


УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ МАКСИМА ТАНКА»

Факультет естествознания
Кафедра химии
(рег. № УМ 25-3-148-2023)

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой

 А.Л. Козлова-Козыревская
« 1 » 12 2022 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета

 Н.В. Науменко
« 1 » 12 2022 г.



ЭЛЕКТРОННЫЙ
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
«ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ»
для специальности 1-02 04 01 Биология и химия

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

А.Л. Козлова-Козыревская, 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

« 22 » 12 2022 протокол № 4

СОДЕРЖАНИЕ

<u>ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА</u>	3
<u>1. Теоретический раздел</u>	5
<u>1.1 Содержание лекционного материала</u>	5
<u>1.1.1 Лекция 1</u>	5
<u>1.1.2 Лекция 2</u>	14
<u>1.1.3 Лекция 3</u>	30
<u>1.1.4 Лекция 4</u>	36
<u>1.1.5 Лекция 5</u>	42
<u>1.1.6 Лекция 6</u>	51
<u>1.1.7 Лекция 7</u>	58
<u>1.1.8 Лекция 8</u>	68
<u>1.1.9 Лекция 9</u>	79
<u>1.1.10 Лекция 10</u>	87
<u>2. Практический раздел</u>	108
<u>2.1 Содержание учебного материала к лабораторным занятиям</u>	108
<u>2.1.1 Лабораторные работы по теме «Физико-химия высокомолекулярных соединений»</u>	109
<u>2.1.2 Лабораторные работы по теме «Биополимеры»</u>	120
<u>3. Раздел контроля знаний</u>	127
<u>3.1 Вопросы к семинарским и практическим занятиям</u>	
<u>3.1.1 Семинар 1</u>	127
<u>3.1.2 Семинар 2</u>	128
<u>3.1.3 Практическое занятие 1</u>	129
<u>3.1.4 Практическое занятие 2</u>	129
<u>3.1.5 Практическое занятие 3</u>	129
<u>3.1.6 Практическое занятие 4</u>	131
<u>3.2 Вопросы к экзамену</u>	132
<u>4. Вспомогательный раздел</u>	135
<u>4.1 Список литературы</u>	135
<u>4.2 Программная документация</u>	137

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная дисциплина «Основы химии полимеров» занимает важное место в системе химико-педагогического образования, поскольку является дисциплиной, которая формирует общий научно-теоретический и практический уровень будущих специалистов. Изучение материала данного курса должно содействовать развитию профессиональной эрудиции и творческого мышления студентов. Вопросы, рассмотренные в процессе изучения дисциплины, позволяют студентам углубить и конкретизировать знания о методах получения и химических превращениях полимеров, о роли биополимеров в процессах жизнедеятельности клетки.

Будущему преподавателю химии и биологии знание основ химии полимеров необходимо не только в плане фундаментальной общехимической подготовки, но и для успешной профессиональной деятельности в школе.

Химия, физика и физико-химия высокомолекулярных соединений является одной из наиболее быстро развивающихся отраслей науки. Крупнейшие отрасли промышленности, такие как производство шин и резинотехнических изделий, пластмасс, волокон, пленок, лаков, клеев, электроизоляционных материалов, применяют и перерабатывают полимеры. Широкое использование и высокие темпы роста производства полимеров обусловлены разнообразием их физических, химических и механических свойств. Современный химик должен знать строение полимеров, методы их синтеза и понимать, как свойства полимера зависят от химической природы исходных мономеров.

В этом контексте электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) «Основы химии полимеров» (авторы: кандидаты химических наук, доценты кафедры химии Н.Г. Васильева и А.Л. Козлова-Козыревская) актуален для организации обучения дисциплине «Основы химии полимеров», являющейся дисциплиной государственного образовательного компонента согласно учебным планам Белорусского государственного педагогического университета имени Максима Танка.

Представленный ЭУМК разработан в соответствии с требованиями, предъявляемыми к составлению и утверждению учебно-методических комплексов.

Структурно ЭУМК 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.

Практический раздел содержит материал для проведения практических, семинарских и лабораторных занятий в соответствии с тематическим планом.

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

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

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1 Содержание лекционного материала

Теоретический раздел включает материал 10 лекций, где в сжатой форме (так как некоторое представление о полимерах (биополимерах) студенты имеют из уже изученных курсов, например, курса органической и биоорганической химии) изложены вопросы учебной дисциплины «Основы химии полимеров».

В помощь в освоении материала может оказаться полезной информация в СДО Moodle "Основы химии полимеров" (вкладка "Дистанционное образование) или материал блогов преподавателей по данной учебной дисциплине (блоги на главной страничке университета).

1.1.1 Лекция 1

Основные понятия и определения.

Молекулы огромного количества различных веществ по величине их молекулярных масс можно разделить на малые, средние и большие.

Так, к низкомолекулярным соединениям относятся вещества с молекулярной массой ниже 500, а вещества, обладающие большой молекулярной массой порядка 10^4 - 10^6 , называют высокомолекулярными (ВМС). Молекулы ВМС называют макромолекулами, а поведение и свойства их изучают в **химии и физике высокомолекулярных соединений**.

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

Термин «полимер» был предложен шведским химиком и минералогом И. Берцелиусом еще в 1833 г. Однако Берцелиус называл полимерами любые соединения с одинаковым химическим составом, но разными молекулярными массами. С его точки зрения уксусная кислота являлась полимером формальдегида. Современный смысл термины «полимер» и «полимеризация» получили лишь в 1861 г. в работах А.М. Бутлерова, изучившего полимеризацию бромистого винила $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ и др. виниловых соединений. До этого некоторые ученые лишь отмечали, что в ходе тех или иных реакций из низкомолекулярных веществ образуются какие-то смолистые остатки и нерастворимые порошки, но не изучали их. Истинные полимеры были открыты примерно в то же самое время – в середине 19-го века (полистирол, целлулоид и др.).

Наука о полимерах: по-настоящему заниматься исследованиями структуры полимеров начали только в 20-м веке. Первоначально считалось, что природные полимеры типа крахмала и целлюлозы состоят из особых, но обычных по длине молекул, которые обладают способностью образовывать коллоидные растворы. Автором принципиально другой точки зрения,

высказавшим предположении об необычно длинных макромолекулах, был немецкий химик Герман Штаудингер.

Необходимость найти замену натуральному каучуку для бурно развивающейся автомобильной промышленности стимулировала развитие науки о полимерах, которая окончательно сформировалась после Второй мировой войны.

Итак, высокомолекулярные вещества, состоящие из больших молекул цепного строения, называются **полимерами**.

Полимеры – (греч. πολύ- – много; μέρος – часть) – неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, состоящие из повторяющихся структурных звеньев, соединенных химическими связями.

Молекулярная масса полимеров может достигать десятков-сотен тысяч (иногда миллионов) атомных единиц массы. Поэтому молекула полимера называется **макромолекулой** (от греч. «макрос» – *большой, длинный*).

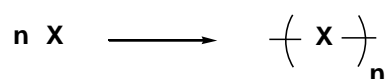
Олигомер (греч. ολίγος – малый, немногий, незначительный; μέρος – часть) – молекула в виде цепочки из *небольшого* числа одинаковых структурных звеньев. Этим олигомеры отличаются от полимеров, в которых число звеньев теоретически не ограничено. Верхний предел молекулярной массы олигомера зависит от его 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).

Например, в биохимии термин олигомер используется для обозначения коротких одноцепочечных фрагментов нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) Олигомерами также называются белковые комплексы, состоящие из двух и более субъединиц. При этом, комплексы из одинаковых субъединиц называются гомоолигомерами, а из разных – гетероолигомерами.

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

Мономер – (др.-греч. μέρος – один; μέρος – часть) – это низкомолекулярное вещество, образующее полимер в реакции полимеризации.



X – мономер; (–X–) – структурное звено; n – степень полимеризации;
(–X–) – полимер

Структурное (элементарное) звено (–X–) – многократно повторяющаяся группа атомов в цепной макромолекуле. В формуле макромолекулы это звено обозначается скобками. Если полимер получен в результате реакции полимеризации, то состав структурного звена

соответствует составу мономера и тогда структурное звено можно называть **мономерным**.

Степень полимеризации (n) – это число, показывающее, сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу. Так, для синтетических полимеров **n** равно $\sim 10^2$ - 10^4 , а самые длинные из известных природных макромолекул (ДНК) имеют степень полимеризации $\sim 10^9$ - 10^{10} .

Молекулярная масса полимера: все полимеры являются веществами полидисперсными, т.е. состоят из макромолекул с различными степенями полимеризации (различной длиной цепи). Так, когда в ходе реакции образуется полимер, то в каждую макромолекулу входит не строго постоянное число молекул мономера. Это зависит от того, в какой момент был прекращен рост цепи. Поэтому в одних макромолекулах мономерных (структурных) звеньев больше, а в других – меньше. Таким образом, образуются макромолекулы с разной степенью полимеризации, следовательно, с разной молекулярной массой. Поэтому степень полимеризации и молекулярная масса полимера являются средними величинами.

$$M_{\text{ср.}} (\text{макромолекулы}) = M (\text{звена}) \cdot n_{\text{ср.}}$$

Большинство экспериментальных методов определения молекулярной массы полимера дает среднечисловое значение **M**.

Кроме среднечисловой молекулярной массы полимера **M** в ряде случаев используется среднемассовое ее значение, когда усреднение ведется не по числу макромолекул, а по их массе.

Особые физические свойства полимеров и материалов на их основе:

- *эластичность* – способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (например, каучуки);
- *малая хрупкость* стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);
- *способность* макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и пленок).

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 (например, вулканизация каучука, дубление кож).

Особые свойства полимеров объясняются большой величиной их макромолекул и цепным строением.

Классификация полимеров.

По составу основной цепи выделяют:

• **Гомополимеры** – полимеры, построенные из одинаковых мономеров: $-A-A-A-A-$ (например, целлюлоза, состоящая из остатков β -D-глюкозы).

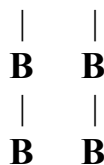
• **Сополимеры** – полимеры, цепочки молекул которых состоят из двух или более различных структурных звеньев: $-A-A-B-A-B-$ (например, нуклеиновая кислота, гиалуроновая кислота, белки).

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.

• **Блок-сополимеры**, состоящие из нескольких полимерных блоков. Сополимеры получают в результате реакций **сополимеризации**.

Возможные типы сополимеров:

- *чередующийся* $(A-B)_n$ *
- *периодический* $(A-B-A)_n$ *
- *статистический* $(A-A-B-A-A-A-B-B-A-B)$ *
- *блок-сополимер* $(A)_n-(B)_m$ *
- *привитой* – графтсополимер $(A-A-A-A-A-A-A-A-A-A)$

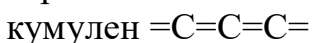
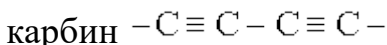


По строению главной цепи молекулы полимеров делятся на:

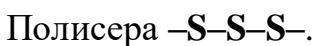
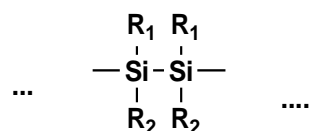
- **гомоцепные**: $-CH_2 - CH_2 - CH_2 -$, $-SiH_2 - SiH_2 -$
- **гетероцепные**: $-CH_2 - O - CH_2 - O -$, $-Si(CH_3)_2 - O -$.

Таким образом, гомоцепные полимеры имеют главную цепь, состоящую из одинаковых атомов. Если она состоит из атомов углерода, то такие полимеры называют **карбоцепными** (*полиэтилен, полистирол* и др.).

Другие углеродсодержащие полимеры:

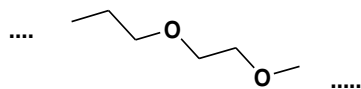


Если главная цепь состоит из атомов кремния, то полимеры называют **кремнийцепными** – *полисиланами*:

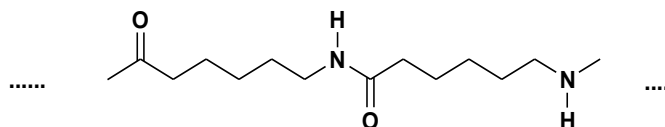


Бывают алюминийцепные, стронцийцепные и др. полимеры.

Гетероцепными называют такие полимеры, главная цепь которых состоит из различных атомов. К гетероцепным полимерам относятся простые эфиры, например, *полиэтиленгликоль*:



полипептиды:

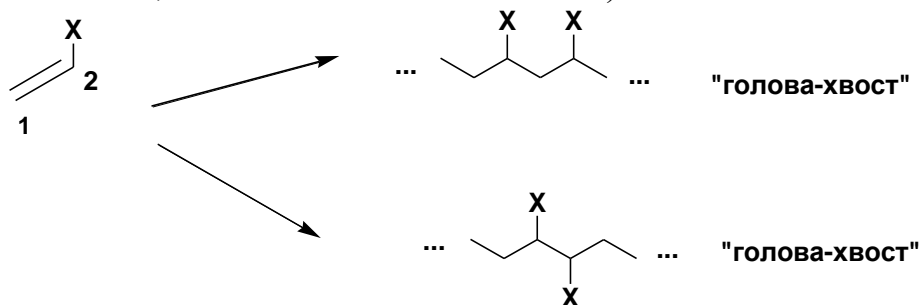


Устойчивость гомо- и гетероцепных полимеров зависит от прочности связей между атомами. Наиболее прочными являются связи между атомами углерода, а наименее прочными – между атомами азота и кислорода, все остальные элементы могут образовывать гомоцепные полимеры (S, P, Si, Te и т.д.).

По регулярности строения цепи.

Полимеры бывают:

- **регулярными** (присоединение мономерных звеньев по схеме «голова к хвосту» («головой» называется часть звена без заместителя, а «хвостом», соответственно, часть звена с заместителем)



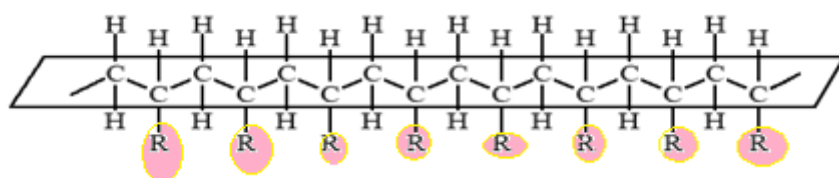
- **нерегулярными** (беспорядочное чередование мономеров различного химического состава).

Однако в большинстве случаев присоединение звеньев идет по типу «голова к хвосту» и при таком строении полимерная цепь довольно регулярна.

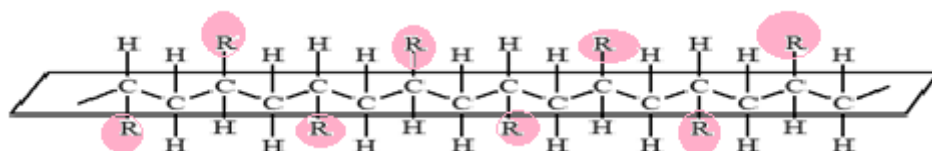
Если регулярность макромолекулярной цепи элементарных звеньев соблюдается не только на плоскости, но и в пространстве, то такие полимеры называются **стереорегулярными** (например, натуральный каучук, гуттаперча, целлюлоза).

Стереорегулярные полимеры делятся на:

- **изотактические** (например, изотактический полипропилен) – заместители (R) расположены по одну сторону плоскости главных связей (т.е. все звенья имеют одинаковую пространственную форму)

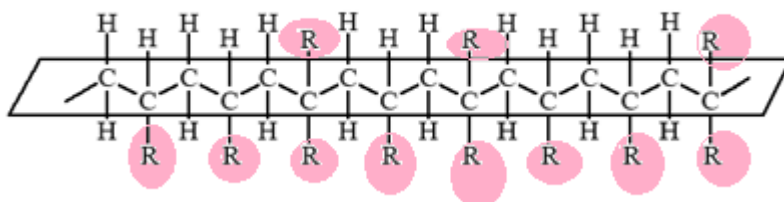


– **синдиотактический** (например, синдиотактический поливинилхлорид) – заместители (R) расположены по обе стороны плоскости главных связей с правильным чередованием направления заместителей (т.е. звенья разной пространственной конфигурации регулярно чередуются)



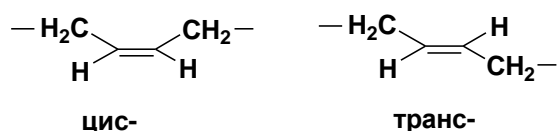
Большинство стереорегулярных полимеров имеют изотактическую структуру и только полипропилен, полибутадиен, полимеры некоторых полярных мономеров (например, винилхлорида), полученные методом радикальной полимеризации, при низких температурах, наряду с изотактической, имеют и синдиотактическую структуру.

Также возможно беспорядочное чередованием звеньев различной пространственной конфигурации. Такой полимер является стереонерегулярным, или **атактическим**:



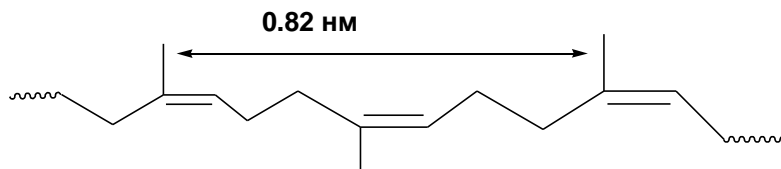
В целом, атактические полимеры по большинству эксплуатационных свойств уступают стереорегулярным полимерам такого же химического состава.

В случае полимеров, полученных на основе диеновых мономеров, в пространстве возможны цис- и транс-изомерные формы:

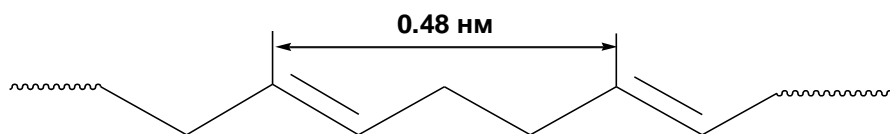


Пространственное (цис-, транс-) расположение также влияет на свойства полимерных материалов.

Так, цис-полиизопрен – натуральный каучук – обладает высокой эластичностью (цис-расположение заместителей приводит к тому, что молекулы каучука закручены в клубки):



Транс-полиизопрен – гуттаперча – не обладает высокой эластичностью (молекулы не закручены в клубки):

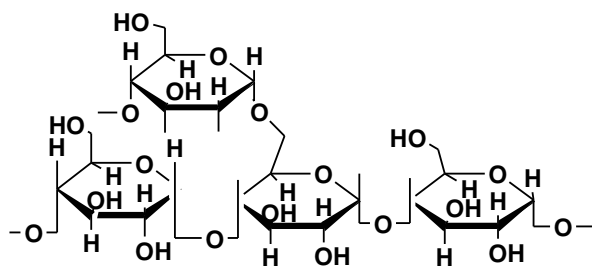


В зависимости от строения (топологии) основной цепи:

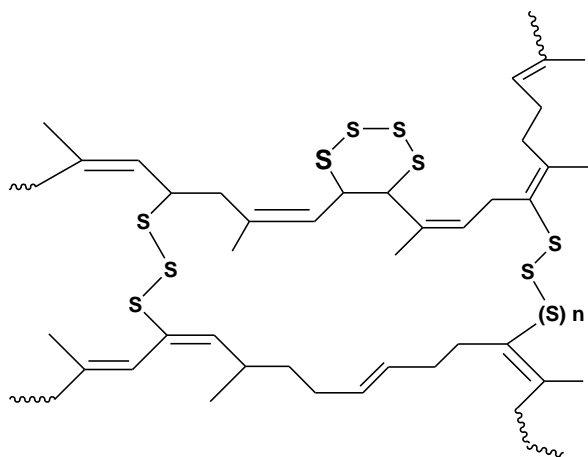
- **линейные** (структурные звенья соединены в длинные цепи последовательно одно за другим) (именно такую структуру имеют поливиниловый спирт, полистирол):



- **разветвленные** (макромолекулы разветвленных полимеров – это длинные цепи с короткими боковыми ответвлениями; такое строение имеют, например, полиэтилен высокого давления, амилопектин (компонент крахмала):



- **пространственные (сшитые)**, при которой длинные линейные молекулы соединены между собой поперечными химическими связями (например, резина (схема ниже), фенолформальдегидные смолы):



Линейные и разветвленные цепи полимеров можно превратить в пространственные структуры «сшиванием» с помощью света, радиации или под действием химических реагентов.

Геометрическая форма макромолекул существенно влияет на свойства полимеров. Так, линейные и разветвленные полимеры термопластичны, растворимы. Полимеры пространственного (сетчатого) строения не плавятся, не растворяются, а только набухают в растворителях.

По отношению к нагреванию полимеры делятся на:

- **термопластические;**
- **термореактивные.**

При нагревании термопластических полимеров их свойства постепенно изменяются и при достижении определенной температуры они переходят в вязкотекучее состояние. Плавление происходит преимущественно в результате уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия и увеличения кинетической энергии молекул. При охлаждении жидких термопластических полимеров наблюдаются обратные явления. Химическая природа полимера при этом не изменяется, процесс плавления и процесс отвердевания обратим.

К термопластическим полимерам относятся полиэтилен, полистирол и др.

При нагревании термореактивных полимеров свободные функциональные группы или неопределенные связи соседних макромолекул взаимодействуют друг с другом с образованием химических связей. Полимер приобретает сетчатую структуру. Такие полимеры не восстанавливают свои свойства при нагревании и последующем охлаждении. Примером таких полимеров служат фенолформальдегидные смолы, мочевиноальдегидные и другие смолы.

По развитию деформации (при комнатных температурах) полимеры делятся на:

- **пластомеры;**
- **эластомеры.**

Полимеры, которые легко деформируются при комнатной температуре, называют **эластомерами**, трудно деформируемые – **пластомерами** (пластиками).

По природе (происхождению) все полимеры можно разделить на три группы:

- **природные**
- **искусственные**
- **синтетические.**

Полимеры, встречающиеся в природе – органические вещества растительного (хлопок, шелк, натуральный каучук и др.) и животного (кожа, шерсть и др.) происхождения, а также минеральными веществами (слюда, асбест, естественный графит, природный алмаз и др.). Искусственные полимеры получают из природных полимеров путем их химической модификации. Одним из наиболее распространенных природных полимеров, который непрерывно регенерируется в процессе фотосинтеза, является целлюлоза. Нитроцеллюлоза и ацетатцеллюлоза – продукты химической модификации целлюлозы – искусственные полимеры. Они растворимы в ацетоне, хлороформе и др. растворителях. Эфиры целлюлозы используют для получения фотопленки и волокон.

Вискозная нить получается растворением природной целлюлозы в сероуглероде со щелочью с последующим ее выделением. Вискозная нить и целлюлоза природная имеют различную кристаллическую структуру, пластмасса целлулоид получается обработкой нитроцеллюлозы камфарой в присутствии спирта.

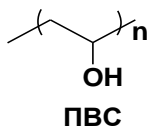
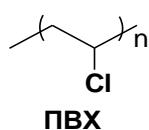
Синтетические полимеры получают из простых веществ путем химического синтеза. Основным преимуществом синтетических полимеров перед природными являются неограниченные запасы исходного сырья и широкие возможности синтеза полимеров с заранее заданными свойствами. Исходным сырьем для получения синтетических полимеров являются продукты химической переработки нефти, природного газа и каменного угля.

По полярности:

- **полярные;**
- **неполярные.**

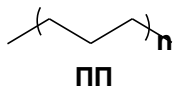
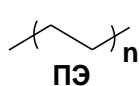
Полярные содержат полярные группы -ОН, -COОН, -CN, -Cl, -CONH₂.

Примеры: ПВС (поливиниловый спирт), ПВХ (поливинилхлорид)



Полярность полимера определяется величиной дипольного момента, который зависит от дипольных моментов полярных групп, распределенных вдоль цепи.

Неполярные: ПЭ (полиэтилен), ПП (полипропилен) и др. (не содержат полярных групп атомов).



1.1.2 Лекция 2

Синтез полимеров.

Основными методами получения полимеров являются:

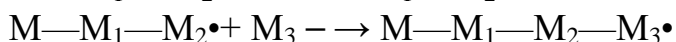
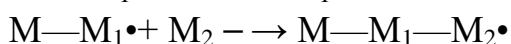
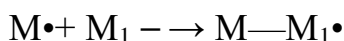
- полимеризация (полиприсоединение и поликонденсация);
- химическая **модификация полимеров, т.е. изменение молекулярного строения полимеров** в результате химической реакции.

В первом случае полимеры получают из мономеров, во втором – из уже имеющегося полимера.

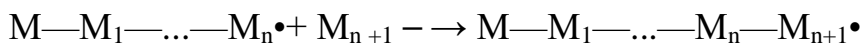
Процесс полимеризации включает стадии:

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

Полиприсоединение – 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:



.....



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 в процессе 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 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**.

Радикальная полимеризация.

Этапы:

1) **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:

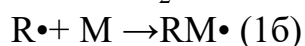
1) разложение инициатора I_n с образованием свободных радикалов $R\cdot$

K_1

$I_n \rightarrow 2R\cdot$ (1а) $HO-OH \rightarrow 2HO\cdot$ (инициаторы: 0,1-1% перекись, азо- или диазосоединения)

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

K_2

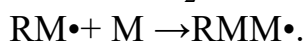


Скорость стадии иницирования определяется уравнением $V_1 = 2K_1 \cdot f[I]$

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

2) **Рост цепи** – основная стадия радикальной полимеризации: неспаренный электрон переходит от атома углерода радикала $R\cdot$ к концевому атому мономера, превращая растущую цепь в макрорадикал, к которому последовательно присоединяются молекулы мономера

K_2

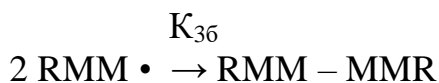


Скорость стадии определяется по формуле $V_2 = K_2[M][RM\cdot]$

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.

