеров / Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, С.Д. Зайцев. – СПб.: Лань, 2012. – 224 с.
7. Страйер Л. Биохимия / Л. Страйер. – М.: Мир, 2005. – 544 с.
8. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
9. Федосова, Н.Л. Химические основы полимеров и вяжущих веществ. Сборник задач и упражнений / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2005. – 176 с.
10. Шишонок, В.М. Высокомолекулярные соединения / В.М. Шишонок. – Мн.: Вышэйшая школа, 2013. – 542 с.

Дополнительная:

1. Аввакумова, Н.И. Практикум по химии и физике полимеров / Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др.; Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
2. Бортников, В.Г. Основы технологии переработки пластических масс / В.Г. Бортников. – Л.: Химия, 1983. – 304 с.
3. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
4. Кнорре, Д.Г. Биологическая химия / Д.Г.Кнорре, С.Д. Мызина. – Москва: Высшая школа, 2000. – 479 с.
5. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ. / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1974. – 255 с.
6. Филиппович Ю.Б. Практикум по общей биохимии / Ю.Б.Филиппович. – М.: Просвещение, 1982. – 311 с.

7. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Издательство БРЭ, 1988-1998. – 5т.
8. Шур, А.А. Высокомолекулярные соединения / А.А. Шур.– М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
9. Энциклопедия полимеров: в 3 т. – М.: Издательство БСЭ, 1977. – 3 т.
10. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – 223 с.

4.2 Программная документация

КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР

Учреждение образования
«Белорусский государственный педагогический университет
имени Максима Танка»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе БГПУ
В.М. Зеленкевич

29.12.2016
Регистрационный № УД-25-02/0/уч.

ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальности:
1– 02 04 01 Биология и химия

2016 г.

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта высшего образования первой ступени ОСВО 1-02 04 01-2013, утвержденного 30.08. 2013, регистрационный № 88 для специальности 1-02 04 01 Биология и химия

СОСТАВИТЕЛЬ:

Н.Г. Васильева, доцент кафедры химии учреждения образования «Белорусский государственный университет имени Максима Танка», кандидат химических наук, доцент

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

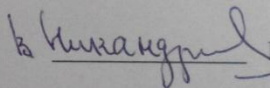
Кафедра химии высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета;

В.Е.Исаков, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой химии
(протокол № 5 от 5.12.2016 г.)

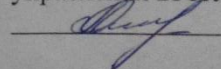
Заведующий кафедрой

 В.Н.Никандров

Научно-методическим советом учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка»
(протокол № 2 от 27.12.2016 г.)

Оформление учебной программы и сопровождающих ее материалов действующим требованиям Министерства образования Республики Беларусь соответствует.

Методист учебно-методического
управления БГПУ

 Е.А. Кравченко

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная дисциплина «Основы химии полимеров» предусмотрена образовательным стандартом и учебным планом подготовки студентов по специальности 1-02 04 01 Биология и химия, является компонентой УВО цикла специальных дисциплин.

Учебная дисциплина «Основы химии полимеров» направлена на усвоение студентами педагогических специальностей университета фактического материала химии полимеров и биополимеров, основывается на теоретических закономерностях общей и органической химии, физической химии и биохимии.

Целью преподавания учебной дисциплины является формирование системных знаний о структуре, синтезе и свойствах полимеров с учетом специфических функций и особенностей строения биополимеров.

К основным **задачам** учебной дисциплины относятся:

- изучение строения органических полимеров и биополимеров;
- изучение химических основ промышленного получения синтетических полимеров и материалов на их основе, а также закономерностей синтеза и трансформаций биополимеров;
- изучение основных химических процессов модификации и физико-химических свойств полимеров;
- изучение роли биополимеров в протекании важнейших процессов, лежащих в основе жизнедеятельности организмов.

Данная учебная дисциплина базируется на основе следующих учебных дисциплин: «Общая неорганическая и органическая химия», «Органическая химия», «Физическая и коллоидная химия». Учебная дисциплина «Основы химии полимеров» связана со смежными дисциплинами: «Методика преподавания химии», «Биологическая химия».

