

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич
Должность: врио ректора
Дата подписания: 28.09.2023 14:31:04
Уникальный программный ключ:
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

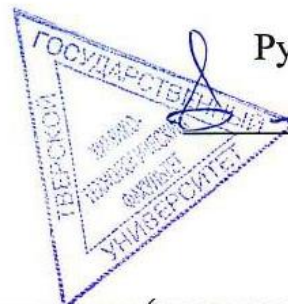
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Утверждаю:

Руководитель ООП

Феофанова М.А.

27 июня 2023 г



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Растворы полимеров и полиэлектролиты

Специальность

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Специализация

Химия функциональных материалов

Для студентов 4 курса

Очная форма

Составитель: к.х.н., Вишневецкий Д.В.

Тверь, 2023

I. Аннотация

1. Цель и задачи дисциплины:

Цель освоения дисциплины - знакомство студентов с теоретическими аспектами растворов полимеров и полиэлектролитов и их применением в реальной жизни и прежде всего в тех областях физической химии, которые входят в круг научных интересов кафедры.

Задачи:

- раскрыть основные понятия и особенности поведения полимеров в растворе.
- пояснить термодинамические особенности системы полимер-растворитель.
- рассмотреть базовые методы изучения свойств полимеров в растворе.
- научить прогнозировать поведение раствора полимера и параметры макромолекулы при изменении температуры, используя фазовые диаграммы и уравнение состояния полимерного раствора.
- научить оценивать различные параметры полимера и его состояние в растворе из различных экспериментальных данных.
- разъяснить математический аппарат расчета характеристик полимеров на основе уравнений Хаггинса, Флори-Фокса, Марка-Куна-Хаувинка.
- раскрыть основные понятия и особенности поведения полиэлектролитов.
- пояснить термодинамику системы полиэлектролит-растворитель.
- рассмотреть закономерности ионизационного равновесия в водных растворах полиэлектролитов и их гидродинамическое поведение.
- рассмотреть физико-химические основы кооперативных реакций макромолекул полиэлектролитов.
- научить определять молекулярно-массовые характеристики полиэлектролитов экспериментальными методами анализа.
- показать, как из данных потенциометрии можно определить энергию Гиббса конформационных переходов в молекулах полиэлектролитов.
- научить оценивать изоионную и изоэлектрическую точки полиамфолитов.
- пояснить основные физико-химические методы исследования полиэлектролитов в растворе.
- научить пользоваться методологией расчета основных характеристик растворов полиэлектролитов.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Растворы полимеров и полиэлектролиты» входит в Элективные дисциплины 7 Части, формируемой участниками образовательных отношений Блока 1. «Дисциплины» учебного плана.

Уровень подготовки обучающихся для успешного освоения дисциплины «Растворы полимеров и полиэлектролиты»: *иметь представление* об основных законах физической химии, *знать* органическую химию и аналитическую химию (в пределах общих дисциплин, изучаемых химиками).

3. Объем дисциплины: 3 зачетные единицы, 108 академических часов, в том числе:

контактная аудиторная работа: лекции 14 часов, лабораторные работы 28 часов;

самостоятельная работа: 66 часов.

4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине
ПК-1 Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации	ПК-1.1 Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР ПК-1.2 Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР ПК-1.3 Готовит объекты исследования
ПК-2 Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы	ПК-2.1 Проводит первичный поиск информации по заданной тематике (в т.ч., с использованием патентных баз данных) ПК-2.2 Анализирует и обобщает результаты патентного поиска по тематике проекта в выбранной области химии (химической технологии)

5. Форма промежуточной аттестации и семестр прохождения:
зачет в 8-м семестре.

6. Язык преподавания русский.

II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

			Лекции	лабораторные/практические занятия	Контроль самостоятельной работы (час.)	
1	Основные понятия. Фазовые диаграммы. Термодинамика растворов полимеров.	20	2	4	7	7
2	Качество растворителя. Гидродинамические свойства. Методы исследования растворов полимеров.	34	4	7	13	10
3	Классификация полиэлектролитов. Термодинамика растворов полиэлектролитов.	21	2	4	7	8
4	Конформационные превращения полиэлектролитов. Особенности поведения полиамфолитов. Кооперативные реакции полиэлектролитов.	33	3	7	13	10
	Итого	108	11	22	40	35

III. Образовательные технологии

Учебная программа – наименование разделов и тем <i>(в строгом соответствии с разделом II РПД)</i>	Вид занятия	Образовательные технологии
1. Основные понятия. Фазовые диаграммы. Термодинамика растворов полимеров.	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
2. Качество растворителя. Гидродинамические свойства. Методы исследования растворов полимеров.	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
3. Классификация полиэлектролитов. Термодинамика растворов полиэлектролитов.	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>4. Конформационные превращения полиэлектролитов. Особенности поведения полиамфолитов. Кооперативные реакции полиэлектролитов.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
--	---	--

IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

РАССЧЕТ БАЛЛОВ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ»