3) **Обрыв цепи** – третья 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:

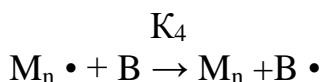


Скорость реакции обрыва цепи определяется уравнением $V_3 = K_3 [\text{M} \cdot]^2$, $K_3 = K_{3a} + K_{3b}$

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.

4) Передача цепи.

Стадия передачи цепи заключается в переносе активного центра макрорадикала на другую молекулу, присутствующую в реакционной смеси (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 относительно *низкой степенью полимеризации*. Передача цепи на макромолекулы приводит к образованию разветвленных и сшитых полимеров.

Реакции роста цепи и передачи цепи конкурируют друг с другом.

Радикальная сополимеризация.

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

Механизм сополимеризации не отличается от механизма полимеризации. Статистические и привитые сополимеры наиболее просто можно получить радикальной полимеризацией. 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 (например, сополимеризация акрилонитрила со стиролом). В данном случае разные мономеры сначала выстраиваются попарно, а затем эти пары образуют цепь.

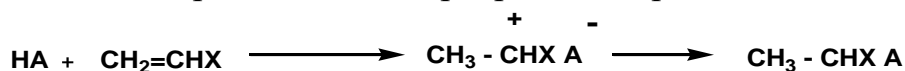
Ионная полимеризация.

Реакция получения полимеров, в которой активным центром является ион углерода (карбокатион или карбанион). Поэтому выделяют катионную и анионную полимеризацию. Для превращения углерода в ион используются различные катализаторы и поэтому ионная полимеризация называется каталитической.

Катионная полимеризация.

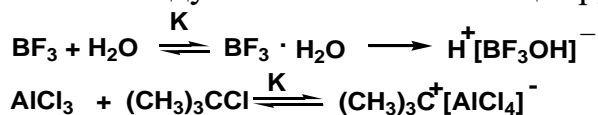
Инициаторами катионной полимеризации являются соединения, способные генерировать реакционноспособные катионы. Она может также возбуждаться ионизирующим излучением и фотохимически. В целом, можно выделить четыре основных способа иницирования катионной полимеризации:

1. Иницирование протонными кислотами. К наиболее употребляемым для иницирования катионной полимеризации относятся CF_3COOH , HClO_4 , HI и др. Сильные кислоты не могут быть использованы для этой цели из-за чрезмерной нуклеофильности аниона, что приводит к его соединению с карбокатионом и прекращению роста цепи:

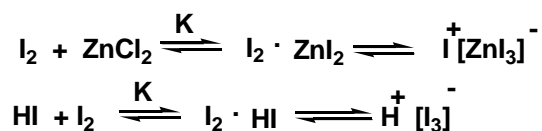


По этой причине смеси сильных кислот с алкенами образуют обычно аддукты состава 1:1 или низкомолекулярные смолы (олигомеры).

2. Кислоты Льюиса в сочетании с соединениями, являющимися донорами протона, или другими соединениями, способными генерировать катион, являются наиболее распространенными инициаторами катионной полимеризации. В качестве кислот Льюиса часто используются BF_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 и др., доноров протона – H_2O , ROH , RCOOH , доноров карбокатиона – $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$. Протоны и карбокатионы, способные к электрофильной атаке мономера, возникают в результате образования комплекса между компонентами иницирующей системы:



где K – константа равновесия, величина которой влияет на скорость катионной полимеризации. В качестве соинициаторов к кислотам Льюиса могут быть использованы также I_2 , Br_2 , F_2 . В связи с развитием методов псевдоживой катионной полимеризации (см. справку ниже) в последнее время получили особое распространение иницирующие системы, содержащие I_2 в сочетании с ZnI_2 или HI . В последнем случае I_2 ведет себя так же, как и кислота Льюиса.



Справка: живая полимеризация – это реакция полимеризации, при которой не происходит реакция обрыва цепи. Это означает, что когда весь мономер в вашей пробирке будет израсходован и превратится в полимер, то растущие макромолекулы будут все еще "живыми", то есть активными. Это означает, что если в пробирку добавить еще некоторое количество мономера, то реакция продолжится и макромолекулы станут еще больше. При **псевдоживой радикальной полимеризации** растущие цепи часть времени (большую) являются неактивными, другую часть времени (значительно меньшую) – активными, т.е. участвуют в реакции роста. Это происходит благодаря периодическим актам обратимого ингибирования.

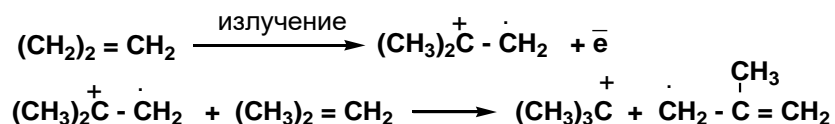
3. Иницирование ионизирующим излучением. При облучении винил-алкиловых эфиров, особенно склонных к катионной полимеризации, ионизирующим излучением на первом этапе образуются катион-радикалы:



которые димеризуются с образованием дикатионов, способных иницировать полимеризацию:



В случае изобутилена, имеющего подвижный атом водорода, возможна реакция катион-радикала с мономером:

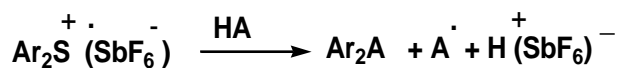


В результате образуются две активные частицы – катион и радикал. Изобутилен не способен к радикальной полимеризации, поэтому в данной ситуации возможна лишь катионная полимеризация.

4. Фотоиницирование катионной полимеризации. Данный способ инициирования возможен лишь в присутствии соединений, распадающихся под действием ультрафиолета на реакционноспособные катионы и достаточно стабильные анионы. К ним, в частности, относятся соли диарилиодония $Ar_2I^+(PF_6^-)$ и триарилсульфония $Ar_3S^+(SbF_6^-)$, которые претерпевают разрыв связей Ar-I или Ar-S при УФ-облучении, например:

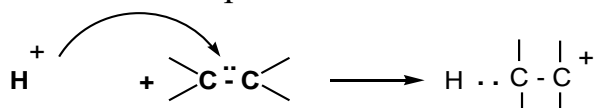


Далее образовавшийся катион-радикал вступает в окислительно-восстановительную реакцию с соединением – слабым донором протона типа спирта или воды:

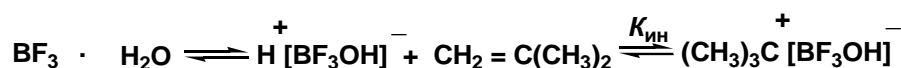


В результате образуется комплекс $\text{H}^+(\text{SbF}_6)^-$, способный инициировать катионную полимеризацию. Фотоиницируемая катионная полимеризация применяется в ряде высоких технологий, например, в прецизионной фотолитографии.

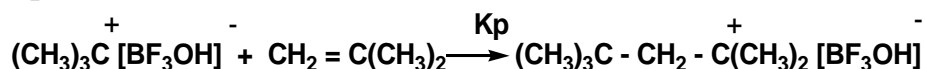
Реакция инициирования катионной полимеризации виниловых мономеров заключается в электрофильной атаке двойной связи мономера протоном или карбокатионом. В результате они образуют σ -связь за счет электронов π -связи мономера, при этом на последнем регенерируется положительный заряд:



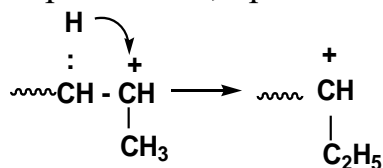
Ниже приведена реакция инициирования катионной полимеризации изобутилена комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соинициатор протонодонорного типа обычно берется в существенно меньшем количестве по сравнению с кислотой Льюиса:



Реакция роста цепи с точки зрения механизма подобна реакции инициирования:



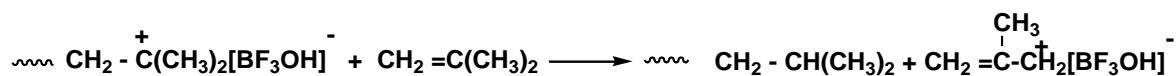
Индукционный эффект, создаваемый двумя метильными группами, стабилизирует образующийся карбокатион. В случае недостаточной устойчивости карбокатиона, например, при полимеризации пропилена, «нормальный» рост цепи может сопровождаться «изомеризационной полимеризацией», протекающей посредством переноса гидрид-иона:



В результате этой внутримолекулярной реакции олигомер пропилена, полученный катионной полимеризацией, содержит в качестве заместителей основной цепи не только метильные, но также этильные и другие углеводородные радикалы. В целом для катионной полимеризации характерны наиболее высокие значения константы скорости роста по сравнению с другими видами цепной полимеризации.

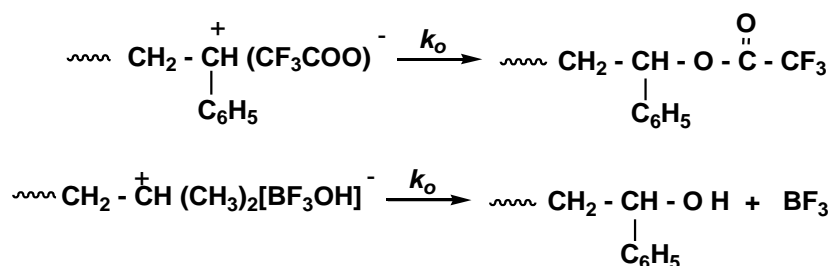
Реакции передачи цепи. Две реакции определяют молекулярную массу полимера – бимолекулярная реакция передачи цепи на мономер и спонтанная мономолекулярная на противоионы. В обоих случаях отрывается протон от предконцевого атома углерода макрокатиона.

При полимеризации алкенов реакция передачи цепи на мономер может осуществляться по альтернативному механизму путем переноса гидрид-иона от мономера к активному центру:



Движущей силой этой реакции в приведенном примере является образование аллильного катиона. Однако это не приводит к таким катастрофическим последствиям, к каким приводит образование аллильного радикала вследствие деградиационного переноса цепи при радикальной полимеризации.

Реакция обрыва кинетической цепи. Приведенные выше реакции не вызывают обрыва кинетической цепи, поскольку сопровождаются регенерацией активных центров или инициатора. Гибель активных центров или обрыв кинетической цепи в катионной полимеризации происходит в результате присоединения противоиона или его фрагмента к карбкатиону. Ниже приведены примеры обеих реакций:



В качестве передатчиков или обрывателей кинетической цепи в катионной полимеризации могут выступать вещества примесного характера или специально введенные вещества, способные генерировать анионы при атаке карбкатиона, такие как спирты, кислоты, ангидриды.

Скорость полимеризации. Уравнение скорости катионной полимеризации может быть получено тем же путем, которым было получено уравнение скорости радикальной полимеризации - исходя из принципа стационарного состояния. Отличие состоит в том, что при катионной полимеризации реакция обрыва кинетической цепи является мономолекулярной. Уравнение имеет вид:

$$V = \frac{Kk_{ин}k_p[I][IX][M]^2}{k_0},$$

где K- константа равновесия реакции комплексообразования инициатора и соинициатора; [I], [IX] – концентрации инициатора и соинициатора; $k_{ин}$, k_p , k_0 – константы скоростей иницирования, роста и обрыва цепи.

Степень полимеризации. Выражение для степени полимеризации при катионной полимеризации получается, исходя из тех же соображений, что и в случае радикальной полимеризации – путем деления скорости роста на

сумму скоростей обрыва материальной цепи. При необходимости учета реакций передачи цепи более удобно использовать обратную степень полимеризации, что приводит к выражению, весьма напоминающему основное уравнение кинетики радикальной полимеризации:

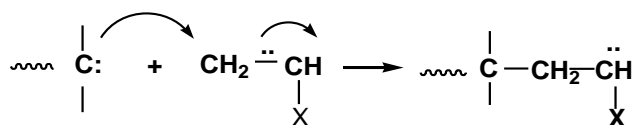
$$\frac{1}{\bar{p}_n} = \frac{k_o[M]}{k_p} + \frac{k_c[M]}{k_p} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

Здесь $C_M = k_M/k_p$, $C_S = k_S/k_p$ – относительные константы передачи цепи на мономер и растворитель; k_c – абсолютная константа скорости спонтанной передачи цепи на противоион.

Молекулярно-массовое распределение. Молекулярно-массовое распределение в катионной полимеризации аналогично тому, что имеет место на начальной стадии радикальной полимеризации в присутствии передатчика цепи и (или) при обрыве кинетической цепи в результате реакции диспропорционирования макрорадикалов. Эта аналогия обусловлена тем, что в обоих случаях при обрыве одна кинетическая цепь образует одну макромолекулу.

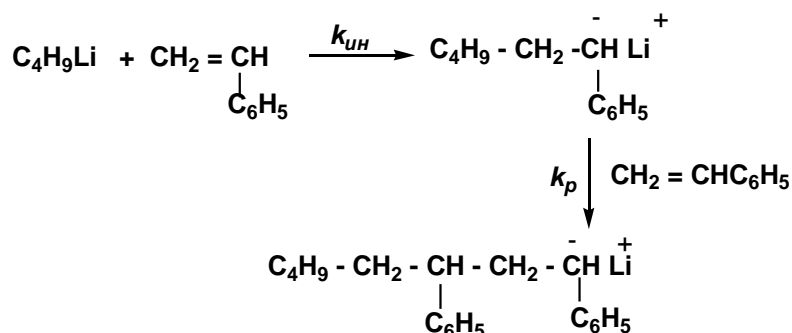
Анионная полимеризация.

Анионной называется цепная полимеризация, при которой активными центрами на концах растущих цепей являются анионы. Акт роста цепи заключается в нуклеофильной атаке аниона на β -углеродный атом мономера, в результате чего возникает новая σ -связь, а пара электронов π -связи смещается на конечный α -атом углерода:

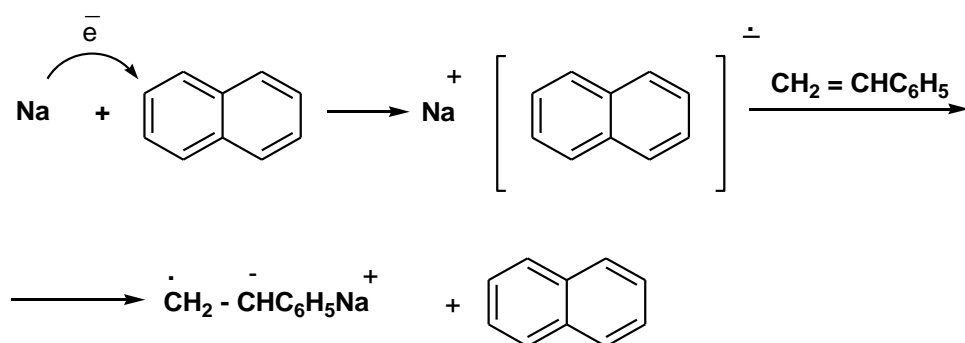


Анионная полимеризация инициируется металлами I и II групп, их алкилами, арилами, амидами, алкоксидами, слабыми основаниями – гидроксидами, аминами и фосфинами, а также ионизирующим излучением:

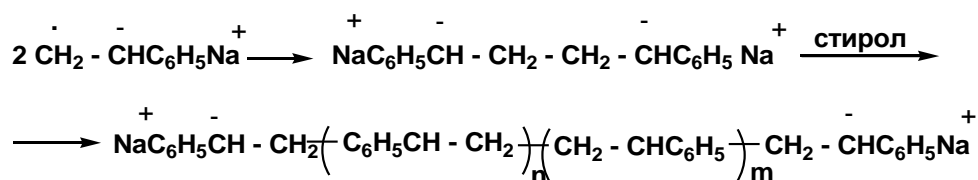
• **Алкилы и арилы металлов.** Наиболее часто, особенно в промышленности, в качестве инициаторов анионной полимеризации используют металлорганические соединения, например, *n*-бутиллитий. Ниже приведены реакции инициирования и роста цепи с участием этого инициатора:



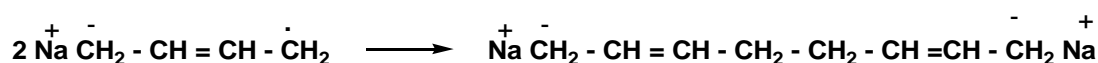
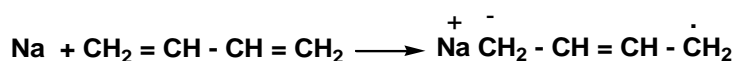
Особый интерес представляет процесс инициирования анионной полимеризации арилами щелочных металлов, так как он включает стадию переноса электрона между реагентами. Так, при смешении натрия и нафталина образуется комплекс с переносом заряда. При добавлении стирола последний вытесняет нафталин из донорно-акцепторного комплекса:



Образовавшийся анион-радикал стирола димеризуется с образованием дианиона, который иницирует далее полимеризацию:



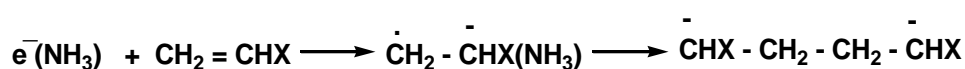
•**Металлы.** Довольно часто анионную полимеризацию иницируют щелочными металлами. Дисперсия металла в этом случае должна содержать частицы возможно меньшего размера, т.к. увеличение удельной поверхности гетерогенного катализатора существенно увеличивает скорость реакции. Очень часто щелочные катализаторы наносят в виде зеркала, т.е. тончайшей пленки на стенки сосуда. Реакция иницирования, как и в предыдущем случае, включает стадию переноса электрона, однако, детали механизма зависят от природы мономера и растворителя. Так, при полимеризации диенов в массе или в неполярных растворителях имеет место перенос электрона от натрия к мономеру, образовавшиеся анион-радикалы димеризуются и далее полимеризация иницируется дианионами:



При растворении лития в полярном растворителе – жидком аммиаке – образуются сольватированные электроны, что придает раствору голубую окраску:

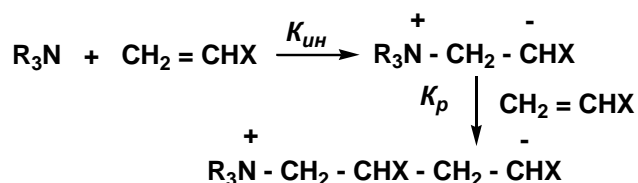


Сольватированные электроны могут присоединяться к молекулам мономера с образованием анион-радикалов, которые далее димеризуются:

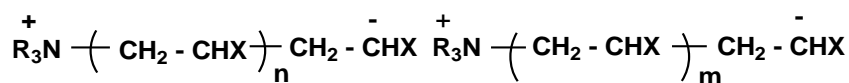


Затем дианионы инициируют полимеризацию аналогично предыдущим случаям.

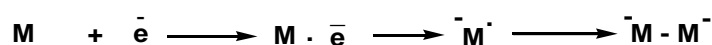
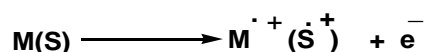
•**Слабые основания.** Амины и фосфины инициируют анионную полимеризацию посредством образования цвиттер-ионов:



При росте цвиттер-ионов положительный анион одного из них может являться противоионом при растущем конце другого:



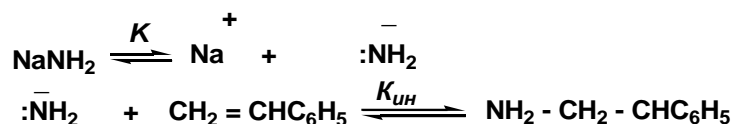
•**Ионизирующее излучение.** При облучении реакционной смеси частицы и кванты высокой энергии выбивают из молекул электроны, которые сольватируются мономерами, что приводит к образованию дианионов, способных инициировать полимеризацию:



В рассматриваемом случае мономерами являются акрилонитрил или метилметакрилат, электроноакцепторные заместители которых способствуют стабилизации карбаниона.

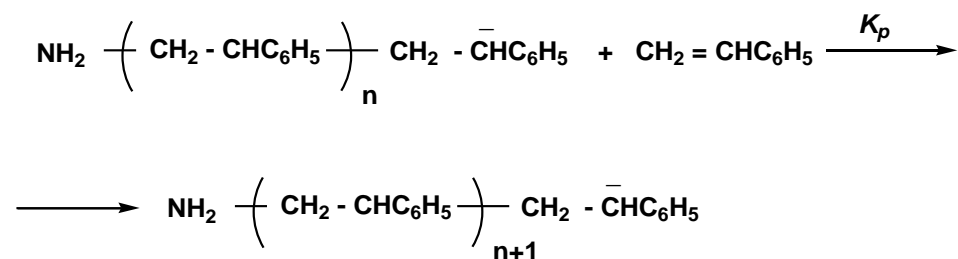
Классическим примером анионной полимеризации с ярко выраженными реакциями передачи и обрыва цепи является полимеризация стирола в жидком аммиаке, инициируемая амидом щелочного металла:

1. Инициирование:

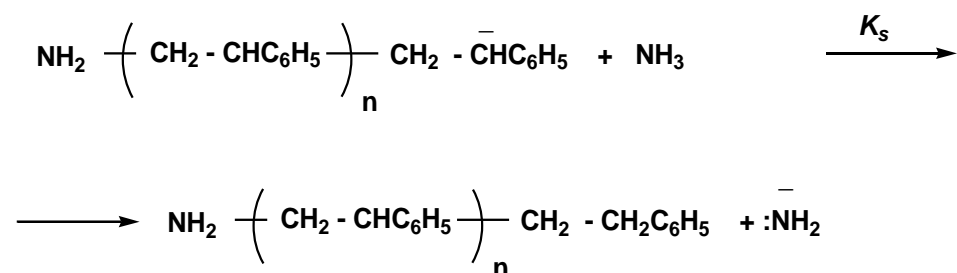


Вследствие высокой полярности жидкого аммиака активными центрами на концах растущих цепей являются свободные анионы.

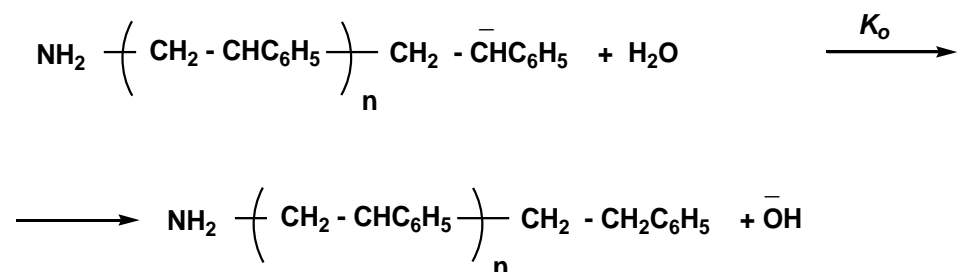
2. Рост цепи:



3. Передача цепи на растворитель:



4. Обрыв цепи:



Как и для любой другой цепной полимеризации, уравнение скорости легко может быть получено, исходя из принципа стационарного состояния. Выражения для скорости роста, инициирования и обрыва цепи выглядят следующим образом:

$$V = k_p[m^-][M], \quad (1)$$

$$V_{ин} = \frac{Kk_{ин}[M][NaNH_2]}{[Na^+]},$$

$$V_o = k_o[H_2O][m^-].$$

Из условия стационарности, предполагающего равенство скоростей иницирования и обрыва цепи, $V_{ин} = V_o$, получаем выражение для стационарной концентрации анионов роста $[m^-]$. Подставляя его в уравнение для скорости роста цепи (1), равной скорости полимеризации, приходим к конечному результату:

$$V = \frac{Kk_{ин}k_p[M]^2[NaNH_2]}{k_o[Na^+][H_2O]}$$

Способы проведения полимеризации.

Основные способы проведения полимеризации:

- полимеризация в массе (блок);
- полимеризация в растворе;
- суспензионная (бисерная) полимеризация;
- эмульсионная полимеризация;
- полимеризация в газовой фазе;
- полимеризация в твердой фазе.

1. Полимеризация в массе.

Мономер – жидкость, а инициатор и агент передачи цепи растворяется в мономере.

Преимущества:

- минимальное количество компонентов;
- отсутствие стадии выделения полимера из реакционной среды;
- позволяет получить полимеры с высокой степенью чистоты;
- единственный способ получения оптического органического стекла;
- минимальное загрязнение окружающей среды.

Недостатки:

- сложность отведения тепла при глубокой степени превращения;
- локальные флуктуации температуры приводят к деструкции;
- локальное испарение мономера и образование дефектов (раковин).

Применение:

Используют при радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола, также полимеризуют винилхлорид для получения поливинилхлоридных смол.

2. Полимеризация в растворе.

Мономер, инициатор и агент передачи цепи растворяют в инертном растворителе.

Преимущества:

- процесс происходит с одновременным отводом тепла;
- возможность варьировать концентрацию мономера в растворе;
- возможность варьировать температуру в широких пределах;
- возможность получать высоковязкие полимеры;
- возможность получения олигомеров с реакционноспособными концевыми группами;
- возможность получения лаков – концентрированных растворов полимеров.

Недостатки:

- необходимость отделения растворителя и сушки полимера;
- необходимость регенерации растворителя;
- значительные энергозатраты;
- существует конечная вероятность передачи цепи на растворитель, что затрудняет получение очень высокомолекулярных продуктов.