Изучение учебной дисциплины «Основы химии полимеров» должно обеспечивать формирование у студентов академических, социально-личностных и профессиональных компетенций.

Требования к академическим компетенциям

Студент должен:

АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.

АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.

АК-3. Владеть исследовательскими навыками.

АК-4. Уметь работать самостоятельно.

АК-7. Иметь навыки, связанные с использованием технических устройств, управлением информацией и работой с компьютером.

Требования к социально-личностным компетенциям

Студент должен быть способен:

СЛК-4. Владеть навыками здоровьесбережения.

СЛК- 6. Уметь работать в команде.

Требования к *профессиональным* компетенциям студента

Студент должен:

ПК-14. Развивать навыки самостоятельной работы обучающихся с учебной, справочной, научной литературой и др. источниками информации.

В результате изучения учебной дисциплины студент должен **знать**:

- основные понятия химии полимеров;
- принципы классификации полимеров;
- строение и методы синтеза мономеров синтетических полимеров;
- способы синтеза важнейших промышленных полимеров, закономерности биосинтеза биополимеров в живых организмах;
- основные химические превращения полимеров;
- структуру, физико-химические свойства и функции биополимеров;
- основные типы надмолекулярных комплексов, формирующихся в результате взаимодействия биополимеров.

После изучения дисциплины студент должен **уметь**:

- анализировать структуру полимерных соединений, планировать схемы получения и модификации полимеров;
- проводить синтез и исследование свойств полимеров и биополимеров в рамках программы лабораторного практикума по дисциплине;
- интерпретировать полученные данные, проводить расчеты для установления строения полимерных соединений.

В результате изучения учебной дисциплины студент должен **владеть**:

- важнейшими приёмами и алгоритмами решения расчетных и ситуационных химических задач.

Основными методами (технологиями) обучения дисциплины, которые соответствуют ее цели и задачам, являются: проблемное обучение (проблемное изложение, частично-поисковый метод).

Изучение материала данной учебной дисциплины должно содействовать развитию профессиональной эрудиции и творческого мышления студентов. Вопросы, рассмотренные в процессе изучения дисциплины, позволяют студентам углубить и конкретизировать знания о методах получения полимеров, о химических превращениях полимеров, о роли биополимеров в процессах жизнедеятельности клетки.

Всего на изучение учебной дисциплины на дневной форме получения образования в восьмом семестре учебным планом специальности отводится 126 часов, из них аудиторных – 48. Распределение аудиторных часов по видам деятельности: 24 часа лекций, 16 часов лабораторных занятий, 8 часов семинаров. На самостоятельную (внеаудиторную) работу студента отводится 42 часа.

**Распределение бюджета учебного времени
дневная форма получения образования**

№ п/п	Разделы и темы программы	Количество аудиторных часов			
		Всего	лекций	лаборатор- ных занятий	семинаров
8 семестр					
Раздел 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений		26	14	8	4
1.1	Основные понятия и определения	2	2	-	-
1.2	Синтез полимеров	10	4	6	-
1.3	Полимерные тела и поведение полимеров в растворах	6	4	-	2
1.4	Химические превращения полимеров	2	2	-	-
1.5	Получение изделий из полимеров	6	2	2	2
Раздел 2. Химия биополимеров		22	10	8	4
2.1	Биополимеры. Строение, свойства и функции белков	8	4	4	-
2.2	Олиго- и полисахариды	6	2	4	-
2.3	Полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты	4	2	-	2
2.4	Надмолекулярные структуры	4	2	-	2
ВСЕГО		48	24	16	8

Текущая аттестация проводится в соответствии с учебным планом специальности в форме экзамена в восьмом семестре.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений

Тема 1.1. Основные понятия и определения

Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических дисциплин. Её роль в научно-техническом прогрессе и основные исторические этапы ее развития.

Понятия о полимерах, биополимерах, олигомерах, макромолекулах, мономерном звене, степени полимеризации, контурной длине цепи. Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения.

Важнейшие свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул. Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна и пленки, покрытия, клеи).

Классификация полимеров в зависимости от происхождения, строения основной цепи, топологии макромолекул. Природные и синтетические полимеры. Органические, элементоорганические и неорганические полимеры. Линейные, разветвленные, лестничные и сшитые полимеры, дендримеры. Гомополимеры, сополимеры, блок-сополимеры, привитые сополимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры. Стереои́зомерия и стереорегулярные макромолекулы. Изотактические и синдиотактические полимеры.

Тема 1.2. Синтез полимеров

Классификация основных методов получения полимеров.

Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся при радикальной полимеризации. Полимеризация при глубоких степенях превращений. Обрыв цепи. Реакционная способность мономеров и радикалов.

Радикальная сополимеризация. Получение статистических, привитых и блок-сополимеров. Относительные реакционные способности мономеров и радикалов. Роль стерических, полярных и других факторов. Способы проведения полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии.

Ионная полимеризация. Катионная и анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в ионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при ионной полимеризации. Влияние природы растворителя. Кинетика процесса. “Живые цепи”.

Поликонденсация (конденсационная полимеризация). Типы реакций поликонденсации. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов. Мономеры, элементарные стадии процесса. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации. Кинетика поликонденсации. Проведение поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз.

Синтез мономеров. Препаративные и промышленные методы синтеза мономеров, применяемых для получения полимеров по реакциям полимеризации и поликонденсации. Теоретические и технологические особенности этих методов. Технологические процессы производства базового сырья для мономеров (переработка нефти и угля, природного и попутного газов).

Тема 1.3. Полимерные тела и поведение полимеров в растворах

Структура и основные физические свойства полимерных тел. Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул. Аморфные и кристаллические полимеры. Свойства аморфных полимеров. Высокоэластическое состояние. Стеклообразное состояние. Особенности полимерных стекол. Хрупкость полимеров. Вязко-текучее состояние. Пластификация полимеров. Свойства кристаллических полимеров. Ориентированные структуры кристаллических и аморфных полимеров. Анизотропия механических свойств. Композиционные материалы.

Макромолекулы в растворах. Неограниченное и ограниченное набухание. Определение размеров макромолекул. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов. Диффузия макромолекул в растворах. Седиментация макромолекул (ультрацентрифугирование). Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты). Концентрированные растворы полимеров и гели.

Тема 1.4. Химические превращения полимеров

Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул.

Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Деструкция полимеров. Механизм цепной и случайной деструкции. Деполимеризация. Термоокислительная и фотохимическая деструкция. Механодеструкция. Радиационная деструкция. Принципы стабилизации полимеров. Сшивание полимеров (вулканизация каучуков, отверждение эпоксидных смол).

Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и

изделий. Привитые и блок-сополимеры - основные принципы синтеза и физико-химические свойства.

Тема 1.5. Получение изделий из полимеров

Однородные и композиционные пластмассы. Состав пластических масс и назначение отдельных компонентов композиций: полимер, наполнитель, краситель, отвердитель, стабилизатор, пластификатор, антиоксидант.

Переработка полимеров: каландрование, литье, прямое прессование, формование, экструзия, вспенивание, армирование, прядение волокон. Вторичная переработка пластмасс.

Раздел 2. Химия биополимеров

Тема 2.1. Биополимеры

Биополимеры как структурная основа живых организмов. Роль биополимеров в обмене веществ и энергии в биологических системах. Участие в процессах регуляции и воспроизведения.

Низкомолекулярные соединения и биополимеры. Роль нековалентных взаимодействий в функционировании биополимеров. Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.

Тема 2.2. Строение, свойства и функции белков

Структура белков, уровни структурной организации белковых молекул. Первичная структура белка. Зависимость биологических свойств белков от первичной структуры. Вторичная и надвторичная структура белка. Образование третичной структуры белка, связи, участвующие в ее создании. Доменная организация белков, четвертичная структура белка. Формирование трехмерной структуры белка.

Тема 2.3. Олиго- и полисахариды

Природные углеводы и их производные. Олигосахариды, структура и свойства. Полисахариды, структура, классификация, свойства. Биологическая роль полисахаридов, резервные и структурные полисахариды. Гомо- и гетерополисахариды. Мукополисахариды.