Применение:

Используют при радикальной полимеризации акрилонитрила и катионной полимеризации изобутилена.

3. Суспензионная полимеризация.

Мономер диспергируют в воде в виде мелких капель, мономер должен быть водонерастворимым.

Преимущества:

- эффективное теплоотведение из реакционной системы;
- контроль за длиной кинетических цепей (неширокое молекулярно-массовое распределение);
- легкость отделения от воды;
- простота переработки готового продукта.

Недостатки:

- основная проблема – необходимость сохранения системы в дисперсном состоянии;
- необходимость применения стабилизаторов суспензий – ПВС или тонкодисперсные минеральные порошки;
- необходимость регенерации растворителя, очистки сточных вод;
- необходимость извлечения из полимера остатков стабилизатора.

Применение:

Используют для получения полистирольных гранул (из которых получают пенополистирол), полистирол-дивинилбензолных гранул (для изготовления ионообменных смол) и гранул поливинилацетата (используемых в дальнейшем для превращения в поливиниловый спирт).

4. Эмульсионная (латексная) полимеризация.

Мономер диспергируют в водной фазе в виде однородной эмульсии.

Преимущества:

- высокая скорость полимеризации;
- небольшое изменение вязкости;
- легкость регулирования теплопереноса;
- использование воды в качестве растворителя;
- возможность получать высокомолекулярные соединения с узким значением ММР;
- возможность использовать полученные эмульсии полимеров для производства изделий методом смачивания.

Недостатки:

- необходимость использования дополнительных веществ (ПАВ, эмульгаторы);
- очистка большого количества сточных вод;
- для выделения полимера из эмульсии необходим коагулянт.

Применение:

Проводят полимеризацию винилхлорида, бутадиена, хлоропрена, винилацетата, акрилатов и метакрилатов.

5. Полимеризация в газовой фазе.

Используется, если мономер характеризуется низкой критической температурой кипения.

Преимущества:

- нет необходимости применять растворители;
- возможно эффективно применять фото- и радиоиницирование.

Недостатки:

- необходимость применения высокого давления ($\sim 10^8$ Па);
- очень плохой отвод тепла;
- изменение кинетики полимеризации при появлении твердой фазы;

Свойства конечных продуктов, таких, как средние молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение, молекулярная структура и химическая однородность, значительно зависят от следующих факторов:

- эффективность теплоотвода при полимеризации;
- одинакового времени пребывания реагентов в зоне реакции;
- эффективности перемешивания, обеспечивающего однородный температурный профиль и равномерное распределение реагентов в реакционной среде.

Применение:

Проводят полимеризацию этилена, тетрафторэтилена, п-ксилола и др.

6. Полимеризация в твердой фазе.

Полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии. Получают полимеры в стереорегулярном виде, а

также из полисопряженных молекул получают высококристаллические электропроводящие полимеры (последний пример).

Используется фото- и радиоиницирование.

Ступенчатая полимеризация.

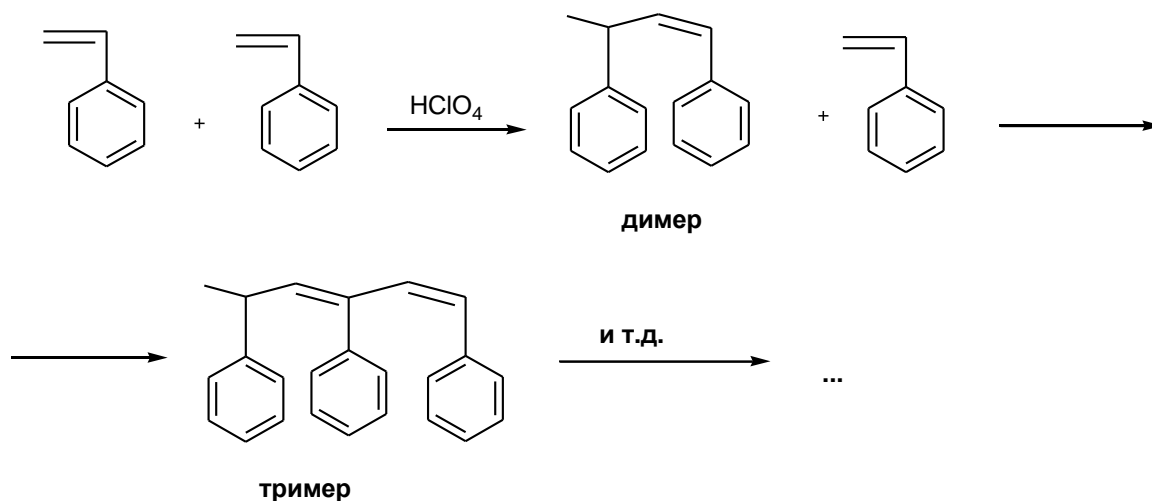
Ступенчатая полимеризация протекает так же, как и цепная (состав продукта одинаков с составом мономера); основное отличие состоит в том, что реакция идет через образование промежуточных устойчивых соединений – ди-, три-, тетра-, пентамеров и т.д.

Особенности ступенчатой полимеризации:

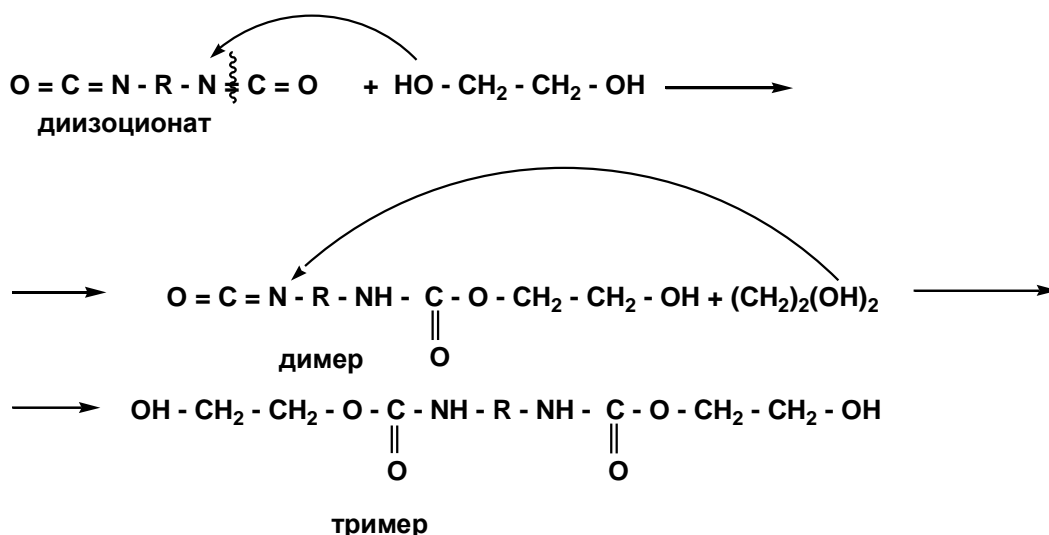
1. образующиеся промежуточные продукты устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции;
2. в данных процессах не участвуют активные центры;
3. реакционная способность промежуточных соединений и исходного мономера одинакова;
4. каждая стадия роста полимерной цепи протекает с высокой энергией активации;
5. ступенчатая полимеризация – обратимый процесс.

Примеры ступенчатой полимеризации:

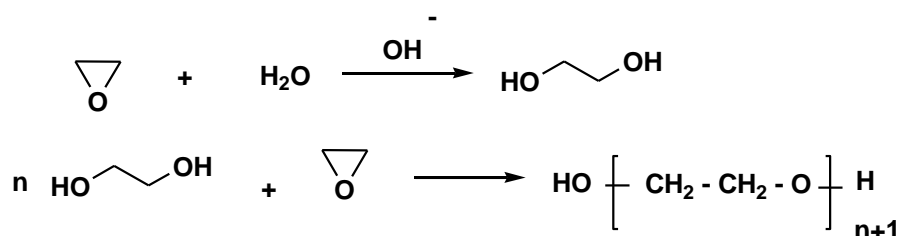
• Полимеризация стирола:



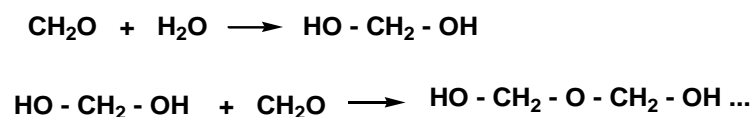
• Синтез полиуретана:



- Полимеризация этиленоксида в присутствии оснований:



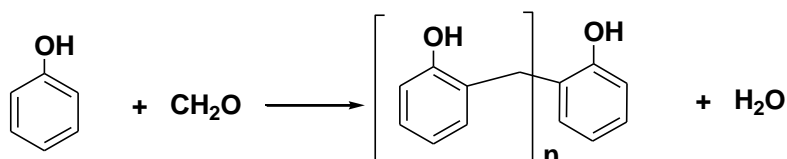
- Полимеризации формальдегида в присутствии следов воды:



1.1.3 Лекция 3

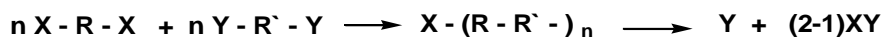
Поликонденсация.

Поликонденсация – процесс синтеза полимеров из полифункциональных (чаще всего бифункциональных) соединений, сопровождающийся выделением низкомолекулярных побочных продуктов при взаимодействии функциональных групп. Таким образом, в результате поликонденсации образуются макромолекулы и отщепляются простые вещества, например, вода, аммиак, спирт, хлористый водород и др. Примером поликонденсации может служить взаимодействие формальдегида с фенолом:



Для поликонденсации, в отличие от полиприсоединения, 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.

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: $-OH$, $-COOH$, $-Cl$, $-NH_2$ 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.

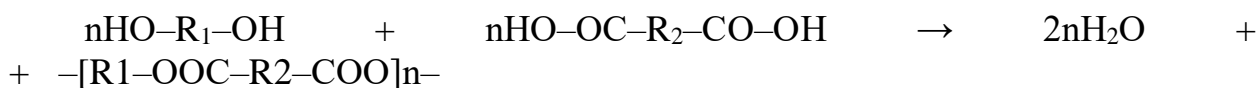
Неравновесная поликонденсация – необратимый процесс получения полимера, при котором удаляются низкомолекулярные продукты, и, следовательно, отсутствуют продукты обратной реакции.

Рассмотрим кратко 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:



Рост цепи представляет собой ступенчатый процесс, каждый акт которого приводит к образованию устойчивых соединений. Стадия характеризуется уменьшением числа реакционных центров при увеличении числа мономерных звеньев образующегося полимера:



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 полимера поликонденсацией 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 количество функциональных групп хотя бы одного из исходных мономеров больше двух, образуется полимер *пространственного строения*.

Таблица – 1 Тип полимера при поликонденсации в зависимости от соотношения мономеров

Первый мономер		Второй мономер		Полимер
Название	Функциональность	Название	Количество функциональных групп	
Фталевый ангидрид	2	Этиленгликоль	2	Линейный
Адипиновая кислота	2	Этиленгликоль	2	Линейный
Фталевый ангидрид	2	Глицерин	3	Пространственный
Себациновая кислота	2	Пентаэритрит	4	Пространственный
Себациновая кислота	2	Маннит	5	Пространственный

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.

Способы проведения поликонденсации.

Поликонденсацию можно проводить:

1. В расплаве
2. В растворе
3. В эмульсии
4. На границе раздела фаз
5. В твердой фазе

1. В расплаве.

Достоинства: можно получить высокомолекулярный полимер с высокой скоростью в отсутствие растворителя.

Недостатки: необходимость получения расплава полимера, что затруднительно и невозможно для высокоплавких полимеров (начинается разложение).

Получают: полиамиды, полиэфир.

Проведение поликонденсации в расплаве является наиболее разработанным и распространенным промышленным способом синтеза поликонденсационных полимеров. Реакцию проводят при температуре на 10-20°C выше температуры плавления синтезируемого полимера (обычно при 200-300°C). Сначала в атмосфере инертного газа и на конечных стадиях в вакууме для более полного удаления побочных продуктов из сферы реакции. Процесс может быть периодическим или непрерывным. К достоинствам способа поликонденсации в расплаве относится простота технологической схемы и высокое качество получаемого полимера. Однако необходимость работы при высокой температуре и создания вакуума усложняет аппаратное оформление технологического процесса.

2. В растворе.

Меньшие скорости, трудность удаления низкомолекулярных продуктов.

Способ проведения поликонденсации в растворе также широко распространен в промышленности, особенно при получении высокоплавких полимеров. Поликонденсацию осуществляют в одном растворителе или в смеси растворителей. Низкомолекулярный побочный продукт удаляется либо путем химического взаимодействия с растворителем, либо отгонкой с парами растворителя.

Поликонденсация в растворе имеет некоторые технологические преимущества перед другими способами поликонденсации. Она проводится в более мягких температурных условиях, позволяет исключить местные перегревы за счет более интенсивного теплообмена, не требует применения вакуума и инертного газа, а, следовательно, сложной аппаратуры. Однако синтез полимеров этим способом связан с необходимостью проведения таких операций, как приготовление растворов мономеров, регенерация растворителя, промывка полимера, его фильтрация, сушка и т. п.

Поликонденсацию в расплаве и в растворе можно ускорить введением катализаторов. Например, при синтезе фенолформальдегидных олигомеров в качестве катализаторов используют органические и минеральные кислоты или основания.

3. В эмульсии.

Поликонденсация в эмульсии пока не нашла широкого применения. Ее осуществляют, главным образом, в тех случаях, когда оба мономера нерастворимы в воде. Реакция поликонденсации идет в стабилизированных каплях мономерной смеси, из которых в водную фазу уходит, растворяясь в ней, низкомолекулярный побочный продукт.

4. На границе раздела фаз.

Отпадает необходимость соблюдения стехиометрического соотношения, т.к. подача компонентов в зону реакции регулируется скоростью их диффузии.

Можно получать высокоплавкие полимеры. Таким способом получают полиэфиры, полиамиды, полиуретаны и полимочевины.

Поликонденсация на границе раздела фаз (межфазная поликонденсация) состоит в том, что реакция протекает на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, одной из которых обычно является вода, причем каждая жидкость растворяет один из мономеров. Полимер образуется в виде пленки на поверхности раздела, откуда его непрерывно извлекают. Побочный низкомолекулярный продукт растворяется в одной из жидкостей (чаще в воде) и выводится из сферы реакции. Поэтому межфазная поликонденсация является необратимым процессом, и образующиеся полимеры имеют высокую молекулярную массу. Межфазной поликонденсацией в промышленности получают некоторые виды полиамидов, поликарбонаты и др.

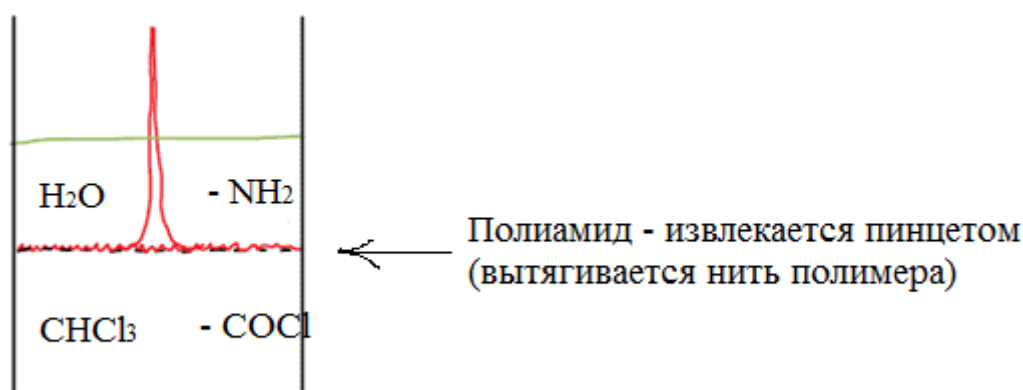
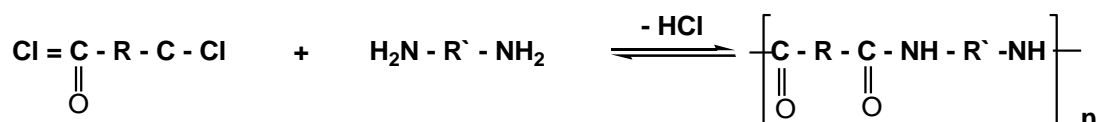


Рисунок – 1 Пример лабораторного синтеза полиамида

5. В твердой фазе.

Поликонденсация в твердой фазе изучена пока недостаточно, но она представляет большой теоретический и практический интерес. Обычно используются процессы, в которых первая стадия протекает в растворе или расплаве, а последняя стадия – в твердой фазе. Примером такого процесса является трехмерная поликонденсация, широко применяемая в настоящее время в промышленности для получения ряда смол (фенолоальдегидных, эпоксидных и др.).

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). Поэтому особенно важно изучение кинетики поликонденсации, имеющей специфику при протекании в гомо- или гетерогенных условиях.

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

1) реакционная способность 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.

Кинетику поликонденсации описывают обычно до степени завершенности реакции 0.90-0.95, то есть когда высокомолекулярный полимер в реакционной системе практически еще отсутствует. Кинетическое исследование реакций поликонденсации, в которых допущения Флори не выполняются, а также заключительных стадий поликонденсации (собственно реакций полимерообразования), когда существенную роль начинают играть диффузионные факторы, требует применения более сложных кинетических уравнений и систем уравнений, решение которых связано с использованием вычислительной техники.

Кинетическая и другие характеристики равновесной и неравновесной поликонденсации сильно различаются. Равновесная поликонденсация характеризуется малыми скоростями [константа скорости 10^{-3} - 10^{-5} л/(моль·с)], сравнительно большими значениями энергии активации (80-160 кДж/моль), она может быть как экзо-, так и эндотермической. Неравновесная поликонденсация обычно протекает с высокой скоростью [константа скорости до 10^5 л/(моль·с)], как правило, она сильно экзотермична и характеризуется низкими значениями энергии активации (8-40 кДж/моль).

Для **получения** 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.

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 (например, ДМФА, ДМСО, N,N-диметилацетамида, 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 .

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 (фенолформальдегидные смолы – Л. Бакеланд, 1909 г.) основано на реакциях поликонденсации. Большой вклад в развитие процессов поликонденсации внесли: В.В. Коршак, Г.С. Петров, К.А. Андрианов, П. Флори, П. Морган.

Поликонденсация широко используют для получения крупнотоннажных полимеров (сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, фенолформальдегидных смол и др.), 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.

1.1.4 Лекция 4

Структура и основные физические свойства полимерных тел.

Физические состояния полимеров.

Известны три основных агрегатных состояния веществ – твердое, жидкое и газообразное. В основу такой классификации положена способность тел сохранять свой объем и форму, а также способность сопротивляться воздействию внешних сил. Цепное строение и гибкость макромолекул ответственны за то, что полимеры могут находиться только в жидком или твердом агрегатном состоянии. Газообразное состояние для них невозможно.

С термодинамической точки зрения различают фазовые состояния вещества. Обычно различают кристаллические, жидкие и газообразные фазы. Кристаллические фазы характеризуются дальним порядком в расположении атомов или молекул, образующих фазу, жидкие фазы – ближним порядком, а газообразные – отсутствием порядка в расположении атомов и молекул.

Для **аморфного полимера** различают три физических состояния – стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Каждое физическое состояние характеризуется определенным комплексом деформационных свойств, знание которых очень важно, как при переработке полимеров, так и при эксплуатации изделий из них. Из одного физического состояния в другое полимер переходит при изменении температуры. Изменение температуры влияет на запас тепловой энергии макромолекул (микроскопические свойства) и вызывает изменения в механических свойствах полимеров (макроскопические свойства).

Все три физических состояния высокомолекулярных линейных аморфных полимеров можно наблюдать, анализируя термомеханическую кривую (см. рис. 2), показывающую деформации полимера от температуры.

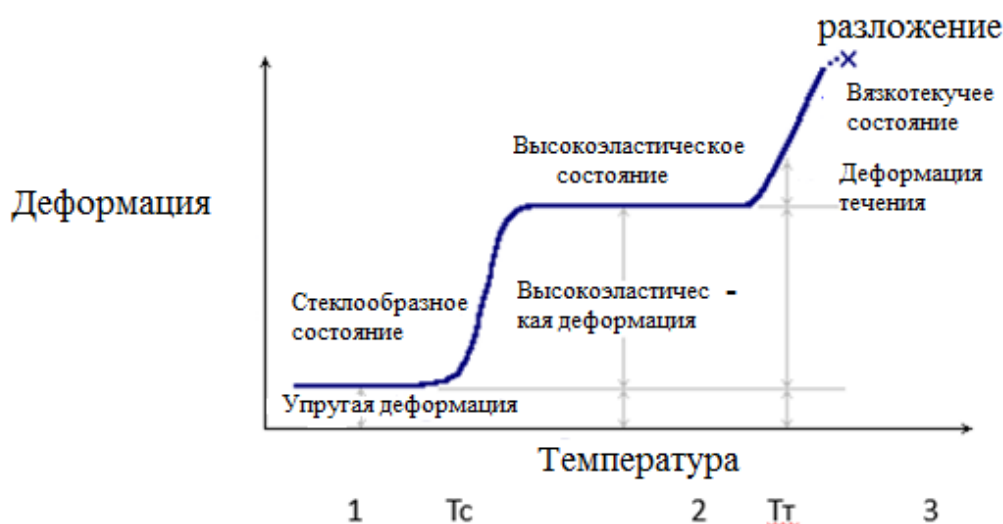


Рисунок 2 – Диаграмма деформации полимера от температуры

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_c , а между высокоэластическим и вязкотекучем состояниями – температурой текучести T_t .

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_c сшитые полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, разрушаются.

Стеклообразное состояние аморфного полимера сравнивают обычно с состоянием переохлажденной жидкости, высокая вязкость которой исключает ее свободное течение и обеспечивает устойчивость формы, что свойственно как твердому телу. Стеклообразное состояние у низкомолекулярных веществ означает потерю подвижности всех молекул. Стеклообразное состояние у полимеров наблюдается тогда, когда их макромолекулы лишены подвижности. Этого можно достичь понижением температуры. Поскольку макромолекулы совершают движение не как единое целое, а сегментами (т.е. частями, и это отдаленно напоминает движение гусеницы), то для фиксации всей цепи достаточно зафиксировать лишь часть сегментов, при этом другая часть на них может сохранять некоторую свободу перемещения. Это обстоятельство является одной из причин больших деформаций полимерных стекол, к которым приложены значительные усилия. При стекловании между макромолекулами не возникает новых типов связей, в затвердевшем полимере наблюдается ближний порядок, а в расположении отдельных частей и атомных групп макромолекул.

Стеклообразный полимер (полимерное стекло) – это твердый хрупкий (**хрупкость** – свойство материала разрушаться без образования заметных остаточных деформаций; является противоположным свойству пластичности; материал называют хрупким, если он разрушается при малых деформациях) материал, в макромолекулах которого атомы или группы атомов совершают колебательные движения около положения равновесия. Отсутствие подвижности значительной части сегментов цепи из-за высокой вязкости среды обуславливает невозможность конформационных переходов

макромолекул. С повышением температуры тепловой энергии может оказаться достаточно, чтобы началось перемещение части сегменте и из одного положения в другое, внешне это проявляется в том, что наблюдается постепенный переход от свойств твердого, хрупкого материала к свойствам более мягкого пластического тела. Среднее значение некоторой области температур, в которой наступает сегментальная подвижность макромолекул, называют температурой стеклования T_g .

У линейных полимеров температура стеклования зависит от молекулярной массы, увеличиваясь с ее ростом. Когда же молекулярная масса полимера достигает значения, при котором начинает проявляться гибкость макромолекул, T_g принимает неизменное значение. У пространственных полимеров сшивание макромолекул и образование сетчатой структуры приводит к повышению T_g к тем большему значению, чем гуще пространственная сетка.

Процесс стеклования сопровождается изменением многих свойств полимера: теплопроводности, электрической проводимости, диэлектрической проницаемости, показателя преломления.

При понижении температуры ниже T_g в полимере наблюдается дальнейшее уменьшение теплового движения тех сегментов макромолекул, которые до этого обладали некоторой подвижностью. Чтобы вызвать теперь даже небольшую деформацию застеклованного полимера, нужно приложить к нему большую механическую нагрузку. При этом действующее на полимер напряжение (нагрузка) может оказаться выше его разрушающего напряжения, и полимер разрушается как хрупкое тело при очень малой деформации. Температуру, при которой происходит хрупкое разрушение полимера, называют **температурой хрупкости T_{hr}** (для плотно упакованных полимеров (каучуки и другие эластомеры) в стеклообразном состоянии температура хрупкости близка к температуре стеклования).

Высокоэластическое состояние полимера характеризуется относительно высокой подвижностью сегментов макромолекул. Это приводит к тому, что макромолекулы стремятся принять конформации, соответствующие различным положениям звеньев в пространстве. Наряду с двумя крайними конформациями – полностью выпрямленной и полностью свернутой – существует множество конформаций, обусловленных разной степенью свертутости макромолекул.