Тема 2.4. Полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты

Полинуклеотиды и нуклеиновые кислоты. Классификация и номенклатура. Роль нуклеиновых кислот в живом организме. Первичная структура нуклеиновых кислот. Вторичная структура нуклеиновых кислот, двойная спираль ДНК. Комплементарные и межплоскостные взаимодействия нуклеиновых оснований. Полиморфизм двойной спирали ДНК: А-, В-, и Z-формы ДНК. Третичная структура ДНК (суперспирализация).

Макромолекулярная структура и функции РНК, типы РНК: рибосомная, транспортная, матричная.

Тема 2.5. Надмолекулярные структуры

Белок-белковые взаимодействия. Особенности строения и функционирования олигомерных белков. Комплексы белков с природными олигоаминами и синтетическими полиэлектролитами.

Липопротеины. Строение, свойства и функции клеточных мембран. Жидко-мозаичное строение мембран. Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса. Протеогликаны и гликопротеины. Липополисахариды.

Взаимодействие белков и нуклеиновых кислот. Нуклеопротеидные комплексы: хромосомы, рибосомы, вирусы.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ “ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ” ДНЕВНАЯ ФОРМА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Номер раздела, темы, занятия	Название раздела, темы, занятия; перечень изучаемых вопросов	Количество аудиторных часов				Материальное обеспечение занятия (наглядные, методические пособия и др.)	Литература	Формы контроля знаний
		лекции	практические (семинарские) занятия	лабораторные занятия	самостоятельная (внеаудиторная) работа студента			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
8 семестр								
1.	Раздел 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений (26 часов)	14	4	8	22			
1.1.	<i>Основные понятия и определения (2 ч)</i> 1. Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических дисциплин. Её роль в научно-техническом прогрессе и основные исторические этапы ее развития. 2. Понятия о полимерах, биополимерах, олигомерах, макромолекулах, мономерном звене, степени полимеризации, контурной длине цепи. Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения. 3. Важнейшие свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул. Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна и пленки, покрытия, клеи). 4. Классификация полимеров в зависимости от	2			4	Компьютерная презентация	[1-5]	Конспект

	происхождения, строения основной цепи, топологии макромолекул. Природные и синтетические полимеры. Органические, элементоорганические и неорганические полимеры. Линейные, разветвленные, лестничные и сшитые полимеры, дендримеры. Гомополимеры, сополимеры, блок-сополимеры, привитые сополимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры. Стереои́зомерия и стереорегулярные макромолекулы. Изотактические и синдиотактические полимеры.							
1.2.	Синтез полимеров (10 ч)	4		4	4			
1.2.1.	Полимеризация (2 ч) 1. Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации. Радикальная сополимеризация. Получение статистических, привитых и блок-сополимеров. Относительные реакционные способности мономеров и радикалов. Роль стерических, полярных и других факторов. Способы проведения полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии. 2. Ионная полимеризация. Катионная и анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в ионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при ионной полимеризации. Влияние природы растворителя. Кинетика процесса. “Живые цепи”.	2 .			4	Компьютерная презентация	[1-5]	Конспект
1.2.2.	Радикальная полимеризация (4 ч) 1. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Кинетика радикальной полимеризации. Обрыв цепи. Реакционная способность мономеров и радикалов.			4 Л.р.1 , 2		Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[1-5,8-9]	Защита лаборатор-ных работ
1.2.3.	Поликонденсация (2 ч) 1. Типы реакций поликонденсации. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов. Мономеры, элементарные стадии процесса.	2				Компьютерная презентация	[1-5]	Конспект

	2. Синтез мономеров. Препаративные и промышленные методы синтеза мономеров, применяемых для получения полимеров по реакциям полимеризации и поликонденсации. Теоретические и технологические особенности этих методов. Технологические процессы производства базового сырья для мономеров (переработка нефти и угля, природного и попутного газов).							
1.2.4.	Поликонденсация в массе (2 ч) 1. Типы реакций поликонденсации. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации. Кинетика поликонденсации. Проведение поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз.			2 Л.р. 3		Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[1-5,8-9]	Защита лабораторных работ
1.3.	Полимерные тела и поведение полимеров в растворах (6 ч)	4	2		6			
1.3.1.	Структура и основные физические свойства полимерных тел (2 ч) Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул. Аморфные и кристаллические полимеры. Свойства аморфных полимеров. Высокоэластическое состояние. Стеклообразное состояние. Особенности полимерных стекол. Хрупкость полимеров. Вязко-текучее состояние. Пластификация полимеров. Свойства кристаллических полимеров. Ориентированные структуры кристаллических и аморфных полимеров. Анизотропия механических свойств. Композиционные материалы.	2			2	Компьютерная презентация	[1-5]	Конспект
1.3.2.	Аморфные и кристаллические полимеры Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул. Свойства аморфных полимеров. Высокоэластическое состояние. Стеклообразное состояние. Особенности полимерных стекол. Хрупкость полимеров. Вязко-текучее состояние.		2				[1-5]	Рейтинговая контрольная работа 1

1.3.3.	Макромолекулы в растворах (2 ч) Неограниченное и ограниченное набухание. Седиментация макромолекул (ультрацентрифугирование). Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты). Концентрированные растворы полимеров и гели.	2			4		[1-5]	Конспект
1.4.	Химические превращения полимеров (2 ч)	2			4			
1.4.1.	Химические превращения полимеров (2 ч) 1. Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул. 2. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Деструкция полимеров. Механизм цепной и случайной деструкции. Деполимеризация. Термоокислительная и фотохимическая деструкция. Механодеструкция. Радиационная деструкция. Принципы стабилизации полимеров. Сшивание полимеров (вулканизация каучуков, отверждение эпоксидных смол). 3. Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и изделий. Привитые и блок-сополимеры - основные принципы синтеза и физико-химические свойства. Полимераналогичные превращения 1. Полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул.	2			4	Компьютерная презентация	[1-5]	Конспект
1.5	Получение изделий из полимеров (6 ч)	2	2	2	2			
1.5.1.	Переработка полимеров: каландрование, литье, прямое прессование, формование, экструзия, вспенивание, армирование, прядение волокон. Вторичная переработка пластмасс.	2			2	Компьютерная презентация.	[1-5]	Конспект, мини-рефераты.
1.5.2.	Однородные и композиционные пластмассы. Состав пластических масс и назначение отдельных компонентов			2 Л.р.		Лабораторное оборудование,	[1-5,8-9]	Защита лабораторных

	композиций: полимер, наполнитель, краситель, отвердитель, стабилизатор, пластификатор, антиоксидант.			4		реактивы, методическое описание		работ
1.5.3.	Химические превращения полимеров. Получение изделий из полимеров.		2				[1-5]	Рейтинговая контрольная работа 2
2.	Раздел 2. Химия биополимеров (22 часа)	10	8	4	20			
2.1.	Биополимеры. Строение, свойства и функции белков (8 ч) 1. Биополимеры как структурная основа живых организмов. Роль биополимеров в обмене веществ и энергии в биологических системах. Участие в процессах регуляции и воспроизведения. 2. Низкомолекулярные соединения и биополимеры. Роль нековалентных взаимодействий в функционировании биополимеров. Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.	2			10	Компьютерная презентация	[6-7]	Конспект, мини-рефераты.
2.1.1	Структура белков, уровни структурной организации белковых молекул (2 ч) Первичная структура белка. Зависимость биологических свойств белков от первичной структуры. Вторичная и надвторичная структура белка.	2				Компьютерная презентация	[6-7]	Конспект
2.1.2.	Качественные реакции на белки (2 ч) Ксантопротеиновая реакция. Нингидриновая реакция. Реакция Тамагочи. Взаимодействие с ионами металлов.			2 Л.р.5		Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[6-7, 10]	Защита лабораторных работ
2.1.3.	Структура белков, уровни структурной организации белковых молекул (2 ч) Образование третичной структуры белка, связи, участвующие в ее создании. Доменная организация белков, четвертичная структура белка. Формирование трехмерной структуры белка.	2				Компьютерная презентация	[6-7]	Конспект
2.1.4.	Исследование свойств белков (2 ч) Процессы растворения белка. Денатурация белка. Методы очистки белковых препаратов.			2 Л.р. 6		Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[6-7, 10]	Защита лабораторных работ