Высокоэластическое состояние проявляется только тогда, когда макромолекулы имеют значительную длину (большую молекулярную массу). Оно особенно свойственно гибкоцепным полимерам, и может проявляться для них уже при комнатной температуре. В случае значительного межмолекулярного взаимодействия высокоэластическое состояние наблюдается при повышенных температурах, то есть когда действие межмолекулярных сил ослабевает. Сравнительная легкость принятия макромолекулой самых различных конформаций под влиянием внешнего механического напряжения объясняет большие деформации в

высокоэластическом состоянии (сотни процентов). После снятия нагрузки благодаря тепловому перемещению сегментов макромолекулы возвращаются к исходным конформациям и деформации исчезает.

В высокоэластическом состоянии деформация носит обратимый характер потому, что время действия внешней механической нагрузки мало в сравнении с тем временем, которое требуется, чтобы макромолекула могла принять конформацию, равновесную для данных условий. Если процесс деформации линейного полимера осуществлять медленно, так, чтобы макромолекулы успели перейти из одной равновесной конформации в другую, вместо высокоэластического состояния полимер окажется в вязкотекучем состоянии.

Высокоэластическое состояние наблюдается в области температур $T_c - T_t$, где T_t – температура текучести полимера.

В вязкотекучем состоянии полимер представляет собой жидкость и способен необратимо течь под воздействием сравнительно небольших внешних напряжений, т.е. проявлять пластическую деформацию. При течении происходит перемещение целых макромолекул относительно друг друга. Деформация в вязкотекучем состоянии может развиваться бесконечно и носит необратимый характер.

Кристаллическое состояние полимеров.

Многие полимеры могут существовать в кристаллическом фазовом состоянии. Так, полиэтилен, полипропилен, натуральный каучук, отдельные эфиры целлюлозы, полиамиды могут образовывать микроскопические кристаллы.

В кристаллическое состояние полимеры переходят из жидкого (расплав, раствор) при понижении температуры. Кристаллизация протекает в результате фиксации положения отдельных сегментов и возникновения элементов дальнего трехмерного порядка в их расположении.

Пластификация полимеров.

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.

Область применения полимера во многом определяется тем, в каком состоянии находится он в температурном интервале эксплуатации (обычно от - 40 до 40 °С).

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.

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 микроконструкции, 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, были рассчитаны для кристаллических полимеров (при их растяжении) величины деформации и модули Юнга (физическая величина, характеризующая свойства материала сопротивляться растяжению, сжатию при упругой деформации) кристаллических участков. 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, 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.

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** (это величина, показывающая какая часть полимера (по массе или объему) является кристаллической, то есть входит в состав полимерных кристаллитов). Так, с ростом степени кристалличности растет модуль Юнга.

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.

Пример анизотропных полимеров – каучук, целлюлоза.

Анизатропия свойств полимеров 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 химического 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 анизатропии свойств полимеров тесно связан с изучением их структуры.

Композиционные материалы.

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 композиты, стеклопластики, боропластики, органопластики.

1.1.5 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).

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.

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.

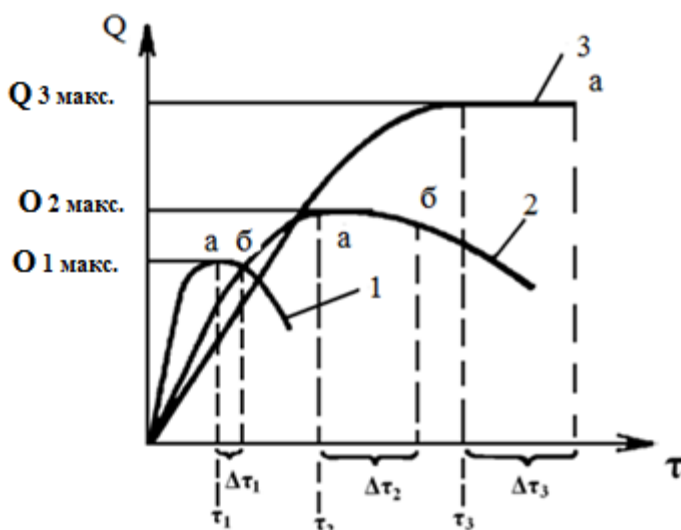
При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, а макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, полимер набухает. Набухание – это процесс поглощения или сорбции низкомолекулярных жидкостей (или их паров) полимером. При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами надмолекулярной структуры полимера, вызывая межструктурное

набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы, – внутриструктурное набухание. Следовательно, набухание – это сорбция (поглощение) низкомолекулярного вещества (растворителя или среды) полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры.

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. 3. (стр. 47).



Кинетика набухания полимеров: 1 - неограниченно набухающие или с невысокой молекулярной массой; 2 - с высокой молекулярной массой или разветвленные; 3 - ограниченно набухающие с высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием

Рисунок 3 – Кинетика набухания полимеров

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.

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 увеличением массы (Q_m) полимера в результате набухания его в определенных условиях (форма и размеры образца, продолжительность, температура и др.).

Расчет ведется по формуле:

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

m_t и m_0 – масса стандартного образца после и до набухания

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

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

m_2 и m_1 – масса образца в моменты времени τ_2 и τ_1

Степень набухания (см. рис. на стр. 47), 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 сродства его к растворителю. При изменении внешних условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное, и наоборот.

Коллоидные системы.

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.

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.

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 эмульсии характеризуются очень невысокой дисперсностью.

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.

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-сшитых полимеров, при трехмерной полимеризации или поликонденсации в растворе, в процессе химических реакций сшивания 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.

Седиментация макромолекул.

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_0T . 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 °С.

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 (рис. 4). Это достигается вращением ротора, создающего центробежное поле с ускорением, на много порядков превышающим ускорение силы тяжести.



Рисунок 4 – Ультрацентрифуга

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:

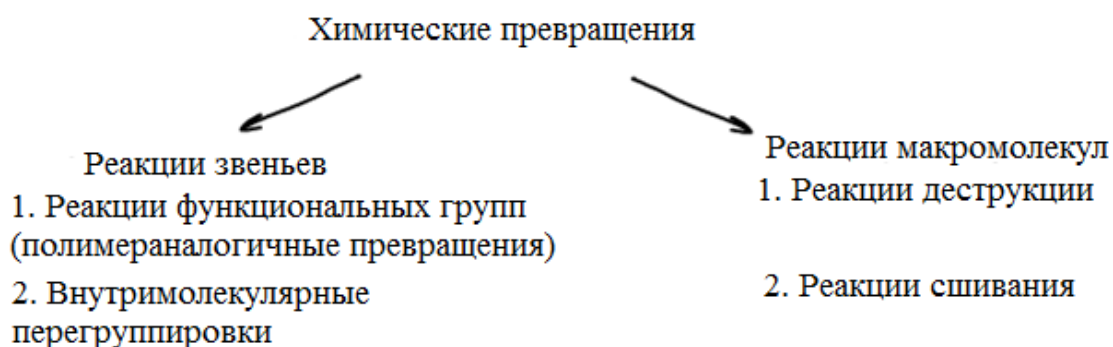
1) полиэлектролиты, содержащие в своем составе только кислотные группы, диссоциирующие с отщеплением иона H^+ ($-COOH$, $-SO_3H$, $-SH$). Из природных полимеров к ним относятся агар-агар, окисленный крахмал, пектин. В состав макромолекул агара входят сульфогруппы, а элементарные звенья окисленного крахмала 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.

1.1.6 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.

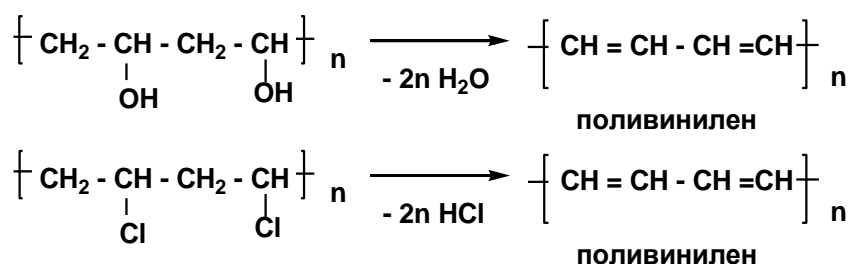
К химическим превращениям полимеров, не вызывающим существенного изменения степени их полимеризации, относятся **внутримолекулярные** и **полимераналогичные** превращения.

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 присоединение реагентов.

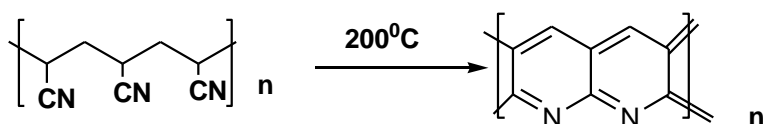
Внутримолекулярные превращения происходят под действием тепла, света, химических агентов.

Внутримолекулярные превращения разделяют на две группы:

- **реакции отщепления**, например:

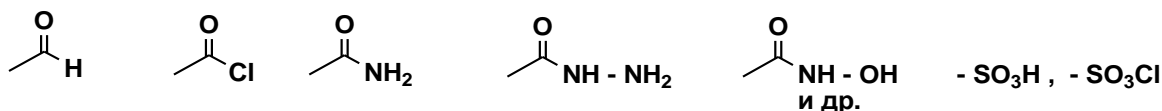


- **реакции циклизации**, например:

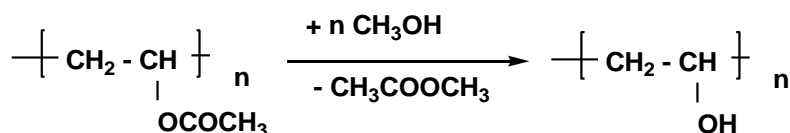


Полимераналогичные превращения – это химические реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, в процессе которых изменяется природа функциональных групп полимера, но сохраняется длина и строение скелета основной цепи.

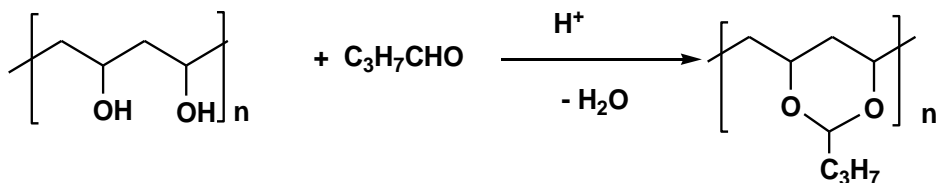
В реакции полимераналогичных превращений могут вступать макромолекулы с самыми разнообразными функциональными группами, например:



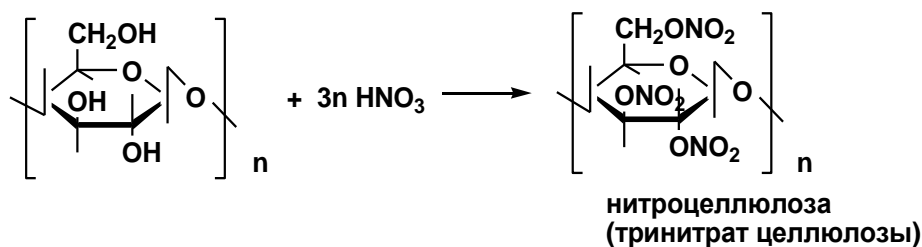
Использование полимераналогичных превращений открывает широкие возможности химической модификации полимеров и получения новых полимерных материалов, в частности таких, которые трудно или невозможно синтезировать другим путем. Так, поливиниловый спирт получают с помощью полимераналогичных превращений (алкоголизом поливинилацетата):



Так же проводят дальнейшую обработку поливинилового спирта: при взаимодействии с уксусным альдегидом и кетонами образуются полуацетали и полукетали, являющиеся хорошими пленкообразующими материалами. Например, реакция получения поливинилбутираля, широко применяемого в многослойных стеклах типа «триплекс»:



Различные эфиры целлюлозы получают в промышленности путем ее этерификации:



Целлюлозу крайне сложно растворить и подвергнуть дальнейшим химическим превращениям, однако в среде подходящего растворителя, например, в ионной жидкости, такой процесс можно осуществить эффективно.

Продукты полимераналогичных превращений при степенях конверсии, отличных от 100%, представляют собой сополимеры, построенные из непрореагировавших и прореагировавших звеньев. Рассмотрим причины неполной конверсии.

Прежде всего, полимераналогичные превращения часто не доходят до конца **вследствие значительного изменения растворимости полимера**. С глубиной конверсии частично превращенный полимер выпадает в осадок, «уводя» непрореагировавшие группы из реакционной зоны.

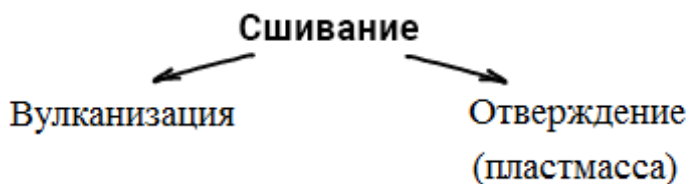
Исследование реакционной способности макромолекул в полимераналогичных превращениях опирается на **принцип Флори**, постулирующий независимость реакционной способности функциональной группы от длины цепи, с которой эта группа связана. Этот принцип дает возможность количественно описывать кинетику полимераналогичных превращений для образцов полимеров, состоящих из макромолекул различной степени полимеризации. Более того, во многих случаях функциональные группы в полимерах не отличаются по реакционной способности от соответствующих низкомолекулярных аналогов.

Однако, данный принцип работает не всегда. Для многих полимераналогичных превращений реакционные способности функциональных групп макромолекул и их низкомолекулярных аналогов существенно различны, и характеризуются специфическими особенностями.

Эти особенности проявляются даже в случае разбавленных растворов. В таких растворах макромолекулы принимают форму статистических клубков. Если молекулы растворителя и низкомолекулярного реагента значительно отличаются по полярности от макромолекулы или ее фрагментов, то вследствие эффектов избирательной сольватации и сорбции они могут неравномерно распределяться между клубком и остальной частью раствора. Такой клубок можно рассматривать как **микрореактор**, в котором реакционная среда и локальные концентрации реагентов будут существенно различными, чем для раствора в целом. Уже по этой причине измеряемые константы скоростей могут значительно отличаться от низкомолекулярных аналогов.

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

Реакции сшивания – реакции, приводящие к росту молекулярной массы цепи.



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.

Вулканизация – технологический процесс получения резин и каучуков за счет соединения линейных макромолекул в сетку.

Примеры:

1) вулканизация ПХП (полихлоропеновый каучук):

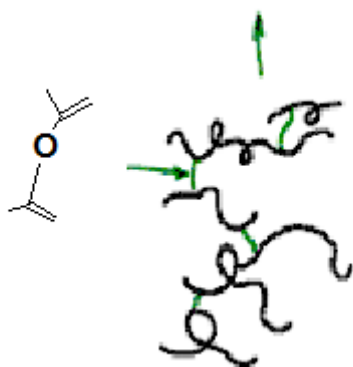
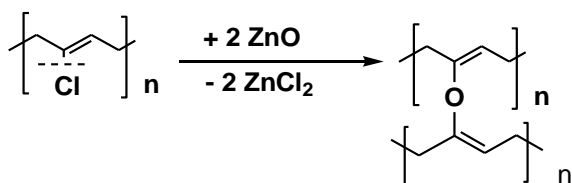
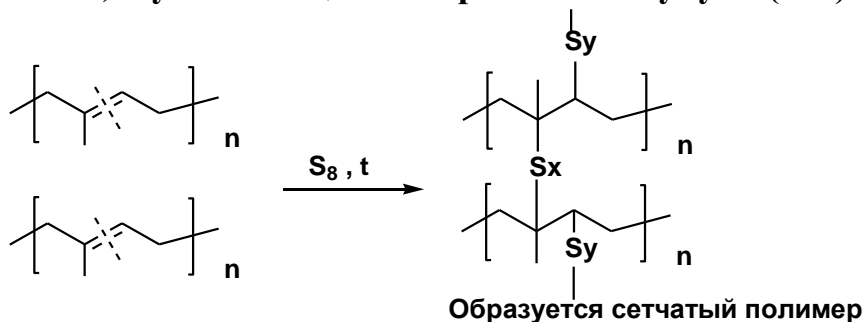


Рисунок – 5 Структура сшитых молекул ПВХ

2) вулканизация изопренового каучука (НК):



3) вулканизация СКЭП (синтетический этиленпропиленовый): **каучук**

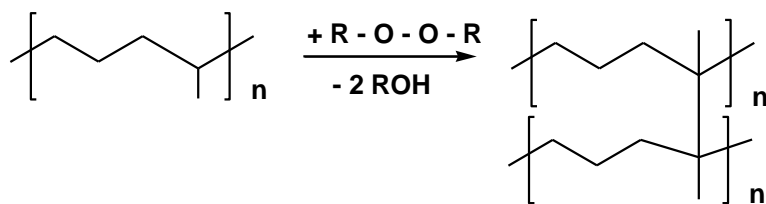
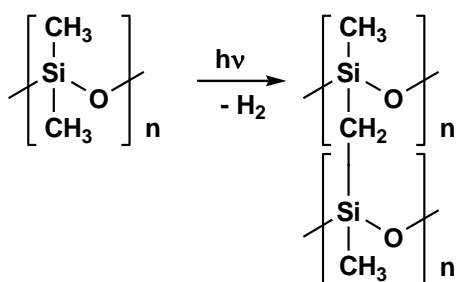


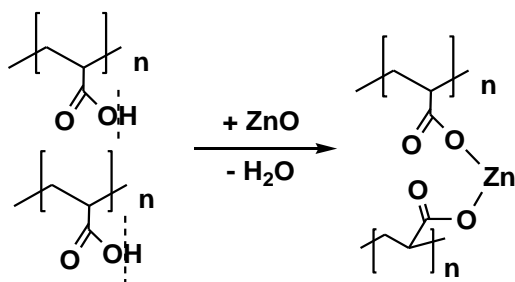
Рис 6 – Структура сшитых молекул СКЭП

4) вулканизация ПДМС (полидиметилсилоксан):

ПДМС устойчив при низкой температуре, совместим с биологическими тканями, прочный.



5) вулканизация кислот:



Отверждение – необратимое превращение жидких олигомеров в твердые нерастворимые полимеры с трехмерной структурой.

Пример: сшивание (отверждение) эпоксидных смол – в качестве отвердителей для эпоксидных смол используют вещества, содержащие 2 и более функциональных групп, способных к присоединению к эпоксидной группе (многоосновные кислоты, их ангидриды и амины).

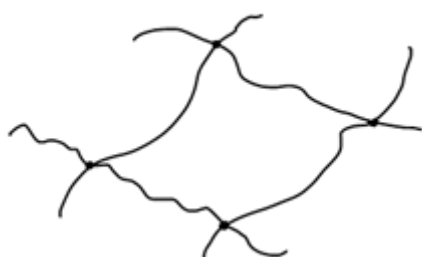
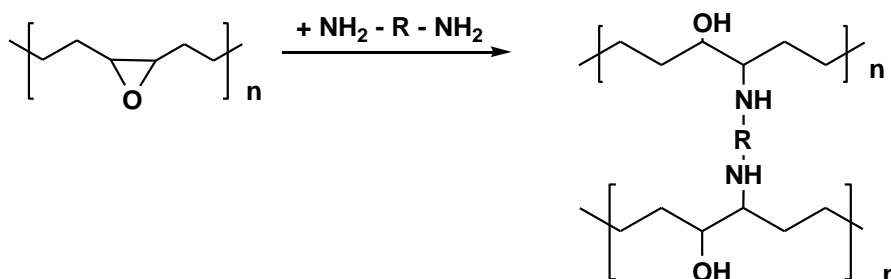
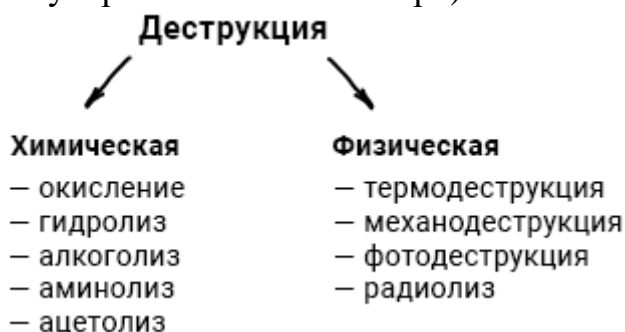


Рисунок 7 – Структура сшитых макромолекул

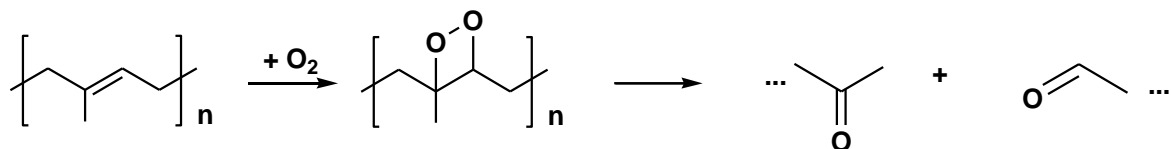
Наличие OH-групп в отвержденной смоле способствует хорошей адгезии к другим материалам. Поэтому их используют в качестве клея.

Реакции деструкции – реакции, приводящие к разрыву химической связи в макромолекулах (вследствие чего возможно уменьшение степени полимеризации и молекулярной массы полимера).

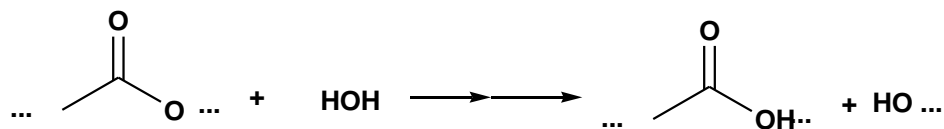


Химическая деструкция – такой тип деструкции, когда разрушение макромолекулы происходит под действием химических реагентов. В зависимости от этого выделяют следующие типы:

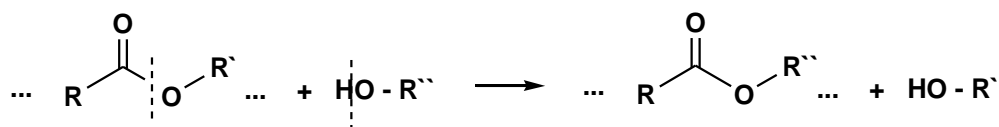
1) окислительная деструкция (под действием окислителей, например, кислорода):



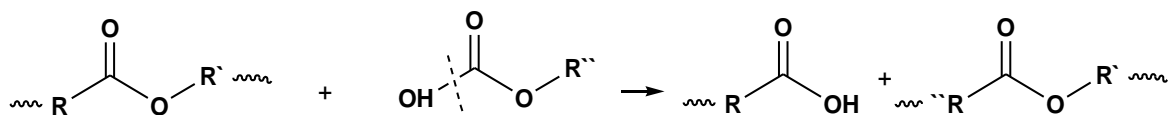
2) гидролиз (под действием воды):



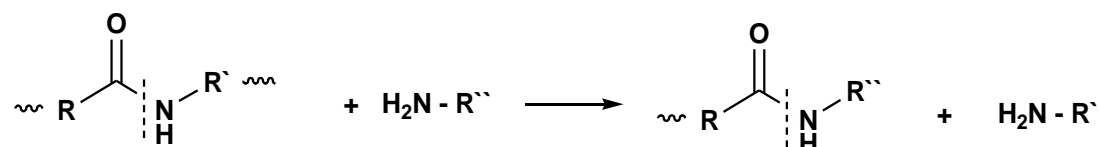
3) алкоголиз (под действием спиртов):



4) ацетолиз (под действием кислоты):

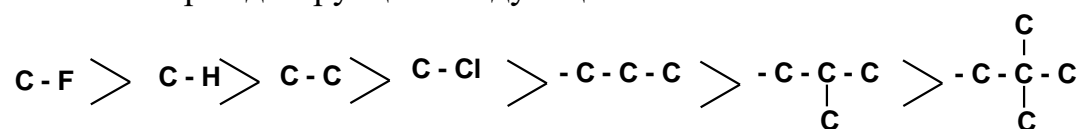


5) аминолиз (под действием аминов):

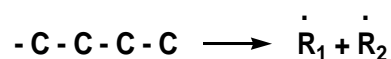


Физическая деструкция – такой тип деструкции, когда разрушение макромолекулы происходит под действием физических факторов. В зависимости от этого выделяют:

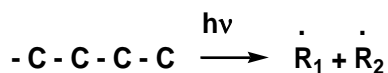
1) **термодеструкцию** (под действием температуры). Прочность связи по отношению к термодеструкции следующая:



2) **механодеструкцию** (под действием механического напряжения), в результате возникают радикалы разного сорта – так получают блок-сополимеры:



3) **фотодеструкцию** (под действием света):



Некоторые полимеры разрушаются, другие – сшиваются;

4) **радиолиз** (под действием лучей высоких энергий α , β , γ), далее может происходить деструкция либо сшивание.

1.1.7 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.

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.

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.

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.

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, антистатиками, наполнители* и др. Таким образом, пластмассы представляют собой сложные композиции различных веществ, главнейшими из которых являются полимеры.

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.

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.

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**.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Каландрование.

Процесс каландрования обычно применяют для производства непрерывных пленок и листов. Основной частью аппарата 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.

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.

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. 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.

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, эпоксины, полиэферы, 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 полой 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.

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°C. 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.

- **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.

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.

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.

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, 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.

Прямое прессование.

Метод прямого прессования широко используется для производства изделий из терморезистивных 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.

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

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.

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, зону сжатия и зону гомогенизации.

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.

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.

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.

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 охладить ниже температуры размягчения или не сшивать, наполняющие ее газы покидают систему пор и пена коллапсирует.

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.

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.

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.

• **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.

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.

• **Сухое прядение.** Большое количество таких традиционных полимеров, как ПВХ или полиакрилонитрил, перерабатывают в волокна в крупных масштабах в процессе сухого прядения. 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.