2.2.	Олиго- и полисахариды (6 ч)	2		4	4			
2.2.1.	Олиго- и полисахариды (2 ч) Природные углеводы и их производные. Олигосахариды, структура и свойства. Полисахариды, структура, классификация, свойства. Биологическая роль полисахаридов, резервные и структурные полисахариды. Гомо- и гетерополисахариды. Мукополисахариды.	2				Компьютерная презентация	[6-7]	Конспект
2.2.2.	Исследование свойств крахмала (4 ч) Природные полисахариды и их производные. Структура, классификация, свойства. Биологическая роль крахмала как резервного полисахарида.			4		Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[6-7, 10]	Индивидуальные задания. Защита лабораторных работ
2.3.	Полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты (4 ч)	2	2		6			
2.3.1.	Полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты (2 ч) 1. Полинуклеотиды и нуклеиновые кислоты. Классификация и номенклатура. Роль нуклеиновых кислот в живом организме. Первичная структура нуклеиновых кислот. Вторичная структура нуклеиновых кислот, двойная спираль ДНК. Комплементарные и межплоскостные взаимодействия нуклеиновых оснований. Полиморфизм двойной спирали ДНК: А-, В-, и Z формы ДНК. Третичная структура ДНК (суперспирализация). 2. Макромолекулярная структура и функции РНК, типы РНК: рибосомная, транспортная, матричная.	2			10	Компьютерная презентация	[6-7]	Конспект
2.3.2.	Полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты (2 ч) Построение нуклеотидных цепей, предсказание мутационных процессов. Расчеты по структуре молекул ДНК и РНК. Предсказание структуры белков на основании генетического кода.		2			Задачи и методические разработки	[6-7]	Индивидуальные задания

2.4.	Надмолекулярные структуры (4 ч) 1. Белок-белковые взаимодействия. Особенности строения и функционирования олигомерных белков. Комплексы белков с природными олигоаминами и синтетическими полиэлектролитами. 2. Липопротеины. Строение, свойства и функции клеточных мембран. Жидко-мозаичное строение мембран. Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса. Протеогликаны и гликопротеины. Липополисахариды.	2				Компьютерная презентация	[6-7]	Конспект
2.4.1.	Взаимодействие белков и нуклеиновых кислот. Нуклеопротеидные комплексы: хромосомы, рибосомы, вирусы.		2				[1-5, 7]	Рейтинговая контрольная работа 3
Всего по дисциплине 48 аудиторных часов		24	8	16	42			Экзамен

ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ УЧЕБНОЙ
ДИСЦИПЛИНЫ «ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ»

на 2019/2020 учебный год

№ п/п	Дополнения и изменения	Основание
1.	Внести в перечень основной литературы следующие источники: 1. ЭУМК «Основы химии полимеров» (госрегистрацией № 1311917379 от 15.01.2019г.) 2. Аскадский, А.А. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования / А.А. Аскадский, М. Н. Попова, В. И. Кондращенко. – М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов. – 2015. – 408 с.	Актуализация основной литературы по разделу учебной дисциплины.

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры химии
(протокол № 9 от 23 апреля 2019 г.)

Заведующий кафедрой
кандидат химических наук



В.В. Жилко

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета естествознания

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент



Н.В. Науменко

Методист учебно-методического отдела БГПУ



Е.А. Кравченко

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Шишонов, В. М. Высокомолекулярные соединения / В. М. Шишонов. – Мн. : Выш. школа, 2012. – 535 с.
2. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров / Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, С. Д. Зайцев. – СПб. : Лань, 2012. – 224 с.