• **Мокрое прядение.** При мокром прядении, как и при сухом, используют сильно концентрированные полимерные растворы, высокую вязкость которых удастся понизить повышением температуры прядения. В процессе мокрого прядения происходит переработка вязкого раствора полимера в тонкие струнки при пропускании через фильтры. 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.

Переработка полимеров.

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.

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.

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.

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.

Различные виды оборудования для переработки полимерных отходов производятся во всех развитых индустриальных странах. Есть производители отдельных видов оборудования для «рециклинга» (т.е. переработки отходов) и в СНГ – например, ОАО «Кузполимермаш» (Россия), Барановичский станкостроительный завод (Беларусь).

1.1.8 Лекция 8

Биополимеры.

Биополимеры (от греч. *βίος* - жизнь и *πολυμερές* - состоящий из многих частей) – класс полимеров, являющихся структурной основой всех живых организмов. К ним относятся белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды.

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

Известны также смешанные биополимеры – гликопротеиды, липопротеиды, гликолипиды и др.

Биологические функции биополимеров:

1) 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, таким образом, строение организма и протекающие в нем 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 так называемая 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 счет изменений в ДНК;

2) **белки** выполняют в клетке ряд важнейших функций. Так, 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 том числе 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**), «запрещающая» или «разрешающая» 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**);

3) **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.

Биополимеры обладают рядом уникальных свойств, не характерных для низкомолекулярных соединений, например:

- нуклеиновые кислоты способны кодировать, хранить и передавать генетическую информацию на молекулярном уровне, являясь материальным субстратом наследственности;

- мышечные белки способны превращать химическую энергию в механическую работу; эта их сократительная функция лежит в основе мышечной деятельности белков;

- ферменты, глобулярные белки, обладают каталитической функцией; они с высокой 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.

Роль нековалентных взаимодействий в функционировании биополимеров.

Нековалентные 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.

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.

В частности, к амфифильным веществам относятся фосфолипиды, а также липопротеины. 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.

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. Так, 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.

Структура белков, уровни структурной организации белковых молекул.

Белки играют фундаментальную роль в формировании и поддержании структуры и функций живых организмов: 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 приобретает благодаря наличию большого числа нековалентных взаимодействий и связана с числом аминокислотных

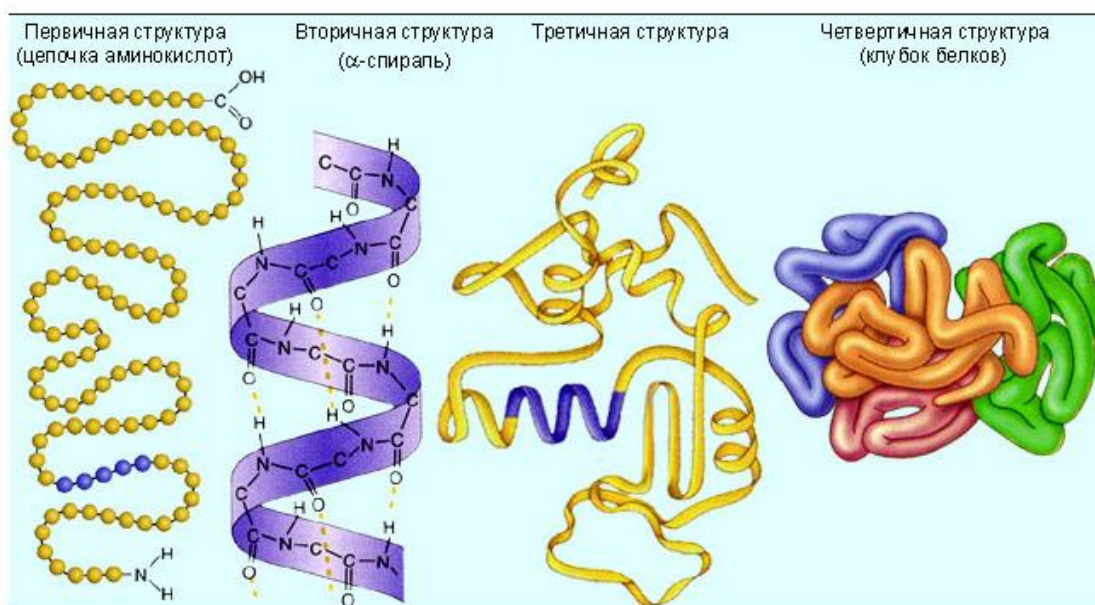
остатков, образующих полипептидную цепочку. Как правило, белками называют полипептиды, содержащие более 50 аминокислотных остатков.

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.

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.

При рассмотрении пространственной организации биополимеров (белков и нуклеиновых кислот) выделяют четыре уровня: *первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры*.

Уровни организации *белковой структуры* следующие: первичная структура (аминокислотная последовательность), вторичная структура (α -спираль и β -структура), третичная структура (глобулы, сложенной одной цепью) и четвертичная структура олигомерного (в данном случае тетрамерного) белка.



Источник: <https://studfiles.net/preview/2229504/page:3/>

Рисунок 8 – Уровни структурной организации белков

Первичная структура белков – последовательность аминокислот в полипептидной цепи (или цепях) и положение дисульфидных связей, если они есть.

Свойства первичной структуры:

1) последовательность аминокислот в первичной структуре белка является специфической видовой характеристикой данного белка;

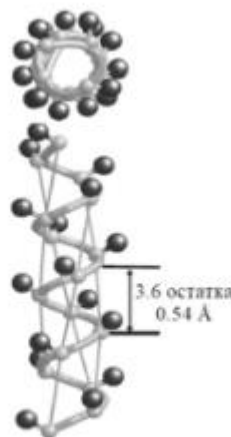
2) первичная структура белка является основой для формирования последующих структур белка за счет взаимодействия радикалов аминокислотных остатков полипептидной цепи.

Часто в полипептидных цепях содержатся участки, последовательность аминокислотных остатков которых, образует локально упорядоченные трехмерные 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 (рис. 9).



Источник: <https://studfiles.net/preview/2229504/page:3/#12>

Рисунок 9 – α -Спираль

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).

β -Структура является вторым элементом вторичной структуры белков (рис. 10):



Источник: <https://studfiles.net/preview/2229504/page:4/>

Рисунок 10 – β -Структура

Характеристика β -структуры:

– остов 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.

– в отличие от α -спирали, насыщенной водородными связями, каждый участок полипептидной цепи в β -конформации открыт для образования дополнительных водородных связей.

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

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

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

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

В областях β-изгибов преобладают главным образом спиральнообразующие (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.

Надвторичная, или супервторичная структура белков.

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

Такие упорядоченные структуры часто обозначают как структурные мотивы, которые имеют специфические названия, например, «цинковые пальцы», «структура Р-бочонка» и др.

Третичная и четвертичная структура белков.

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

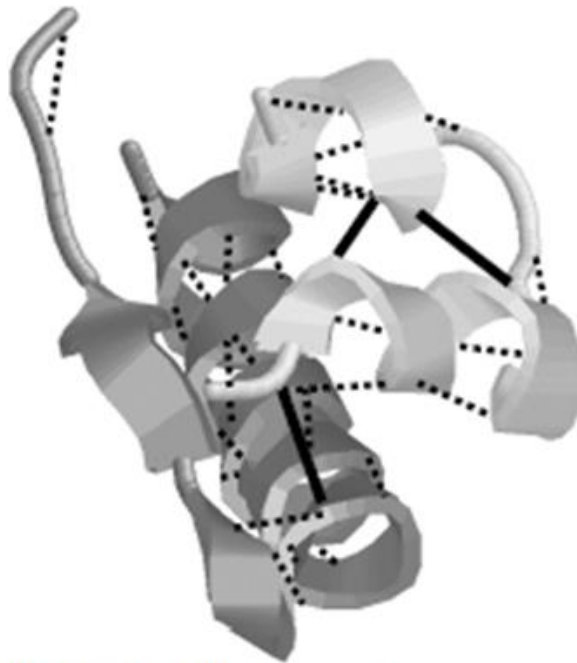
Это объясняется тем, что в результате взаимодействий аминокислотных остатков полипептидной цепи уменьшается свободное вращение связей полипептидного остова.

Ограничение подвижности и тем самым формирование и поддержание третичной структуры возникает также за счет 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.).

Так, один из самых простых белков – гормон инсулин (рис. 11) – состоит из двух пептидных цепей – короткой (21 аминокислотный остаток) и длинной (30 аминокислотных остатков).



Источник: <https://studfiles.net/preview/2229504/page:4/>

Рисунок 11 – Третичная структура молекулы инсулина

В молекуле инсулина есть **три S–S-мостика, которые 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 (точки на рисунке);
- третичная структура **инсулина** состоит в основном из **α -спиралей**.

Третичная структура белковой молекулы возникает самопроизвольно. Движущей силой, свертывающей полипептидную цепь белка в строгое трехмерное 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 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**.

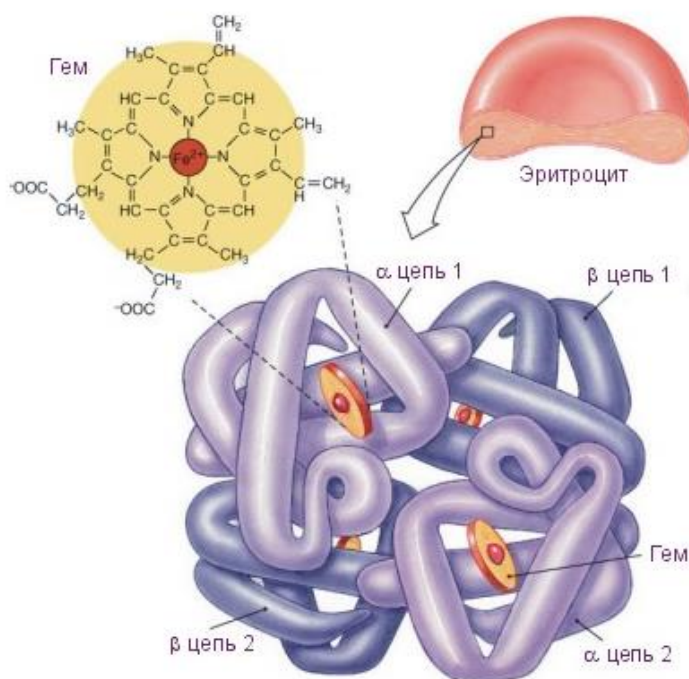
В клетке достаточно часто встречаются белки, состоящие не из одной, а из нескольких структурных единиц (полипептидных цепей). Такие белки называются **олигомерными**.

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 (природной) конформации олигомерного белка и называют **четвертичной структурой**.

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) (рис. 12).



Источник: <https://hsto.org/storage2/9e7/b28/156/9e7b28156c04bf72699801c46fd3deff.jpg>

Рисунок 12 – Четвертичная структура гемоглобина

Структура фибриллярных белков.

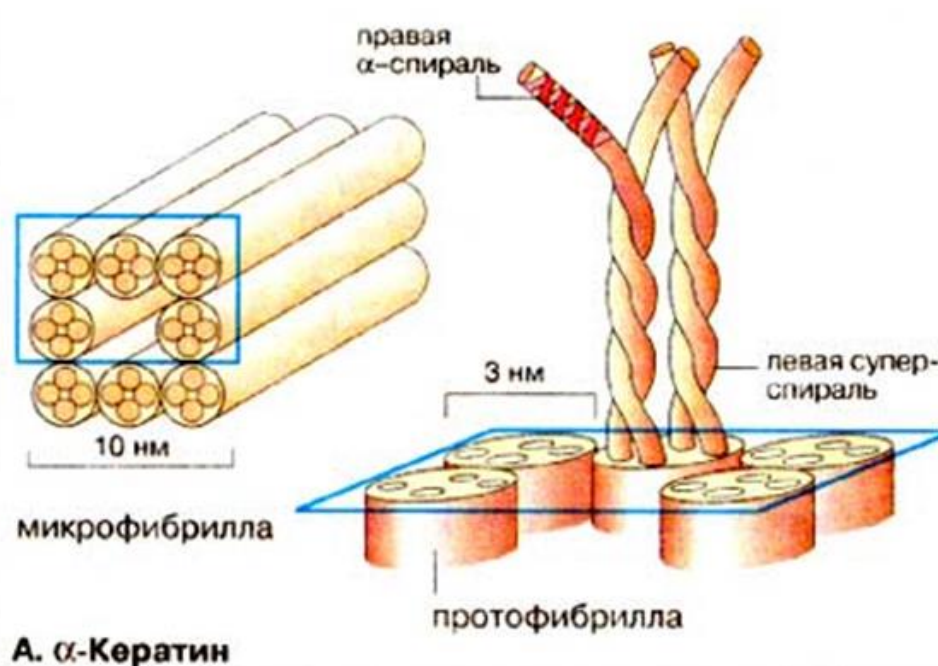
Структура биополимеров теснейшим образом связана с их биологической функцией. Для того чтобы выполнять «строительные» функции (волосы, покров, укрепление стенок клетки, цитоскелет клетки и т.п.), белок должен обладать вытянутой нитевидной структурой и не растворяться в воде. Такие белки называются **фибрилярными**.

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 всем протяжении полипептидной цепи (более **80%**). 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

Кератин.

Кератин является структурным белком, построенным преимущественно в виде **α -спирали** (рис. 13).



Источник: lessera.ru/wp-content/uploads/2012/09/a_keratin.jpg

Рисунок 13 – Строение белка 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.

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 трех полипептидных цепей. Каждая полипептидная цепь содержит около 1000 аминокислотных остатков, причем 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 счет функциональных групп боковых радикалов аминокислотных остатков образуются **водородные** связи.

Такое строение обеспечивает прочность коллагеновых волокон.

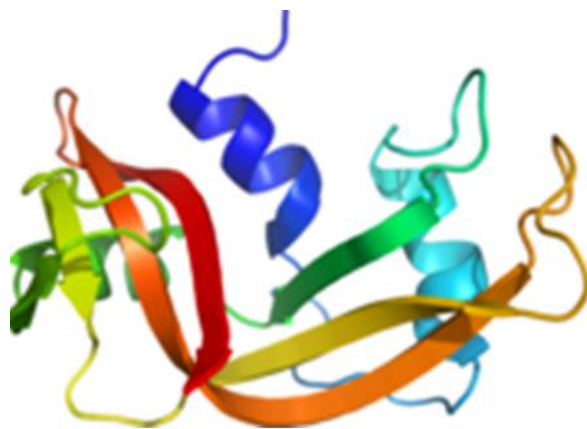
Структура глобулярных белков.

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

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. 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.

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**.

К глобулярным белкам относятся, например, белки-ферменты, в частности, рибонуклеаза А (рис. 14), гемоглобин (рис. 12), миоглобин и др.



Источник: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5b/RNase_A.png

Рисунок 14 – Рибонуклеаза А

1.1.9 Лекция 9

Моно-, олиго- и полисахариды.

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** (например, *крахмал* и *гликоген*, представляют собой форму хранения *глюкозы*);
- **структурную функцию** (например, *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**.

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 **тетрозы, пентозы, гексозы** и т. д. В природе наиболее широко распространены **пентозы и гексозы**;

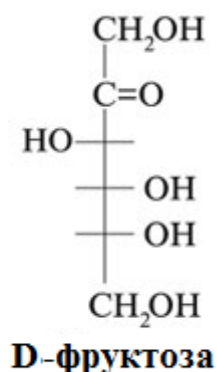
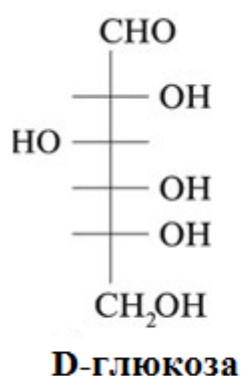
2) в молекулах моносахаридов одновременно содержится **несколько функциональных групп: карбонильная группа (альдегидная или кетонная)** и несколько **гидроксильных групп**.

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**.



Олигосахариды.

Олигосахариды представляют собой короткие полимеры, состоящие из моносахаридных единиц, соединенных 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 **разветвленные**.

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 – ковалентная связь, которая всегда образуется между первым ассиметричным атомом углерода одного моносахаридного остатка и атомом кислорода одной из гидроксильных групп другого моносахаридного остатка.

Состав и структура дисахаридов.

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

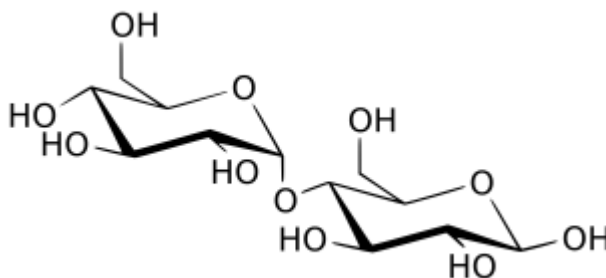
В природе наиболее распространены такие **дисахариды** как **мальтоза**, **сахароза** и **лактоза**.

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 **α -D-глюкозы**, связанных между собой **O-гликозидной связью**, и имеет следующую структурную формулу:



Мальтоза - это гомоолигосахарид, так как состоит из остатков α -D-глюкозы. O-гликозидная связь образуется между α -C₁-углеродным атомом одного остатка глюкозы и атомом кислорода гидроксильной группы, находящейся у C₄-углеродного атома другого остатка глюкозы. Обозначается как α (1 \rightarrow 4) гликозидная связь.

В организме **мальтоза** гидролизует 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**.

Гомополисахариды *характеризуются наличием в составе молекулы только одного вида* моносахарида в качестве *мономерного звена*.

Гетерополисахариды *характеризуются наличием двух или более типов мономерных звеньев*.

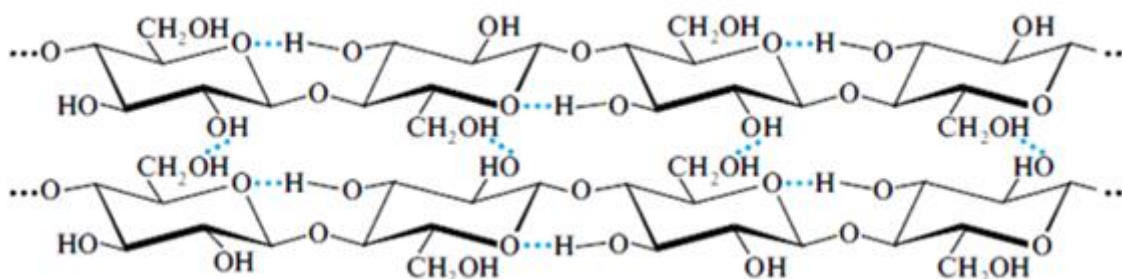
В отличие от других классов биополимеров **полисахариды** могут существовать как в виде **линейных**, так и **разветвленных** структур.

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

Структурные полисахариды.

Целлюлоза – наиболее распространенный 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**:



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.

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 удается 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**.

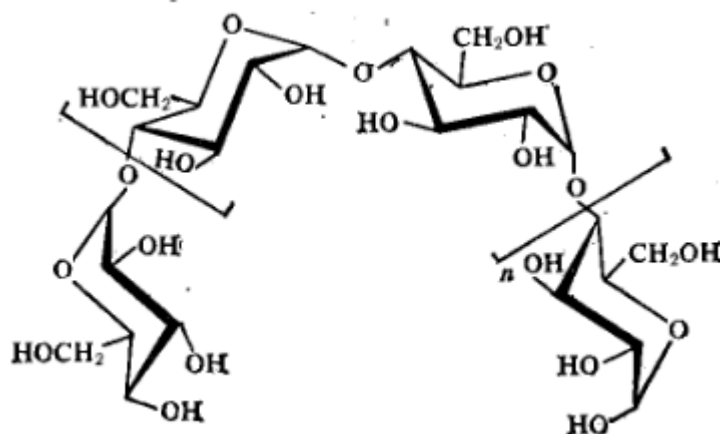
Крахмал представляет собой **смесь двух полисахаридов**, построенных из **α -D-глюкозных звеньев**:

– **амилозы** (10-20%)

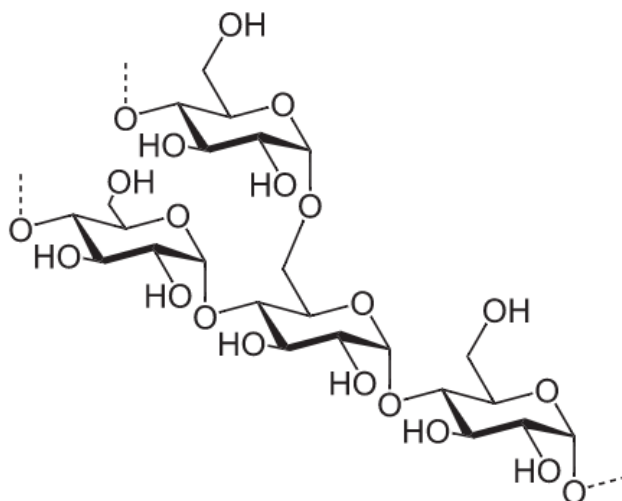
– **амилопектина** (80-90%).

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

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 протеогликаны.

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:

– **протеогликаны**, или пептидогликаны, 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**.

Протеогликаны, 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.

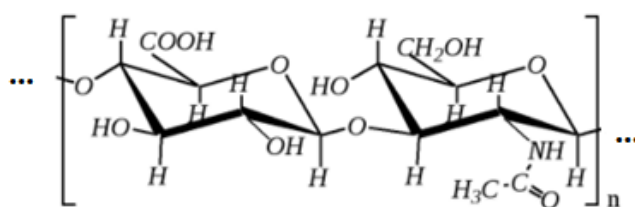
Мукополисахариды получили свое название потому, что ряд веществ этого класса имеют слизистую консистенцию (от лат. *mucus* – слизь). Для мукополисахаридов характерно наличие их в молекулах значительного количества остатков **аминосахаров** и **уроновых кислот**.

Это полисахариды соединительной ткани.

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

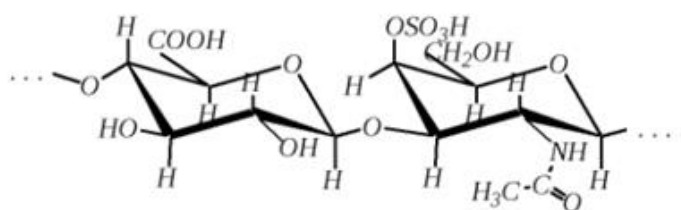
- гиалуриновая кислота,
- хондроитин-серные кислоты,
- гепарин.

Гиалуриновая кислота представляет собой поли-(2-ацетиамидо-2-дезоксид-Д-глюко)-Д-глюкуроногликан, то есть полимер, состоящий из остатков Д-глюкуроновой кислоты и Д-*N*-ацетилглюкозамина, соединенных поочередно β -1,4- и β -1,3-гликозидными связями:

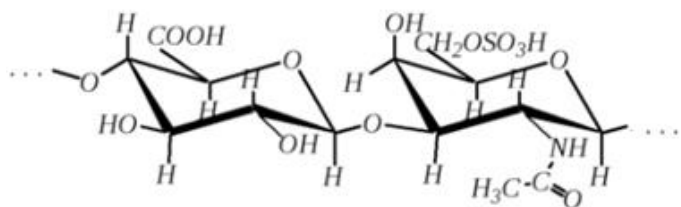


Гиалуриновая кислота имеет высокую молекулярную массу порядка 10^6 , растворы ее обладают высокой вязкостью. Высокая вязкость гиалуриновой кислоты отчасти вызвана ее полианионным характером при физиологических значениях pH, которые способствуют гидратированию цепей и образованию между ними водородных 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. Гиалуриновой кислоте присущи не только структурные функции. Пронизывая ткани в качестве межклеточного вещества, гиалуриновая кислота регулирует поступление в клетки тех соединений, которые или нужны для жизнедеятельности клетки или являются ее продуктом.