Дополнительная

1. Аввакумова, Н. И. Практикум по химии и физике полимеров / Н. И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др.; Под ред. В.Ф. Куренкова. – М. : Химия, 1990. – 304 с.
2. Страйер, Л. Биохимия / Л. Страйер. – М. : Мир, 2005. – 544 с.
3. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М. : Высшая школа, 1992. – 512 с.
4. Кнорре, Д. Г. Биологическая химия / Д. Г. Кнорре, С. Д. Мызина. – М. : Высшая школа, 2000. – 479 с.
5. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров: пер. с англ. / Под ред. В. В. Коршака. – М. : Мир, 1974. – 255 с.
6. Филиппович, Ю. Б. Практикум по общей биохимии / Ю. Б. Филиппович. – М. : Просвещение, 1982. – 311 с.
7. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Издательство БРЭ, 1988-1998. – 5т.
8. Шур, А. А. Высокомолекулярные соединения / А. А. Шур. – М. : Высшая школа, 1981. – 656 с.
9. Энциклопедия полимеров: в 3 т. – М.: Издательство БСЭ, 1977. – 3 т.
10. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В. А. Кабанова. – М. : Химия, 1985. – 223 с.
11. Федосова, Н. Л. Химические основы полимеров и вяжущих веществ. Сборник задач и упражнений / Н. Л. Федосова, В. Е. Румянцева. – М. : Издательство Ассоциации строительных вузов, 2005. – 176 с.

ПЕРЕЧЕНЬ СРЕДСТВ ДИАГНОСТИКИ КОМПЕТЕНЦИЙ СТУДЕНТА

Для текущего контроля и самоконтроля знаний и умений студентов по учебной дисциплине «Прикладная химия» можно использовать следующий диагностический инструментарий:

- ✓ устный опрос;
- ✓ тестовый контроль;
- ✓ мини-рефераты;
- ✓ рейтинговые контрольные работы;
- ✓ защита лабораторных работ;
- ✓ экзамен.

Текущий контроль успеваемости проводится в форме устного или письменного опроса на практических занятиях с выставлением текущих оценок по десятибалльной шкале.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Целями самостоятельной работы студентов являются:

- активизация учебно-познавательной деятельности обучающихся;
- формирование у обучающихся умений и навыков самостоятельного приобретения и обобщения знаний;
- формирование у обучающихся умений и навыков самостоятельного применения знаний на практике;
- саморазвитие и самосовершенствование.

Самостоятельная работа, как важная составная часть учебного процесса, обеспечивается мотивацией, доступностью и качеством научно-методического и материально-технического обеспечения образовательного процесса, сопровождается системой контроля и способствует усилению практической направленности обучения.

При выполнении самостоятельной работы должны быть созданы условия, обеспечивающие активную роль обучающихся в самостоятельном получении знаний и систематическом применении их на практике.

Научно-методическое обеспечение самостоятельной работы по учебной дисциплине включает:

- учебную, справочную, методическую, иную литературу и ее перечень;
- доступ для каждого обучающегося к библиотечным фондам, электронным средствам обучения, электронным информационным ресурсам (локального доступа, удаленного доступа) по учебной дисциплине.

ТЕМАТИКА ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ
по дисциплине “Основы химии полимеров”
(16 часов)

Целью лабораторного практикума является обучение студентов навыкам выполнения экспериментальных исследований.

Лабораторные работы выполняются с использованием оборудования, посуды и реактивов, которые есть в наличии на кафедре химии.

Тематика лабораторных работ соответствует существующим учебным пособиям. Последовательность выполнения лабораторных работ определяются преподавателем.

РАЗДЕЛ 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений.

Лабораторная работа № 1. Полимеризация стирола в массе при различных концентрациях катализатора. Продолжительность работы 2 часа. Методика выполнения работы описана в [10], с. 18 - 20.

Лабораторная работа № 2. Получение разветвленных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина. Продолжительность работы 2 часа. Методика выполнения работы описана в [10], с. 86 - 88.

Лабораторная работа № 3. Получение поливинилового спирта из поливинилацетата. Продолжительность работы 2 часа. Методика выполнения работы описана в [10], с. 118 - 119.

Лабораторная работа № 4. Химические свойства и распознавание текстильных волокон. Продолжительность работы 2 часа. Собственная разработка.

РАЗДЕЛ 2. Химия биополимеров

Лабораторная работа № 5. Качественные реакции белков. Продолжительность работы 2 часа. Методика выполнения работы описана в [6], с. 61 - 67.

Лабораторная работа № 6. Получение препарата уреазы и исследование ее ферментной активности. Продолжительность работы 2 часа. Методика выполнения работы описана в [6], с. 123 – 124, 131.

Лабораторная работа № 7. Выделение крахмала и исследование его свойств. Продолжительность работы 4 часа. Методика выполнения работы описана в [6], с. 217 – 223, 239 - 240.

Тематика рейтинговых контрольных работ

1. Основные понятия и определения. Методы получения полимеров.
2. Химические превращения полимеров.
3. Биополимеры.

**ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ» С ДРУГИМИ
ДИСЦИПЛИНАМИ СПЕЦИАЛЬНОСТИ**

Название дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения по изменениям в структуре учебной программы по изучаемой дисциплине	Решение, принятое кафедрой, которая разработала учебную программу
Физическая и коллоидная химия	Кафедра химии	Студни, гели, сольватация	Утвердить, протокол № 4 от 10.11.2016
Органическая химия	Кафедра химии	Согласованы во время разработки учебных программ	Утвердить, протокол № 9 от 22.03.2016
Биологическая химия	Кафедра химии	Состав и функции белков, жиров и углеводов	Утвердить, протокол № 4 от 10.11.2016

КРИТЕРИИ ОЦЕНОК РЕЗУЛЬТАТОВ УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТА

Баллы	Показатели оценки
1	2
1 (один)	Отсутствие знаний и компетентности в рамках образовательного стандарта.
2 (два)	Фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта; знания отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины; неумение использовать научную терминологию дисциплины, наличие в ответе грубых и логических ошибок; пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.
3 (три)	Недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта; знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины; использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными и логическими ошибками; слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач; неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях изучаемой дисциплины; пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.
4 (четыре)	Достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта; усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины; логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок; владение инструментами и приборами учебной дисциплины, умение их использовать в решении стандартных задач; умение ориентироваться в основных теориях, направлениях по изучаемой дисциплине; работа под руководством преподавателя на лабораторных занятиях.
5 (пять)	Достаточные знания в объеме учебной программы; использование научной терминологии, грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы; владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач; усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины; умение ориентироваться в базовых теориях, направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку; самостоятельная работа на лабораторных занятиях, фрагментарное участие в групповых обсуждениях,

	достаточный уровень культуры исполнения заданий.
6 (шесть)	Полные и систематические знания в объеме учебной программы; использование необходимой научной терминологии, грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обобщения и обоснованные выводы; владение инструментами и приборами учебной дисциплины, способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы; усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины; умение ориентироваться в базовых теориях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку; активная самостоятельная работа на лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, достаточный уровень культуры исполнения заданий.
7 (семь)	Систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы; использование научной терминологии, грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные вывод и обобщения; владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении профессиональных задач; свободное владение типовыми решениями в рамках учебной программы; усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины; умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им аналитическую оценку; самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.
8 (восемь)	Систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы; использование научной терминологии, грамотное и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы и обобщения; владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач; способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы; усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины; умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им аналитическую оценку; самостоятельная работа на практических, лабораторных

	занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.
9 (девять)	Систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы; точное использование научной терминологии; грамотное и логически правильное изложение ответа на вопросы; владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач; полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины; умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им аналитическую оценку; умение делать обоснованные выводы и обобщения; способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы; систематическая, активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.
10 (десять)	Систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы; точное использование научной терминологии; грамотное и логически правильное изложение ответа на вопросы; безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач; полное усвоение основной и дополнительной литературы, по изучаемой учебной дисциплине; способность самостоятельно решать сложные проблемы в нестандартной ситуации; умение свободно ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им аналитическую оценку, использовать достижения других дисциплин; творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.