Хондроитинсульфат – неперенная составляющая часть хряща, костной ткани, сухожилий, сердечных клапанов. Хондроитинсульфат прочно связан с белком коллагеном. Данный гетерополисахарид состоит из чередующихся дисахаридных звеньев, которыми могут быть как *N*-ацетилхондрозин-4-сульфат, так и *N*-ацетилхондрозин-6-сульфат, соединенные β -1,4-гликозидными связями; внутри дисахаридного фрагмента β -1,3-гликозидные связи:



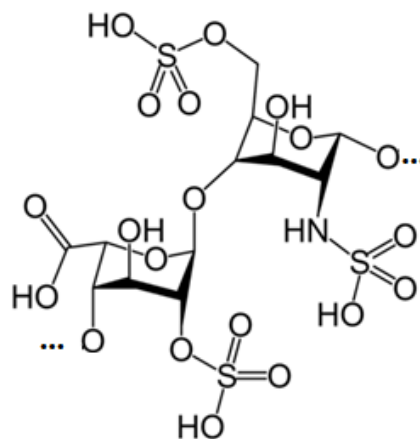
остаток *N*-ацетилхондрозин-4-сульфата



остаток *N*-ацетилхондрозин-6-сульфата

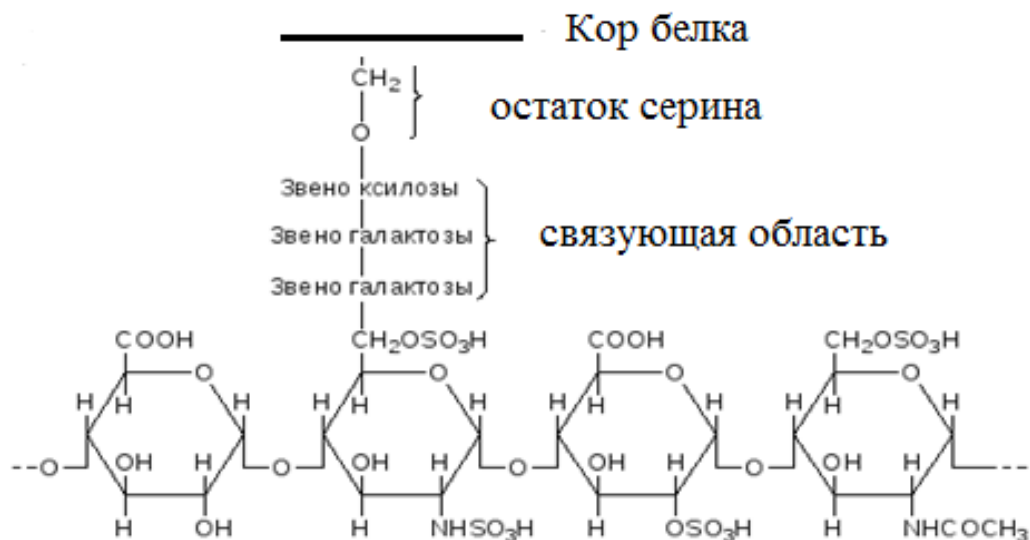
Гепарин – гетерополисахарид, широко распространенный в тканях животного организма и особенно в значительных количествах содержащийся в печени, сердце, мышцах и легких. Ничтожные количества гепарина задерживают свертывание крови, т.е. он является сильным природным антикоагулянтом. Благодаря этому гепарин 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-идурановой (преобладает). Внутри дисахаридного фрагмента осуществляется α -1,4-связь, если фрагмент оканчивается L-идурановой кислотой, и β -1,4-связь, если D-глюкуроновой кислотой:



Гепарин – типичный сополимер, содержащий в составе одной макромолекулы дисахаридные звенья нескольких типов.

В молекуле **нативного (природного)** 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 %.



1.1.10 Лекция 10

Олиго- и полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты.

Нуклеиновые кислоты – это водорастворимые высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев – **нуклеотидов**. Поэтому их также называют **полинуклеотидами**. **Олигонуклеотиды** – это короткие фрагменты ДНК или РНК, получаемые либо путем химического синтеза, либо расщеплением более длинных полинуклеотидов. Олигонуклеотид содержит, как правило, менее 100 нуклеотидов. Выделяют **два типа** нуклеиновых кислот: ДНК и РНК. Нуклеиновые кислоты присутствуют в клетках всех живых организмов и выполняют важнейшие функции по хранению, передаче и реализации наследственной информации.

История открытия ДНК: в 1869 г. швейцарский врач Ф. Мишер в Германии решил изучить химический состав животной клетки, а в качестве объекта взял лейкоциты гноя. В процессе работы ему стало очевидно, что, кроме белков, в лейкоцитах присутствует неизвестное вещество, содержащееся в ядрах клеток. Ф.Мишер назвал его нуклеином, от латинского «нуклеус», что в переводе обозначает «ядро».

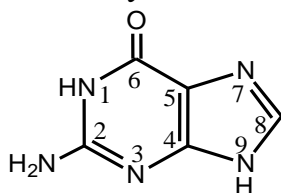
История открытия РНК: Джерард Маирбакс изолировал первую матричную РНК, кодирующую гемоглобин кролика, и показал, что при ее введении в ооциты образуется гемоглобин.

ДНК и РНК – линейные полимеры, состоят из последовательно расположенных структурных единиц – мономеров. Мономеры нуклеиновых кислот – нуклеотиды (мономеры ДНК – дезоксирибонуклеотиды, а РНК – рибонуклеотиды).

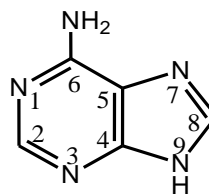
Нуклеотид состоит из трех частей: азотистого основания, пятиуглеродного сахара (пентозы) и остатка фосфорной кислоты. Азотистые основания имеют циклическую структуру, в состав которой, наряду с

атомами углерода, входят атомы других элементов, в частности, азота. По этой причине они получили название азотистых, а поскольку они обладают щелочными свойствами – основаниями. Азотистые основания нуклеиновых кислот относят к классам пуринов и пиримидинов.

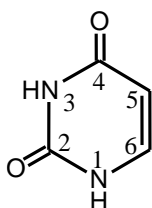
В нуклеиновых кислотах встречаются, в основном, пять нуклеиновых оснований, три пиримидиновых – урацил, тимин и цитозин и два пуриновых – аденин и гуанин.



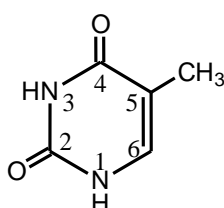
Гуанин
Gua



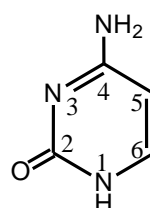
Аденин
Ade



Урацил
Ura



Тимин
Thy

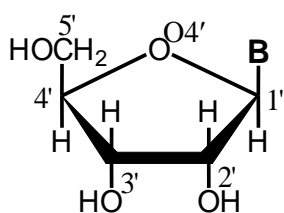


Цитозин
Cyt

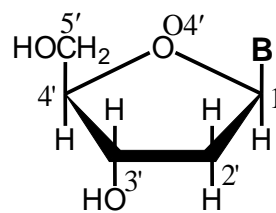
Нуклеозиды.

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)	2'-Дезоксиуридин (dUrd)
B = Тимин: Риботимидин (rThd)	Тимидин (Thd)
B = Цитозин: Цитидин (Cyd)	2'-Дезоксицитидин (dCyd)
B = Аденин: Аденозин (Ado)	2'-Дезоксиаденозин (dAdo)
B = Гуанин: Гуанозин (Guo)	2'-Дезоксигуанозин (dGuo)



Рибонуклеозиды



2'-Дезоксирибонуклеозиды

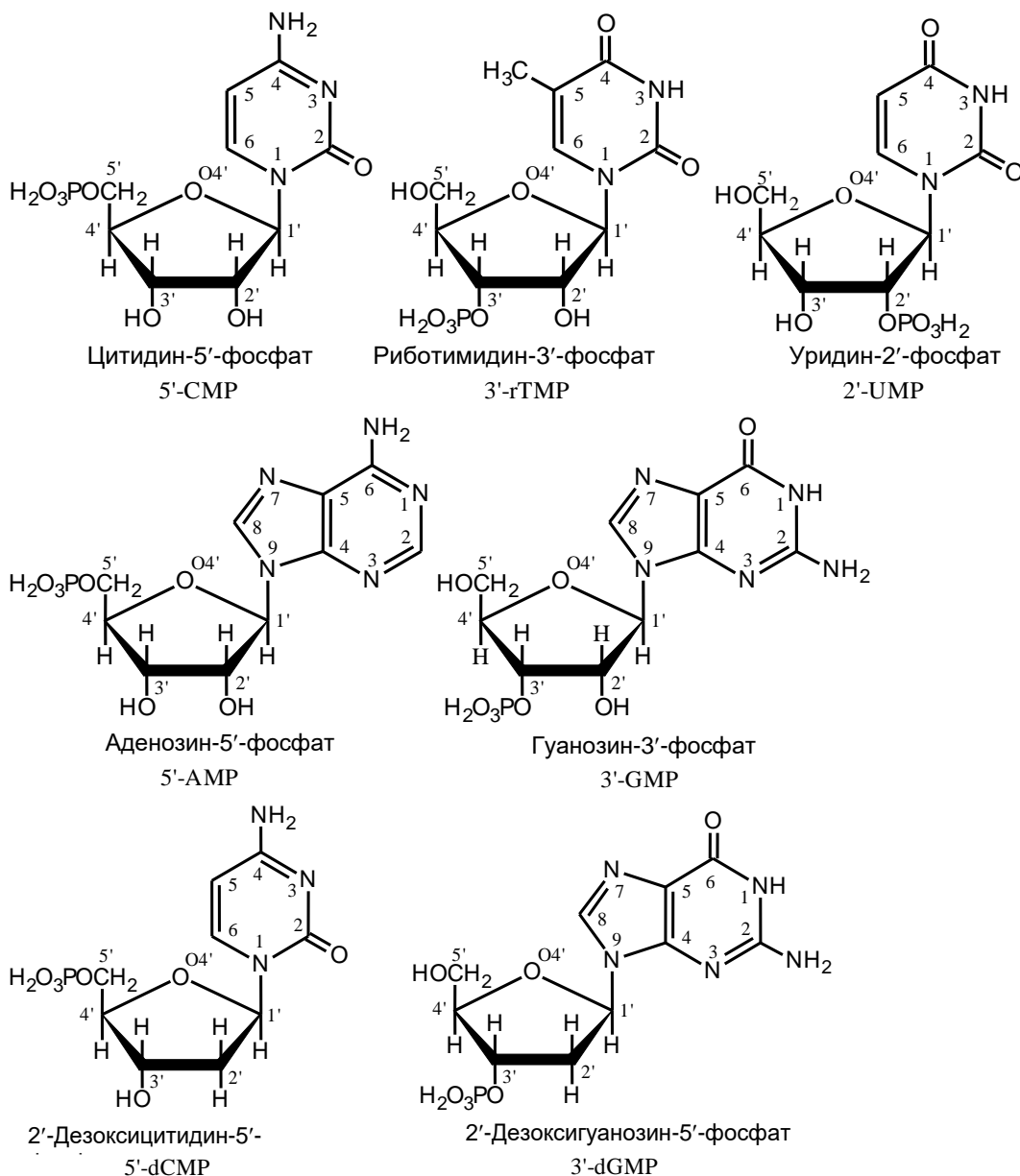
Структурные формулы нуклеозидов.

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).

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'-нуклеозиды. Мононуклеотиды представляют собой эфиры ортофосфорной кислоты и, следовательно, содержат один атом фосфора на молекулу:



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

Большинство обычных мононуклеотидов являются моноэфирами фосфорной кислоты.

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

связаны фосфодиэфирной связью. Такая последовательность нуклеотидов называется **первичной структурой**.

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'-дезоксиуридин

dT – 2'-дезокситимидин (тимидин)

dC – 2'-дезоксицитидин

Межнуклеотидную фосфодиэфирную связь обозначают буквой «р».

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.

Под **вторичной структурой** нуклеиновых кислот понимают пространственно упорядоченные формы полинуклеотидных цепей.

Вернемся к историческим фактам: к началу пятидесятих годов прошлого века 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 рентгена-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.

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

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-взаимодействие 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**.

Полиморфизм структуры ДНК.

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

1) **Направление закручивания спирали**. Спирали 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 С1'-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 (рис. 15).

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.

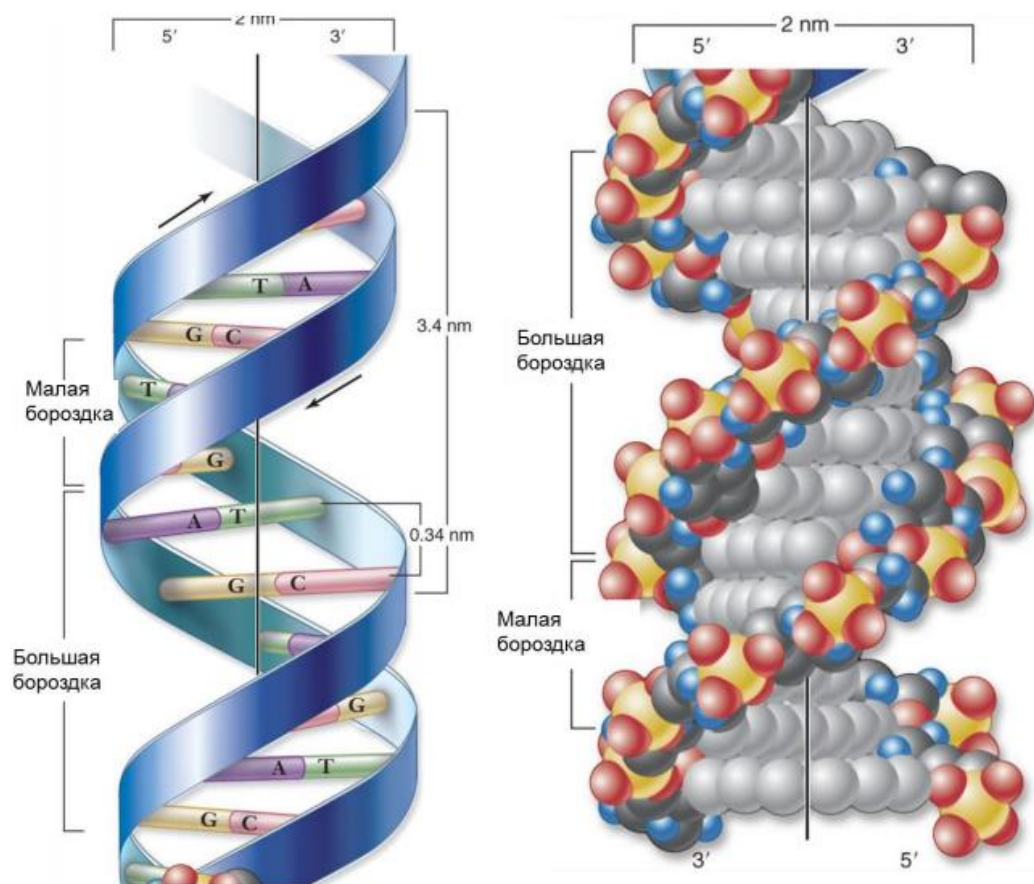
В-форма является правозакрученной спиралью.

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) **3,4 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.



Источник: <https://ru.wikipedia.org/>

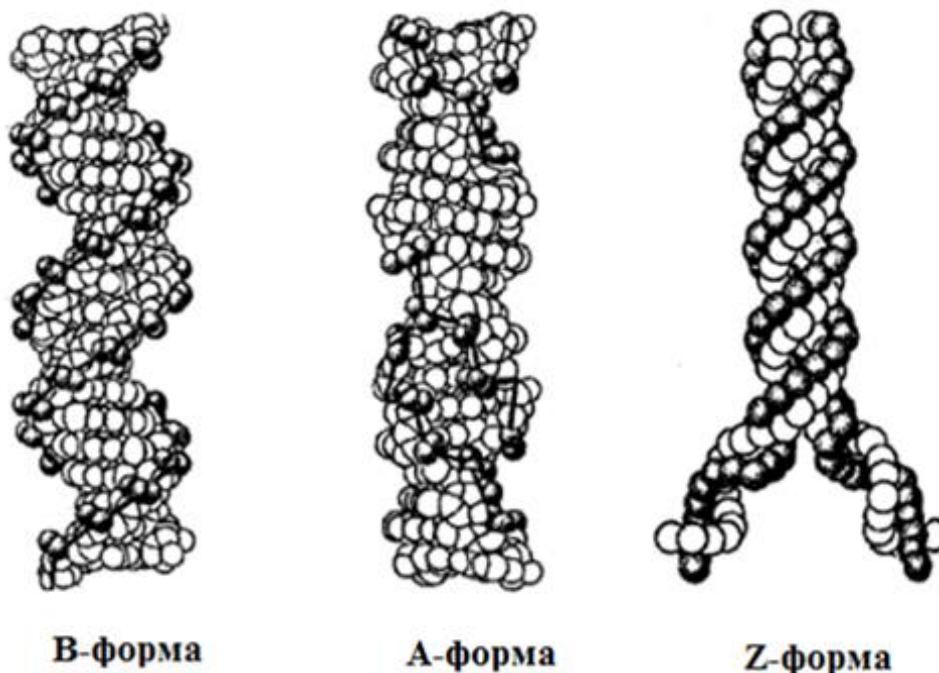
Рисунок – 15 В-форма ДНК

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 $\sim 2,7$ нм.

При сравнении В- и А-ДНК (рис. 16) очевидно 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.



Источник: poznayka.org/s3985t1.html

Рисунок 16 – Формы вторичной структуры ДНК

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 СрG-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 стекинг-взаимодействия и равно $\sim 3,7$ 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.

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.

Наиболее варибельной (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 $\sim 10^\circ$). 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.

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.

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 желательнее, 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 мешать нормальному считыванию генетической информации с мРНК. Поэтому в процессе эволюции были выработаны механизмы, позволяющие рибосоме разворачивать шпильчатые третичные структуры в момент прохождения мРНК через участок считывания информации.

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.

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.

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 **Н2А, Н2В, Н3 и Н4**. Это **сердцевидные гистоны**.

Молекула **гистона Н1** является **мономером**, она расположена **снаружи** нуклеосомы, т. к. ее 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**, еще 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**, свернутую 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.

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 идет 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, объединенные 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.

Четвертый 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** еще недостаточно выяснен: возможна спиральная укладка хромонем, но не исключено образование ею и еще одного уровня петлевых структур.

Надмолекулярные структуры.

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, как правило, редко «действуют в одиночку»; различные жизненно важные процессы внутри клетки выполняются с обычно 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 в 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.

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. Миозиновые филаменты действуют как молекулярные двигатели, связываясь с актином и вызывая скольжение филаментов.

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.

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 С) 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 определенных контекстах в клетке, например: тип клетки, фаза деления, внешние факторы, и другие. Это свойственно большинству белков, участвующих в биохимических каскадах. Такие взаимодействия называют временными, например, некоторые белки с SH₂-доменами пристыковываются к другим белкам, только когда их тирозиновые остатки фосфорилированы.

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 определенных условиях он может отсоединиться 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.

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, убиквитинирование 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.

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 аминокетильным 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.

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, тетрамеры, гексамеры и т. д.).

2. В состав олигомерных белков могут входить одинаковые или разные протомеры, например гомодимеры – 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.

Так, **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, родственник 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 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 O₂.

Комплексы белков с синтетическими полиэлектролитами.

Комплексы белков с синтетическими полиэлектролитами (ПЭ) спонтанно образуются, главным образом, за счет электростатических

взаимодействий. Белок–ПЭ комплексы устойчивы в широком интервале значений рН 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.

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).

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 обилён, 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.

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 внеклеточного матрикса входят три основных компонента: коллаген, протеогликаны и гликопротеиды. Его консистенция 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.

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.

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.

Липополисахариды.

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

ЛПС включает 3 ковалентно-связанных компонента: Липид А – Центральный олигосахарид – О-антиген (рис. 18).

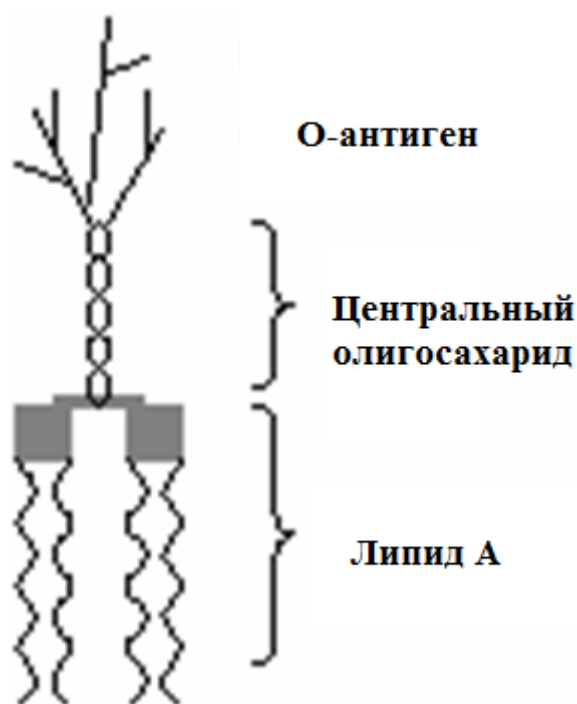


Рисунок 18 – Липополисахарид

Липид А – дисахарид с несколькими соединенными цепями необычной гидроксимиристиновой жирной кислоты, который «заякоривает» молекулу ЛПС в бактериальной мембране. После разрушения бактериальной клетки липид *А* высвобождается в кровь и может вызывать тяжелые 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 протяженнее полисахариды *О*-антигена, тем хуже гидрофобные антибиотики проникают через них в бактериальную клетку. Эта часть ЛПС является наиболее иммуногенной и легко распознается иммунной системой хозяина, с чем и связано ее название.

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 ее мембрану. Действие многих антибиотиков направлено на повреждение ЛПС.

Нуклеопротеиды.

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.).

Дезоксирибонуклеопротеиды.

- Хроматин – комплекс ДНК с гистонами в клетках эукариот. За счет электростатического взаимодействия нить ДНК совершает двойной оборот вокруг октамера гистонного комплекса H2a, H2b, H3 и H4, образуя нуклеосомы, соединенные 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 специфичные участки – сигналы ядерной локализации ((Nuclear Localization Signal, NLS), обеспечивающие транспорт через ядерные поры.

Рибонуклеопротеиды.

В клетках в наибольших количествах содержатся три 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 г. 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.

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). Сплайсосому составляют пять малых ядерных рибонуклеопротеинов (мяРНК) и некоторое количество дополнительных белковых факторов.

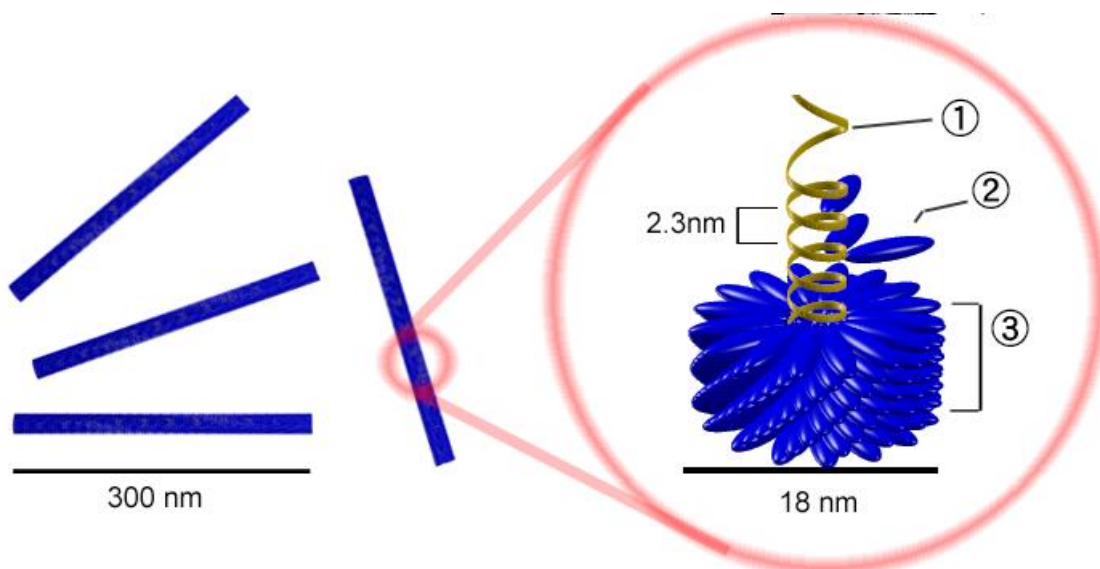
Справка: транскрипт – молекула РНК, образующаяся в результате транскрипции (экспрессии соответствующего гена или участка ДНК). Примерами транскриптов являются: мРНК, рРНК, тРНК, малые РНК.

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, рис. 19), 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.



Источник <https://ru.wikipedia.org/wiki/Капсид>

Рисунок 19 – Нитевидный нуклеокапсид вируса табачной мозаики:
1 – РНК, 2 – белковая субъединица, 3 – упакованный нуклеокапсид

В изометрических структурах упаковка нуклеиновой кислоты вирусного генома более сложна: белки оболочки нуклеокапсида относительно слабо связаны с нуклеиновой кислотой или нуклеопротеидами, что налагает минимум ограничений на способ упаковки нуклеиновой кислоты. Нуклеопротеиды «сердцевины» 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.

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 программе по учебной дисциплине «Основы химии полимеров», а последовательность их выполнения определяется преподавателем.

В тематику лабораторных работ включены работы по разделам программы «Физико-химия высокомолекулярных соединений» и «Химия биополимеров». Таким образом, на выполнение предложены следующие лабораторные работы:

– *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);

– *лабораторная работа № 5* «Качественные реакции белков» (продолжительность работы 2 часа);

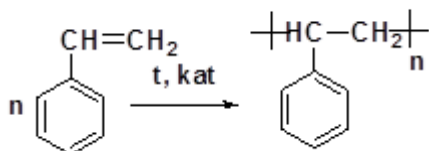
– *лабораторная работа № 6* «Получение препарата уреазы и исследование ее ферментной активности» (продолжительность работы 2 часа);

– *лабораторная работа № 7* «Выделение крахмала и исследование его свойств» (продолжительность работы 4 часа).

2.1.1. Лабораторные работы по теме «Физико-химия высокомолекулярных соединений»

Лабораторная работа № 1. Полимеризация стирола.

Реакция получения полистирола протекает по схеме:



Реактивы: стирол – 1 мл; концентрированные кислоты - соляная, серная, азотная, хлороформ (1 мл), ацетон (1 мл); полистирол промышленного производства (например, пластиковая посуда).

Оборудование: чашка Петри, стеклянная палочка, пипетки, спички, фарфоровая чашка, пробирки.

Техника безопасности. Соблюдайте правила работы с кислотами и нагревательными приборами.

Ход работы.

В чашку Петри с помощью пипетки нанести в трех местах в виде капель стирол. Далее на стирольные капли с помощью пипетки (осторожно!) капнуть по 1-2 капли имеющихся концентрированных кислот. С помощью стеклянной палочки смешиваем кислоту со стиролом и наблюдаем, что происходит.

Задание:

1. Напишите наблюдения.
2. Изучите физические (растворимость в органических (ацетоне, хлороформе) и неорганических (воде) растворителях и химические свойства стирола (кусочек стирола сожгите - отметьте, как горит и какой цвет пламени).
3. Сделайте вывод о том, какие кислоты из предложенных лучше инициируют полимеризацию стирола.

Для справки: из полистиролов производят широчайшую гамму изделий, которые в первую очередь применяются в бытовой сфере деятельности человека (одноразовая посуда, упаковка, детские игрушки и т. д.), а также строительной индустрии (теплоизоляционные плиты, несъемная опалубка, сэндвич панели), облицовочные и декоративные материалы (потолочный багет, потолочная плитка, полистирольные звукопоглощающие элементы, клеевые основы, полимерные концентраты), медицинское направление (части систем переливания крови, чашки Петри, вспомогательные одноразовые инструменты). Вспенивающийся полистирол после высокотемпературной обработки водой или паром может использоваться в качестве фильтрующего материала (фильтрующей насадки) в колонных фильтрах при водоподготовке и очистке сточных вод.

Лабораторная работа № 2. Получение пенопласта.

Пенопласты — легкие пористые материалы.

Цель работы: получить пенопласт реакцией поликонденсации формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ с мочевиной $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$ в кислой среде.

Реактивы: мочевина (около 1г), формалин (2 мл), шампунь (1 мл), соляная кислота (соотношение вода:кислота 1:3)

Оборудование: штатив для пробирок, пробирки, спиртовка, зажим для пробирок.

Техника безопасности. Соблюдать правила работы с кислотами и нагревательными приборами.

Ход работы.

1. Растворите мочевину в формалине (формалин – это 40% водный раствор формальдегида).

2. В другой пробирке смешайте немного (пару капель) шампуня с соляной кислотой (около 5 мл) (шампунь содержит пенообразующие вещества), закройте пробирку пробкой и тщательно смешайте до образования обильной пены.

3. Смешайте содержимое двух пробирок.

4. Сильно взболтайте смесь (предварительно закрыв пробкой!) и нагревайте ее на слабом огне на спиртовке, закрепив пробирку в пробиркодержатель. Образовавшаяся пена быстро затвердевает в виде пористой массы.

Задания:

1. Напишите наблюдения.

2. Запишите уравнение реакции получения карбамидно-формальдегидного пенопласта.

3. Изучите поведение полученного полимера в пламени спиртовки.

4. Сделайте вывод по итогу проведенного эксперимента.

Для справки: В соответствии с [ГОСТом](#) 16381-77 карбамидный пенопласт по виду исходного сырья относится к органическим ячеистым [утеплительным материалам](#); по теплопроводности — к [строительным материалам](#) с низкой теплопроводностью (заявляемый коэффициент теплопроводности от 0,028-0,040 Вт/м*К), отличается большой сопротивляемостью огню, стойкостью к действию микроорганизмов, доступностью сырья, легкостью механической обработки, невысокой ценой. В основном он используется в качестве среднего (не несущего) слоя в многослойных строительных конструкциях.

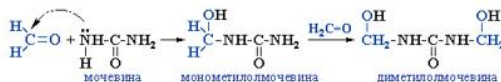
Возможность заливать карбамидный пенопласт непосредственно на стройплощадке делает его крайне удобным для строительства. Он не увеличивается в объёме, однако может несколько усаживаться, и, во избежание появления трещин, следует строго выдерживать технологию высыхания — использовать качественные компоненты и производить заливку при температуре не ниже +5 градусов.

Карбамидный пенопласт может использоваться и в виде плит, а также в виде крошки — термоваты. При этом он в сухом состоянии пневматически укладывается (задувается) в любые пустотелые каркасы и создает бесшовный утепляющий и шумоизолирующий слой, защищает от проникновения влаги в помещении.

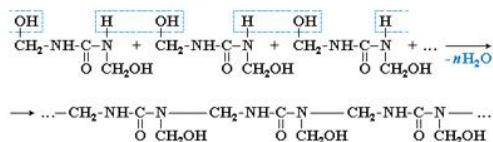
Карбамидные (мочевинноформальдегидные) смолы

Карбамидные смолы получают путем конденсации формальдегида с мочевиной (карбамидом).

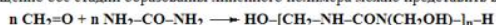
Первая стадия процесса: формальдегид взаимодействует с мочевиной по типу нуклеофильного присоединения. Нуклеофил – молекула мочевины, содержащая две группы $-NH_2$ с неподеленной парой электронов на атоме азота. В избытке формальдегида реагируют обе эти группы с образованием диметилолмочевины (метилол – группа $-CH_2OH$).



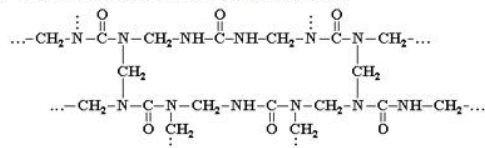
Вторая стадия: поликонденсация диметилолмочевины с образованием линейного полимера.



Упрощенно обе стадии образования линейного полимера можно представить в виде:



Третья стадия: при формовании изделий линейный полимер нагреванием превращают в сетчатый (трехмерный). Это происходит за счет образования поперечных межцепных связей (мостиков) $-\text{CH}_2-$ при отщеплении воды от групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ и $-\text{NH}-$, расположенных в разных цепях.



Для защиты лабораторной работы 1 знать:

1. Что такое полимеризация? Что такое поликонденсация? Написать уравнения полимеризации стирола и поликонденсации мочевины и формальдегида.
2. Следующий материал:

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Одним из наиболее распространенных методов синтеза полимеров является цепная полимеризация. По цепному механизму могут полимеризоваться соединения, содержащие в молекуле одну, две и более кратных связей.

В результате полимеризации соединений с С=C-связями, например, непредельных углеводородов, образуются карбоцепные полимеры. Полимеризация соединений со связями углерод – гетероатом (кислород, азот, сера и другие) приводит к образованию гетероцепных полимеров.

Полимеризация протекает с разрывом одних связей и образованием других. В зависимости от условий реакции, природы мономера может происходить гетеролитический и гомолитический разрыв связей. В результате гетеролитического разрыва образуются ионы, а гомолитического – свободные радикалы.

В соответствии с характером активных центров различают *радикальную и ионную полимеризацию*.

При *радикальной полимеризации* происходит передача по цепи неспаренного электрона, а активным центром является свободный радикал, возникший из молекулы мономера под влиянием какого-либо вида энергии или при распаде специально введенного вещества – инициатора полимеризации. В качестве инициаторов используются различные органические пероксиды, азо- и диазосоединения, которые легко распадаются на радикалы при повышении температуры. Количество применяемого при иницировании инициатора невелико и колеблется в пределах от 0,1 до 1 % от массы мономера.

Ионная полимеризация идет с образованием при гетеролитическом разрыве связи положительного или отрицательного заряда и сопровождается передачей его по цепи. В зависимости от характера катализатора и в соответствии с зарядом образующегося иона различают *катионную и анионную полимеризацию*. *Катионную полимеризацию* вызывают катализаторы Фриделя-Крафтса (апротонные кислоты $AlCl_3$, $TiCl_4$, BF_3 и другие) и кислоты (серная, соляная и другие). Сокатализаторами являются вода и другие соединения, дающие протон. Катионы, инициирующие полимеризацию, образуются в результате диссоциации комплексов – из апротонной кислоты и сокатализатора. Таким образом, собственно катализатором является комплекс, а не апротонная кислота. *Анионную полимеризацию* вызывают щелочные металлы, металлоорганические соединения, оксиды поливалентных металлов.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Хорошо изученной реакцией этого типа является взаимодействие фенолов с альдегидами в кислой или щелочной среде.

Большое влияние на свойства образующихся полимеров оказывает соотношение исходных веществ. Например, если количество формальдегида не превышает эквимолекулярного по отношению к фенолу, то образуются линейные термопластичные смолообразные олигомеры, называемые *новолаками*. Если фенол взят хотя бы в небольшом избытке, образуются продукты поликонденсации, называемые *резолами*. Резолы также плавятся и растворяются в органических растворителях, но в отличие от новолаков при нагревании переходят в неплавкое и нерастворимое состояние за счет образования пространственной структуры. Вначале образуется *резитол*, который не плавится и не растворяется, но может набухать в растворителях и слегка размягчается при нагревании, так как имеет небольшое число поперечных связей между молекулами. На стадии отверждения происходит образование неплавкого, нерастворимого и ненабухающего продукта поликонденсации, называемого *резитом*.

Другим примером реакций поликонденсации является получение *амидо-формальдегидных полимеров* на основе карбамида и формальдегида. При этом в зависимости от условий поликонденсации могут образовываться полиметиленкарбамиды линейного, циклолинейного и пространственного строения.

Основные отличия поликонденсации от полимеризации:

- Поликонденсация – ступенчатый процесс, протекающий по механизму замещения. Промежуточные продукты на отдельных стадиях процесса поликонденсации могут быть выделены и охарактеризованы. Полимеризация – цепной процесс, идущий по механизму присоединения, промежуточные продукты практически невозможно выделить.

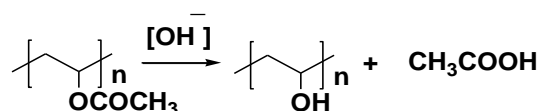
- Полимеризация не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов; при поликонденсации это происходит в большинстве случаев.

- Выделение низкомолекулярного продукта приводит к двум особенностям: во-первых, химическая структура повторяющегося звена молекулярной цепи полимера, полученного поликонденсацией, не соответствует составу исходных мономеров; во-вторых, выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции может взаимодействовать с возникающей полимерной молекулой с образованием при этом исходных веществ. Это означает нарушение установившегося равновесия реакции. Сместить его в сторону образования полимера можно, удаляя из сферы реакции низкомолекулярный продукт.

- При полимеризации молекулярная масса полимера, как правило, не зависит от продолжительности реакции; при поликонденсации она увеличивается по мере протекания реакции.

Лабораторная работа № 3. Получение поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата.

Реакция протекает по схеме:



Реактивы: поливинилацетат, 30% спиртовой раствор – 5 г; этанол – 20 мл; щелочь, спиртовой раствор (1,12 г КОН или 0,9 г NaOH в 100 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 отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают несколько раз спиртом до нейтральной реакции. Продукт сушат в сушильном шкафу при 30-40°C, взвешивают и определяют выход продукта.

Для справки: поливиниловый спирт 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 № 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 текстильных волокон?

2. Как влияет разбавленная серная кислота на прочность изученных 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 выливании 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, эфироселлюлозных волокон, капрона?
2. Как влияет 3% раствор уксусной кислоты на прочность изученных волокон без последующей промывки и после промывки?

ОПЫТ 4. Действие щелочей на текстильные волокна.

Реактивы и материалы: гидроксид натрия (10% и 3% раствор), текстильные волокна.

Меры предосторожности: обращаться с осторожностью с раствором гидроксида натрия; 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% раствора гидроксида 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 гидроксида натрия (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% раствор гидроксида натрия на свойства изученных 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 гидратцеллюлозные 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. 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 эфиروцеллюлозных 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:

– 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, лен), гидратцеллюлозные волокна (вискозное, медно-аммиачное волокна).

– 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.

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

1) запах жженных перьев – шерсть, натуральный шелк;

2) запах жженой бумаги – хлопок, лен, вискозное, медно-аммиачное волокна;

3) запах уксусной кислоты – диацетатное, триацетатное волокна;

4) запах сургуча – полиамидные волокна;

5) запах хлора – поливинилхлоридное волокно.

– 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.

– 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?

2.1. 2. Лабораторные работы по теме «Биополимеры»

Лабораторная работа № 5. Качественные реакции белков.

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 недостаточно.

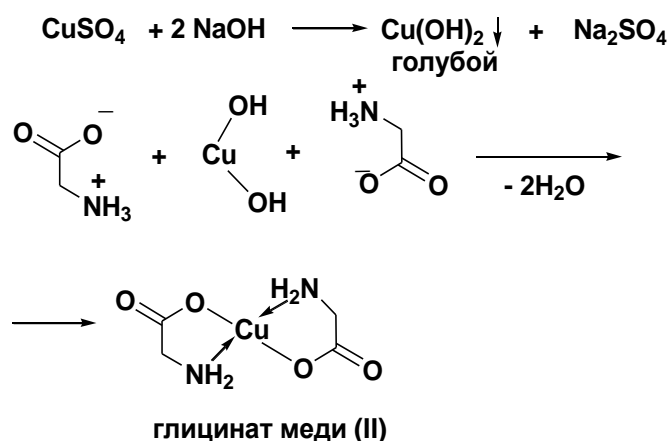
Существует два типа цветных реакций: 1) **универсальные** – биуретовая (на все белки) и нингидриновая (на все α -аминокислоты и белки); 2) **специфические** – только на определенные аминокислоты как в молекуле белка, так и в растворах отдельных аминокислот, например, реакция Фоля (на аминокислоты, содержащие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

Химизм:



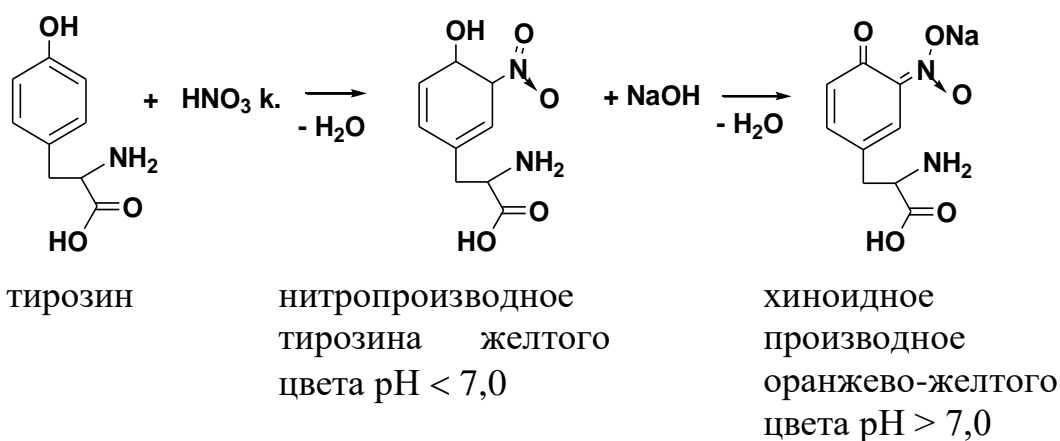
Порядок выполнения работы.

К 1 мл исследуемого 1% раствора белка добавляют равный объем 10 % раствора гидроксида натрия (NaOH) и затем 2-3 капли 1 % раствора сульфата меди (CuSO_4). При положительной реакции появляется фиолетовая окраска с красным либо синим оттенком.

Оформление опыта: сделать вывод и написать уравнение реакции.

Опыт 2. Реакция на «слабосвязанную серу».

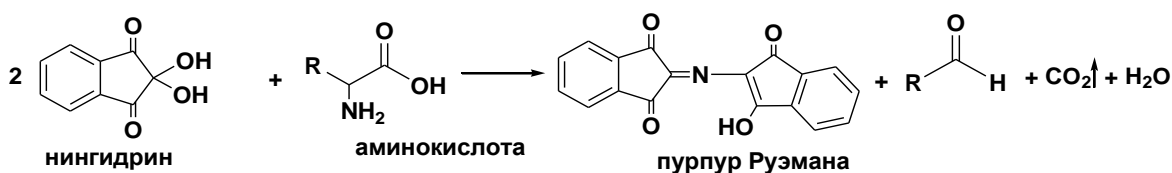
Принцип метода. Это реакция на цистеин и цистин. При щелочном гидролизе «слабосвязанная сера» в цистеине и цистине достаточно легко отщепляется, в результате чего образуется сероводород, который, реагируя



Оформление опыта: сделать вывод и написать уравнение реакции.

Опыт 5. Нингидриновая реакция.

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



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. 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 хлорноватисто-кислый – 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?

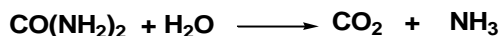
Лабораторная работа № 6. Получение препарата уреазы и исследование ее ферментной активности. Продолжительность работы 2 часа.

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

Объект исследования: фермент уреазы.

Теория: уреазы – фермент, катализирующий мочевины. Название фермента – уреазы (уреомидогидролаза). Этот фермент широко распространен в природе. Его источники – разнообразные микроорганизмы, например, геликобактерии, молочнокислые бактерии. Уреазы встречается в

растениях (соевые и конские бобы, семена арбуза и др.), но отсутствует 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 использовать семечки кабачка, в них активность фермента сохраняется в течение одного года.

Источником уреазы может быть и материал животного происхождения, а именно ротовая жидкость (слюна). Уреаза – 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 ее 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.
2. 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 10%-ного раствора мочевины и затем сразу несколько капель кислотно-щелочного индикатора с зоной перехода в нейтральной среде (например, фенолфталеин).
3. 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 оставшиеся две пробирки с экстрактами, содержащими уреазу.

В одну из них добавить 5 мл насыщенного раствора соли какого-либо тяжелого металлов (например, ацетата свинца), в другую – 5 мл 20% раствора фенола, хорошо перемешать, добавить 1 мл 10% 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 (т.е. если окраска появляется, значит, уреазы сохраняет свою активность, а если окраска индикатора не появляется, значит, реагент-токсикант ингибирует фермент.

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

Ход работы.

Очистить клубни картофеля. Натереть картофель на терке, залить водой, дать отстояться минут 10. Когда крахмал осядет на дно, воду слить. Выделенный крахмал можно далее исследовать.

Опыт 1. Проверить растворимость крахмала в воде (горячей и холодной). Для этого пробы крахмала залить горячей и холодной водой (опыт можно проводить в химических стаканах или пробирках). Написать наблюдения и сделать вывод о растворимости крахмала в холодной-горячей воде.

Опыт 2. Проверить реакцию йода с крахмалом. Для этого капнуть спиртовой раствор йода в одну из пробирок (или стаканов) из предыдущего опыта.

Опыт 3. Кислотный гидролиз крахмала.

В круглодонную колбу на 25-50 мл наливают 10 мл крахмального клейстера и добавляют 5 мл 20% раствора серной кислоты. Смесь нагревают до кипения на водяной бане (с соблюдением ТБ!!!) и через равные промежутки времени (5 минуты) осторожно пипеткой отбирают пробы раствора. В охлажденные пробы добавляют по 1-2 капли раствора йода в йодистом калии. Нагревание раствора прекращают, когда проба раствора с йодом становится слабожелтой (не изменяет цвета).

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

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? Почему?

3. Напишите все уравнения реакции.

4. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

3.1 Вопросы к семинарским занятиям

Вопросы к семинарским занятиям составлены на основе программы по дисциплине и лекционному материалу.

3.1.1 Семинар 1

Вопросы к первому семинару.

1. Дать определение макромолекулы, элементарного звена и степени полимеризации. Как влияет величина молекулярной массы на свойства высокомолекулярных соединений?
2. Методы иницирования 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 терморезистивные полимеры. Сходства, различия в строении и свойствах. Примеры.
11. Классификация полимеров по форме макромолекул. Как влияет форма макромолекулы на свойства полимеров? Примеры.
12. Принципы классификации полимеров.
13. Какие виды полимеров могут быть получены реакцией поликонденсации? Примеры.
14. Каковы основные стадии радикальной полимеризации? Примеры.
15. Каковы основные стадии поликонденсации? Примеры.
16. Кинетика радикальной полимеризации.
17. Кинетика поликонденсации.
18. Понятие о дендримерах.
19. Катионная полимеризация. Каковы основные закономерности протекания реакции? Примеры.
20. Полиэлектролиты.

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

22. Природные и синтетические полимеры. Карбоцепные, гетероцепные, элементарноорганические и неорганические полимеры.

Знать материал лекций 1-3 и 7 (1-17 слайд).

На основе этих вопросов произвольно (преподавателем) формируются билеты для 1 контрольной работы (по 2) для контроля знаний, которая проводится на первом практическом занятии.

3.1.2 Семинар 2

1. Коллоидные системы.
2. Неограниченное набухание.
3. Ограниченное набухание.
4. Студни (гели).
5. Понятие «фаза». Фазовые состояния и фазовые переходы.
6. Метод седиментации (центрифугирования).
7. Классификация волокон (с примерами).
8. Молекулярно-массовое распределение при поликонденсации.
9. Сольватация. Гидрогели.
10. Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии.
11. Анизотропия механических свойств полимеров
12. Композиционные материалы (композиты).
13. Истинные растворы ВМС.
14. Кинетика набухания полимеров (рисунок с пояснениями).
15. Физические состояния и переходы аморфных линейных полимеров.
16. Внутримолекулярные превращения.
17. Полимераналогичные превращения.
18. Реакции сшивания.
19. Механическая деструкция.
20. Термическая деструкция.
21. Фотохимическая деструкция.
22. Радиационная и ультразвуковая деструкция.
23. Окислительная деструкция.
24. Деструкция под действием омыляющих веществ.
25. Деструкция под действием биологических факторов.
26. Старение ВМС.
27. Явление утомления и усталости ВМС.
28. Ингибиторы для предотвращения старения полимеров.
29. Пластмассы. Норпласты.

30. Компаундирование.
31. Каландрование.
32. Литье.
33. Отливка пленок.
34. Прямое прессование.
35. Экструзия.
36. Вспенивание.
37. Прядение из расплава.
38. Сухое прядение.
39. Мокрое прядение.

На основе этих вопросов произвольно (преподавателем) формируются билеты для 2 контрольной работы (по 2) для контроля знаний, которая проводится на втором практическом занятии.

3.1.3 Практическое занятие 1

Предусмотрена контрольная работа по теме "Основные понятия химии ВМС".

3.1.4 Практическое занятие 2

Предусмотрена контрольная работа по теме "Химические превращения полимеров. Получение изделий из полимеров".

3.1.5 Практическое занятие 3

Знать материал лекций 8-10. Решение задач по биополимерам. Задачи есть в СДО Moodle "Основы химии полимеров".

Примеры задач:

Задача № 1. Одна из цепочек ДНК имеет последовательность нуклеотидов : АГТ АЦЦ ГАТ АЦТ ЦГА ТТТ АЦГ ... Какую последовательность нуклеотидов имеет вторая цепочка ДНК той же молекулы.

Решение: по принципу комплементарности достраиваем вторую цепочку (А-Т, Г-Ц) .Она выглядит следующим образом: ТЦА ТГГ ЦТА ТГА ГЦТ ААА ТГЦ.

Задача № 2. 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.

Решение (для удобства используем табличную форму записи решения): Процентное соотношение азотистых оснований высчитываем исходя из принципа комплементарности:

и-РНК	Г	У	Ц	А
	34%	18%	28%	20%
ДНК (смысловая цепь, считываемая)	Г	А	Ц	Т
	28%	18%	34%	20%
ДНК (антисмысловая цепь)	Г	А	Ц	Т
	34%	20%	28%	18%

Суммарно А+Т и Г+Ц в смысловой цепи будут составлять: А+Т=18%+20%=38% ; Г+Ц=28%+34%=62%. В антисмысловой (некодируемой) цепи суммарные показатели будут такими же, только процент отдельных оснований будет обратный: А+Т=20%+18%=38% ; Г+Ц=34%+28%=62%. В обеих же цепях в парах комплиментарных оснований будет поровну, т.е аденина и тимина – по 19%, гуанина и цитозина по 31%.

Задача № 3. 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.

Решение:

1) достраиваем вторую нить (по принципу комплементарности):

2) $\sum (А + Т + Ц + Г) = 24$, из них $\sum (А) = 8 = \sum (Т)$

$$24 - 100\% \Rightarrow x = 33,4\%$$

$$8 - x\%$$

$$24 - 100\% \Rightarrow x = 16,6\%$$

$$4 - x\%$$

$$\sum (Г) = 4 = \sum (Ц)$$

3) молекула ДНК двуцепочечная, поэтому длина гена равна длине одной цепи:

$$12 \times 0,34 = 4,08 \text{ нм}$$

Задача № 4. В молекуле ДНК на долю цитидиловых нуклеотидов приходится 18%. Определите процентное содержание других нуклеотидов в этой ДНК.

Решение:

1) т.к. Ц = 18%, то и Г = 18%;

2) на долю А+Т приходится $100\% - (18\% + 18\%) = 64\%$, т.е. по 32%

Задача № 5. В молекуле ДНК обнаружено 880 гуанидиловых нуклеотидов, которые составляют 22% от общего числа нуклеотидов в этой ДНК. Определите: а) сколько других нуклеотидов в этой ДНК? б) какова длина этого фрагмента?

Решение:

1) $\sum(\Gamma) = \sum(\Psi) = 880$ (это 22%); На долю других нуклеотидов приходится $100\% - (22\% + 22\%) = 56\%$, т.е. по 28%; Для вычисления количества этих нуклеотидов составляем пропорцию:

$$\begin{array}{r} 22\% \qquad \qquad \qquad - \qquad \qquad \qquad 880 \\ 28\% - x, \text{ отсюда } x = 1120 \end{array}$$

2) для определения длины ДНК нужно узнать, сколько всего нуклеотидов содержится в 1 цепи:

$$(880 + 880 + 1120 + 1120) : 2 = 2000$$

$$2000 \times 0,34 = 680 \text{ (нм)}$$

Задача № 6. Дана молекула ДНК с относительной молекулярной массой 69 000, из них 8625 приходится на долю адениловых нуклеотидов. Найдите количество всех нуклеотидов в этой ДНК. Определите длину этого фрагмента.

Решение:

1) $69\,000 : 345 = 200$ (нуклеотидов в ДНК), $8625 : 345 = 25$ (адениловых нуклеотидов в этой ДНК), $\sum(\Gamma + \Psi) = 200 - (25 + 25) = 150$, т.е. их по 75;

2) 200 нуклеотидов в двух цепях, значит в одной – 100. $100 \times 0,34 = 34$ (нм)

Задача № 7. Что тяжелее: белок или его ген?

Решение: Пусть x – количество аминокислот в белке, тогда масса этого белка – $120x$, количество нуклеотидов в гене, кодирующем этот белок, – $3x$, масса этого гена – $345 \times 3x$. $120x < 345 \times 3x$, значит ген тяжелее белка.

Задача № 8. Гемоглобин крови человека содержит 0,34% железа. Вычислите минимальную молекулярную массу гемоглобина.

Решение: $M_{\min} = 56 : 0,34\% \cdot 100\% = 16471$

Задача №14. Альбумин сыворотки крови человека имеет молекулярную массу 68400. Определите количество аминокислотных остатков в молекуле этого белка.

Решение: $68400 : 120 = 570$ (аминокислот в молекуле альбумина).

Задача №15. Белок содержит 0,5% глицина. Чему равна минимальная молекулярная масса этого белка, если M глицина = 75,1? Сколько аминокислотных остатков в этом белке?

Решение: $M_{\min} = 75,1 : 0,5\% \cdot 100\% = 15020$; $15020 : 120 = 125$ (аминокислот в этом белке)

3.1.6 Практическое занятие 4

Предусмотрена контрольная работа по теме "Биополимеры".

В варианте 2-3 теоретических вопроса и 2 задачи.

3.2 Вопросы к экзамену

**Примерный перечень вопросов к экзамену по учебной дисциплине
«Основы химии полимеров»
для студентов 2 курса в IV семестре
факультета естествознания БГПУ
(специальность «Биология и химия»).**

1. Общие представления о высокомолекулярных соединениях (ВМС), основные понятия и определения.
2. Высокомолекулярные соединения, их роль в природе и значение в народном хозяйстве.
3. Классификация полимеров по происхождению.
4. Классификация полимеров по строению главной цепи.
5. Понятие о стереорегулярности полимеров. Примеры.
6. Понятие о гомо- и сополимерах.
7. Классификация полимеров по отношению к нагреванию. Примеры полимеров.
8. Классификация полимеров по форме макромолекул.
9. Понятие о дендримерах (строение и функции).
10. Радиальная полимеризация.
11. Катионная полимеризация.
12. Анионная полимеризация.
13. Ступенчатая полимеризация (характеристика, примеры).
14. Суспензионная полимеризация.
15. Полимеризация в массе (блоке).
16. Эмульсионная (латексная полимеризация).
17. Полимеризация в растворе.
18. Поликонденсация.
19. Кинетика, катализ при поликонденсации.
20. Уравнение Карозерса и выводы из него.
21. Способы проведения поликонденсации (характеристика ПК в эмульсии).
22. Значение процесса поликонденсации в природе и технике.
23. Полимераналогичные превращения полимеров.
24. Внутримолекулярные превращения полимеров.
25. Химические превращения полимеров, приводящие к изменению молекулярной массы полимера.
26. Механическая деструкция полимеров.
27. Химическая деструкция полимеров.
28. Радиационная и ультразвуковая деструкция полимеров.
29. Фотохимическая деструкция.
30. Термическая деструкция.
31. Старение ВМС и меры его предотвращения.
32. Неограниченное набухание.
33. Ограниченное набухание.

34. Дисперсии и эмульсии ВМС (определения, основные характеристики).
35. Коллоидные растворы (определение, основные понятия).
36. Студни и гели.
37. Понятие об агрегатных и фазовых состояниях полимеров.
38. Понятие о физических состояниях аморфных полимеров.
39. Кристаллическое фазовое состояние полимеров.
40. Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии.
41. Анизотропия механических свойств полимеров.
42. Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты).
43. Важнейшие полимеры.
44. Понятие о пластмассах. Норпласты.
45. Пластификация полимеров.
46. Компаундирование.
47. Композиционные материалы (композиты).
48. Каландрование.
49. Литье.
50. Прямое прессование. Вспенивание.
51. Экструзия. Прядение.
52. Классификация волокон (с примерами).
53. Метод седиментации (центрифугирования).
54. Уникальные свойства биополимеров.
55. Функции белков в организме.
56. Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.
57. Функции белков в организме.
58. Первичная структура белка.
59. Вторичная структура белка.
60. Третичная структура белка.
61. Понятие о фибриллярных и глобулярных белках (определение, примеры).
62. Строение и функции коллагена в организме.
63. Структура и особенности глобулярных белков.
64. Белок-содержащие комплексы: функции и особенности структуры.
65. Гликопротеины и протеогликаны.
66. Белок-белковые взаимодействия. Примеры.
67. Комплексы белков с синтетическими полиэлектролитами.
68. Функции углеводов в организме.
69. Олигосахариды.
70. Состав и структура дисахаридов.
71. Резервные полисахариды.
72. Мукополисахариды.
73. Функции нуклеиновых кислот в организме.
74. Первичная структура нуклеиновых кислот.
75. Полиморфизм ДНК.

76. А-форма ДНК (РНК).
77. Z-ДНК.
78. Вторичная и третичная структура РНК.
79. Нуклеосомы.
80. Наднуклеосомная укладка ДНК.
81. Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса.
82. Строение и функции протеогликанов.
83. Строение и функции протеогликанов.
84. Липополисахариды.
85. Нуклеопротеиды.
86. Химические формулы важнейших полимеров (синтетических и природных).

4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

В этот раздел включены подраздел 4.1, где приведен список литературных источников для изучения данной учебной дисциплины, и подраздел 4.2, в котором изложена программная документация, утвержденная УМО БГПУ имени М. Танка.

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.: Колос, 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.

2.2 Программная документация

Учреждение образования
«Белорусский государственный педагогический университет
имени Максима Танка»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе БГПУ

_____ С.И.Василец

Регистрационный № УД-_____/уч.

ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

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

2022 г.

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта высшего образования ОСВО 1–02 04 01 - 2021, утвержденного 20.04.2022, регистрационный № 85, учебного плана учреждения высшего образования по специальности 1 – 02 04 01 «Биология и химия»

СОСТАВИТЕЛЬ:

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

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Кафедра аналитической химии Белорусского государственного университета; В.Е.Исаков, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой химии
(протокол № 2 от 29.09.2022 г.)

Заведующий кафедрой _____ А.Л.Козлова-Козыревская

Научно-методическим советом учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка»
(протокол № от 2022 г.)

Оформление учебной программы и сопровождающих ее материалов действующим требованиям Министерства образования Республики Беларусь соответствует

Методист учебно-методического
отдела БГПУ
_____ Е.А.Кравченко

Директор библиотеки
_____ Н.П.Сятковская

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная дисциплина «Основы химии полимеров» предусмотрена образовательным стандартом и учебным планом подготовки студентов по специальности 1-02 04 01 Биология и химия, входит в модуль «Методы химического анализа и химии полимеров».

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.

Для изучения данной учебной дисциплины необходимы знания, полученные при изучении таких учебных дисциплин, как «Общая химия», «Биологическая химия». Содержание учебной дисциплины «Органическая химия» является основой для дальнейшего изучения учебных дисциплин химического блока: «Современные методы получения веществ», «Биологическая химия», «Физическая химия», «Коллоидная химия», «Методика обучения химии» (общие вопросы), а также дисциплин биологического блока путем установления межпредметных связей.

В результате изучения учебной дисциплины «Основы химии полимеров» студент должен овладеть следующей специальной компетенцией (СК):

СК-11. Анализировать структуры полимерных соединений, проводить синтез и исследование свойств полимеров и биополимеров.

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 четвертом семестре учебным планом специальности отводится 108 часов, из них аудиторных – 48. Распределение аудиторных часов по видам деятельности: 20 часов лекций, 16 часов лабораторных занятий, 8 часов практических занятий и 4 часа семинаров. Количество зачетных единиц – 3. На самостоятельную (внеаудиторную) работу и подготовку к экзамену отводится 60 часов.

Форма текущего контроля – экзамен.

Распределение аудиторного времени по видам занятий, курсам и семестрам

дневная форма получения образования

Курс/се- местр	по Всего часов учебной дисциплине	Аудиторные часы					Самостоятельная (внеаудиторная) работа	Форма контроля	Всего зачетных единиц
		Всего	Лекций	Лабораторных занятий	Семинарские занятия	Практические занятия			
2 курс, 4 семестр	108	48	20	16	4	8	60	экзамен	3,0 з.е.

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. 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. Общие представления о химии 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.

Липопотеины. 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 УЧЕБНО ДИСЦИПЛИНЫ "ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ" ДНЕВНАЯ ФОРМА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Номер раздела, темы, занятия	Название раздела, темы, занятия; перечень изучаемых вопросов	Количество аудиторных часов					Методические пособия, средства обучения (оборудование и др.)	Литература	Формы контроля знаний
		лекции	семинарские занятия	практические занятия	лабораторные занятия	самостоятельная (внеаудиторная) работа студента			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4 семестр									
1.	Раздел 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений	14	4	4	8	32			
1.1.	<p><i>Основные понятия и определения</i></p> <p>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.</p> <p>2. Понятия о полимерах, биополимерах, олигомерах, макромолекулах, мономерном звене, степени полимеризации, контурной длине цепи. Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения.</p> <p>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).</p>	2		2		5 5 6	Компьютерная презентация	[1, 2]	Конспект Рейтинговая контрольная работа 1

	4. 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. Стереорегуляция и стереорегулярные макромолекулы. Изотактические и синдиотактические полимеры.								
1.2.	Синтез полимеров	4	2	2	4	-			
1.2.1.	Полимеризация 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	2				Компьютерная презентация	[1, 2]	Конспект
1.2.2.	Радикальная полимеризация 1. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Кинетика радикальной полимеризации. Обрыв цепи. Реакционная способность мономеров и радикалов.			1	4 Л.р. 1, 2		Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[1, 2]	Защита лабораторных работ

1.2.3.	Поликонденсация 1. Типы реакций поликонденсации. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов. Мономеры, элементарные стадии процесса. 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).	2					Компьютерная презентация	[1, 2]	Конспект
1.2.4.	Поликонденсация в массе 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.			1	2 Л.р. 3		Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[1, 2]	Защита лабораторных работ
1.3.	Полимерные тела и поведение полимеров в растворах	4	-	-		6			
1.3.1.	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.	1				6	Компьютерная презентация	[1, 2]	Конспект

1.3.2.	<i>Аморфные и кристаллические полимеры</i> Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул. Свойства аморфных полимеров. Высокоэластическое состояние. Стеклообразное состояние. Особенности полимерных стекол. Хрупкость полимеров. Вязко-текучее состояние.	1						[1, 2]	
1.3.3.	<i>Макромолекулы в растворах</i> Неограниченное и ограниченное набухание. Седиментация макромолекул (ультрацентрифугирование). Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты). Концентрированные растворы полимеров и гели.	2						[1, 2]	Конспект
1.4.	Химические превращения полимеров	2				6			
1.4.1.	<i>Химические превращения полимеров</i> 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.	2				6	Компьютерная презентация	[1, 2]	Конспект

1.5	Получение изделий из полимеров	2	2	-	2	4			
1.5.1.	Переработка полимеров: каландрование, литье, прямое прессование, формование, экструзия, вспенивание, армирование, прядение волокон. Вторичная переработка пластмасс.	2				2	Компьютерная презентация.	[1, 2]	Конспект, мини-рефераты
1.5.2.	Однородные и композиционные пластмассы. Состав пластических масс и назначение отдельных компонентов композиций: полимер, наполнитель, краситель, отвердитель, стабилизатор, пластификатор, антиоксидант.				2 Л.р. 4	2	Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[1, 2]	Защита лабораторных работ
1.5.3.	Химические превращения полимеров. Получение изделий из полимеров.		2					[1, 2]	
2.	Раздел 2. Химия биополимеров	6	-	4	8	28			
2.1.	Общие представления о химии биополимеров 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.	1				5	Компьютерная презентация	[1, 3]	Конспект, мини-рефераты
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	2		2	4 Л.р. 5,6	4	Компьютерная презентация Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[1, 3]	Конспект Защита лабораторных работ

	трехмерной структуры белка.								
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. Исследование свойств крахмала.	1			4 Л.р. 7	4	Компьютерная презентация Лабораторное оборудование, реактивы, методическое описание	[1, 3]	Конспект Индивидуальные задания. Защита лабораторных работ
2.4.	Полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты Полинуклеотиды и нуклеиновые кислоты. Классификация и номенклатура. Структура нуклеиновых кислот. 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.	1		2		5	Компьютерная презентация Задачи и методические разработки Защита рефератов	[1, 3]	Конспект Рефераты Рейтинговая контрольная работа 2
2.5.	Надмолекулярные структуры Белок-белковые взаимодействия. Особенности строения и функционирования олигомерных белков. Комплексы белков с природными олигоаминами и синтетическими полиэлектролитами. Липопротеины. и липополисахариды.	1				10	Компьютерная презентация	[1, 3]	Конспект
Всего по дисциплине 48 аудиторных часов		20	4	8	16	60			Экзамен

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Основы химии полимеров [Электронный ресурс] : учеб.-метод. комплекс для специальности 1-02 04 01 «Биология и химия» / сост.: Н. Г. Васильева, В. П. Егорова // Репозиторий БГПУ. – Режим доступа: <http://elib.bsru.by/handle/doc/21722>. – Дата доступа: 04.01.2021.

Дополнительная литература

1. Биохимия / Е. С. Северин [и др.]. – М. : Медицина, 2000. – 166 с.

2. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров / Ю. Д. Семчиков [и др.]. – СПб. : Лань, 2012. – 224 с.

3. Шишонок, В. М. Высокомолекулярные соединения / В. М. Шишонок. – Минск : Выш. шк., 2012. – 535 с.

ПЕРЕЧЕНЬ СРЕДСТВ ДИАГНОСТИКИ КОМПЕТЕНЦИЙ СТУДЕНТА

Для текущего контроля и самоконтроля знаний и умений студентов по учебной дисциплине «Основы химии полимеров» можно использовать следующий диагностический инструментарий:

- устный опрос, при получении студентом разрешения к проведению лабораторных работ;
- защита лабораторных работ;
- критериально-ориентированные тесты по отдельным разделам (темам) дисциплины;
- рейтинговые контрольные работы.

Текущий контроль успеваемости проводится в форме устного или программированного опроса на лабораторных занятиях с выставлением текущих оценок по десятибалльной шкале.

В качестве формы текущего контроля по учебной дисциплине «Основы химии полимеров» предусмотрен экзамен.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Целью самостоятельной работы студентов является активизация учебно-познавательной деятельности обучающихся; формирование у обучающихся умений и навыков самостоятельного приобретения, обобщения и применения знаний на практике, а также саморазвитие и самосовершенствование.

Самостоятельная работа выполняется по заданию и при методическом руководстве лица из числа профессорско-преподавательского состава (далее – преподаватель) и контролируется на определенном этапе обучения преподавателем.

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 студентов в самостоятельном получении знаний и систематическом применении их на практике.

Научно-методическое обеспечение самостоятельной работы по учебной дисциплине включает:

- перечень заданий и контрольных мероприятий самостоятельной работы по учебной дисциплине;
- учебную, справочную, методическую, иную литературу и ее перечень;
- учебно-методические комплексы, в том числе электронные;
- доступ для каждого обучающегося к библиотечным фондам, электронным средствам обучения, электронным информационным ресурсам (локального доступа, удаленного доступа) по учебной дисциплине;
- фонды оценочных средств: типовые задания, контрольные работы, тесты, алгоритмы выполнения заданий, примеры решения задач, тестовые задания для самопроверки и самоконтроля, тематика рефератов, методические разработки по инновационным формам обучения и диагностики компетенций;

Время, отведенное на самостоятельную работу, используется студентами на:

- проработку тем (вопросов), вынесенных на самостоятельное изучение;
- выполнение типовых расчетов;
- решение задач;
- составление алгоритмов, схем;
- выполнение исследовательских и творческих заданий;
- подготовку сообщений, тематических докладов, рефератов,

презентаций;

- выполнение практических заданий;
- конспектирование учебной литературы;
- подготовку отчетов;
- составление обзора научной (научно-технической) литературы по заданной теме;
- выполнение патентно-информационного поиска;
- аналитическую обработку текста (аннотирование, реферирование, рецензирование, составление резюме);
- подготовку докладов;
- подготовку презентаций;
- составление тестов;
- составление тематической подборки литературных источников, интернет-источников.

Таким образом, задания для самостоятельной работы по учебной дисциплине рекомендуется делить на три модуля:

- задания, формирующие достаточные знания по изученному учебному материалу на уровне узнавания;
- задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения;
- задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний.

Каждый модуль заданий для самостоятельной работы включает в обязательном порядке задачи профессионально-направленного содержания.

Контроль самостоятельной работы может осуществляться в виде:

- рейтинговых контрольных работ;
- тестовых заданий;
- экспресс-опросов на аудиторных занятиях;
- экзамена.

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 определяется преподавателем.

РАЗДЕЛ 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений.

Лабораторная работа № 1. Полимеризация стирола в массе при различных концентрациях катализатора. Продолжительность работы 2 часа.

Лабораторная работа № 2. Получение разветвленных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина. 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.

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.

Требования к выполнению самостоятельной работы студентов

№ п/п	Наименование раздела, темы	Количество часов на СРС	Задание	Форма выполнения
2 курс, 4 семестр				
1.	Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических дисциплин.	5	Изучить роль науки о полимерах среди других фундаментальных научных дисциплин [1]	Конспект
2.	Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения.	5	Изучить понятия. Подготовить задачи по теме [2]	Конспект
3.	Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна и пленки, покрытия, клеи).	6	Изучить направления использования полимеров в народном хозяйстве [2]	Реферат
2.	Анизотропия механических свойств. Композиционные материалы.	6	Изучить строение, реакционную способность и получение [2]	Разработать разноуровневые задачи
3.	Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения.	6	Изучить химические реакции с полимерами, не приводящие к изменению их степени полимеризации [2]	Компьютерная презентация «Полимераналогичные реакции»
4.	Переработка полимеров: каландрование, литье, прямое прессование, формование, экструзия, вспенивание, армирование, прядение	4	Изучить строение, реакционную способность и получение [2]	Реферат «Переработка полимеров»

	волокон. Вторичная переработка пластмасс.			
5.	Биополимеры как структурная основа живых организмов. Роль биополимеров в обмене веществ и энергии в биологических системах. Участие в процессах регуляции и воспроизведения.	10	Изучить строение, реакционную способность и получение [3]	Проект «Биополимеры»
6.	Биологическая роль полисахаридов, резервные и структурные полисахариды. Гомо- и гетерополисахариды. Мукополисахариды.	8	Изучить биологическую роль полисахаридов [3]	Подготовить тестовые задания по материалу темы «Биологическая роль биополимеров»
7.	Полинуклеотиды и нуклеиновые кислоты. Классификация и номенклатура. Роль нуклеиновых кислот в организме.	10	Изучить строение, классификацию и роль нуклеиновых кислот в организме [3]	Реферат «Роль нуклеиновых кислот в организме»
Всего по учебной дисциплине - 60 часов.				

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ ВОСПИТАТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Воспитательные задачи во время учебных занятий выполняются в скрытой форме и в открытой, целенаправленной форме. Скрытая форма воспитательного процесса представляет собой воздействие всей организации, всего хода педагогического процесса на становление личностных качеств студентов. Так, например, соблюдение учебной дисциплины преподавателем, демонстрация преданности науке, заинтересованность в успехе студентов, правильная речь, хорошие манеры и т.д. – все это имеет положительное воспитательное значение и формирует у студентов добросовестность, исполнительность, трудолюбие, ответственность и другие положительные качества. Студент неосознанно перенимает данные черты у преподавателя.

Воспитание в открытой форме – это целенаправленное воздействие содержанием учебной дисциплины на становление личности студента. Например, исследовательская работа формирует у студентов умение аргументировать, самостоятельно мыслить, вкус к научному поиску, развивает творчество, профессиональные умения, умение работать в команде.

Применение компьютера в учебном процессе способствует воспитанию самостоятельности личности, точности в работе и ответственности. При привлечении студентов к научно-исследовательской работе личность развивается творчески, формируется система осознанных знаний, ответственность за выполнение учебно-производственных заданий.

**Примерный перечень вопросов к экзамену по учебной дисциплине
«Основы химии полимеров»
для студентов 2 курса в IV семестре
факультета естествознания БГПУ
(специальность «Биология и химия»).**

87. Общие представления о высокомолекулярных соединениях (ВМС), основные понятия и определения.
88. Высокомолекулярные соединения, их роль в природе и значение в народном хозяйстве.
89. Классификация полимеров по происхождению.
90. Классификация полимеров по строению главной цепи.
91. Понятие о стереорегулярности полимеров. Примеры.
92. Понятие о гомо- и сополимерах.
93. Классификация полимеров по отношению к нагреванию. Примеры полимеров.
94. Классификация полимеров по форме макромолекул.
95. Понятие о дендримерах (строение и функции).
96. Радикальная полимеризация.
97. Катионная полимеризация.
98. Анионная полимеризация.
99. Ступенчатая полимеризация (характеристика, примеры).
100. Суспензионная полимеризация.
101. Полимеризация в массе (блоке).
102. Эмульсионная (латексная полимеризация).
103. Полимеризация в растворе.
104. Поликонденсация.
105. Кинетика, катализ при поликонденсации.
106. Уравнение Карозерса и выводы из него.
107. Способы проведения поликонденсации (характеристика ПК в эмульсии).
108. Значение процесса поликонденсации в природе и технике.
109. Полимераналогичные превращения полимеров.
110. Внутримолекулярные превращения полимеров.
111. Химические превращения полимеров, приводящие к изменению молекулярной массы полимера.
112. Механическая деструкция полимеров.
113. Химическая деструкция полимеров.
114. Радиационная и ультразвуковая деструкция полимеров.
115. Фотохимическая деструкция.

116. Термическая деструкция.
117. Старение ВМС и меры его предотвращения.
118. Неограниченное набухание.
119. Ограниченное набухание.
120. Дисперсии и эмульсии ВМС (определения, основные характеристики).
121. Коллоидные растворы (определение, основные понятия).
122. Студни и гели.
123. Понятие об агрегатных и фазовых состояниях полимеров.
124. Понятие о физических состояниях аморфных полимеров.
125. Кристаллическое фазовое состояние полимеров.
126. Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии.
127. Анизотропия механических свойств полимеров.
128. Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты).
129. Важнейшие полимеры.
130. Понятие о пластмассах. Норпласты.
131. Пластификация полимеров.
132. Компаундирование.
133. Композиционные материалы (композиты).
134. Каландрование.
135. Литье.
136. Прямое прессование. Вспенивание.
137. Экструзия. Прядение.
138. Классификация волокон (с примерами).
139. Метод седиментации (центрифугирования).
140. Уникальные свойства биополимеров.
141. Функции белков в организме.
142. Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.
143. Функции белков в организме.
144. Первичная структура белка.
145. Вторичная структура белка.
146. Третичная структура белка.
147. Понятие о фибриллярных и глобулярных белках (определение, примеры).
148. Строение и функции коллагена в организме.
149. Структура и особенности глобулярных белков.
150. Белок-содержащие комплексы: функции и особенности структуры.
151. Гликопротеины и протеогликаны.
152. Белок-белковые взаимодействия. Примеры.
153. Комплексы белков с синтетическими полиэлектролитами.
154. Функции углеводов в организме.
155. Олигосахариды.
156. Состав и структура дисахаридов.

157. Резервные полисахариды.
158. Мукополисахариды.
159. Функции нуклеиновых кислот в организме.
160. Первичная структура нуклеиновых кислот.
161. Полиморфизм ДНК.
162. А-форма ДНК (РНК).
163. Z-ДНК.
164. Вторичная и третичная структура РНК.
165. Нуклеосомы.
166. Наднуклеосомная укладка ДНК.
167. Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса.
168. Строение и функции протеогликанов.
169. Строение и функции протеогликанов.
170. Липополисахариды.
171. Нуклеопротеиды.
172. Химические формулы важнейших полимеров (синтетических и природных).

Протокол согласования учебной программы «Основы химии полимеров»

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)
Общая химия	Химии	Согласовано на стадии подготовки учебной программы (знакомство со строением атома)	Пр. № 1 от 30.09.2021 г.
Биологическая химия		Согласовано на стадии подготовки учебной программы (рассмотрены особенности строения и биологическая активность белков, жиров и углеводов)	

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

	<p>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.</p>
<p>6 (шесть)</p>	<p>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.</p>
<p>7 (семь)</p>	<p>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.</p>
<p>8 (восемь)</p>	<p>Систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы; использование научной терминологии, грамотное и логически правильное изложение ответа на</p>

	<p>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.</p>
<p>9 (девять)</p>	<p>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.</p>
<p>10 (десять)</p>	<p>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</p>

	<p>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.</p>
--	--