1 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ПК-1.1 ПК-1.2	Лабораторные работы - 2	8 баллов (4 балла за одну работу)
2	ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2	Коллоквиум №1	8 баллов (коллоквиум включает решение тестовых заданий – 4 балла, ответы на вопросы – 4 балла)
3		Выполнение домашней работы	10
4		Посещаемость	2
5		Работа на занятии	2
		Итого:	30

2 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ПК-1.1 ПК-1.2	Лабораторные работы - 2	8 баллов (4 балла за одну работу)

2	ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2	Коллоквиум №2	8 баллов (коллоквиум включает решение тестовых заданий – 4 балла, ответы на вопросы – 4 балла)
3		Выполнение домашней работы	10
4		Посещаемость	2
5		Работа на занятии	2
		Итого:	30
6		Зачет	40 (4 задания в билете по 10 баллов)
		Итого за семестр	100 баллов

Текущий контроль успеваемости

1 модуль

Лабораторные работы

Лабораторная работа №1. Исследование растворов полимеров методом ДСР (определение размеров макромолекул)

Приготовление образцов. В работе использованы реактивы: ПВС с молекулярными массами 50 и 100 кДа и количеством остаточных ацетатных групп менее 2 % «Sigma Aldrich», ПЭГ с молекулярными массами 0,4, 6 и 40 кДа «Sigma Aldrich», ПВП с молекулярными массами 20 и 40 кДа «Sigma Aldrich». Все растворы готовили на дистиллированной воде.

Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых системах проводили методом ДСР с использованием анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern») с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Математическая обработка результатов полученных кросс-корреляционных функций флуктуаций интенсивности рассеянного света $g_2(\tau)$ проводилась в программе Zetasizer Software, где решение полученного уравнения зависимости $g_2(\tau)$ от коэффициента диффузии производилось методом куммулянтов. Результатом решения являлась функция $z(D)$. Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывались из коэффициентов диффузии по формуле Стокса-Энштейна: $D = kT/6\pi\eta R$, где D – коэффициент диффузии, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, R – радиус рассеивающих частиц.

Лабораторная работа №2. Исследование комплексов ПАК/ПЭГ методом рН-метрии.

Приготовление образцов. В работе использованы реактивы: ПАК с молекулярной массой 10 кДа «Sigma Aldrich», ПЭГ с молекулярными массами 0,4, 6 и 40 кДа «Sigma Aldrich». Все растворы готовили на дистиллированной воде.

Величину рН растворов измеряли, используя рН-метр “Seven Multi S70” фирмы Mettler Toledo.

Коллоквиум №1.

Пример

1. Как изменяется критическая концентрация растворения с увеличением молекулярной массы полимера для систем полимер-растворитель с верхней (1) и нижней (2) критическими температурами растворения ?
 - 1) уменьшается для систем (1) и (2)
 - 2) увеличивается для систем (1) и (2)
 - 3) уменьшается для систем (1) и увеличивается для систем (2)
 - 4) увеличивается для систем (1) и уменьшается для систем (2)
2. Гибкоцепной полимер растворяется в неполярном растворителе с нулевым тепловым эффектом. Какое отклонение от идеального поведения обнаруживает такой раствор полимера ?
 - 1) отрицательное
 - 2) положительное
 - 3) раствор идеальный
 - 4) нельзя ответить однозначно
3. Чему равна молекулярная масса полимера, определяемая методом осмометрии в ТЭТА-растворителе ? P - осмотическое давление раствора, C - концентрация раствора полимера, R - газовая постоянная, T - температура.
 - 1) RTC/P 2) RTP/C 3) P/C при $C=0$ 4) P/C при любых C
4. Методом вискозиметрии определена молекулярная масса одного и того же полидисперсного образца полистирола в метилэтилкетоне при разных температурах. Как изменяется величина средневязкостной молекулярной массы с повышением температуры раствора (система с верхней критической температурой растворения) ?
 - 1) увеличивается
 - 2) уменьшается
 - 3) не изменяется
 - 4) нельзя ответить однозначно
5. Молекулярные массы фракций полимера равны 100000 и 1000000, логарифмы характеристических вязкостей этих фракций соответственно 0.1 и 0.6. Определить параметр a уравнения Марка-Куна-Хаувинка.
 - 1) 0.5 2) 0.8 3) 1.0 4) 1.8
6. Известно, что поливинилхлорид растворяется в дихлорметане с образованием истинного раствора полимера. На заводе по производству ПВХ была экскурсия и любопытный мальчик Вася прихватил с собой порошок оксида цинка и нечаянно уронил его в чан с раствором ПВХ. По окончании рабочего дня встревоженный рабочий обнаружил на выходе зависимости степени набухания от времени постоянство степени набухания во времени. Что произошло с ПВХ? Напишите уравнение реакции?
7. Что такое невозмущенные размеры макромолекулы?
8. Определите знаки энтропии и энтальпии при радикальной полимеризации этилена?

2 модуль

Лабораторные работы

Лабораторная работа №1. Исследование интерполиэлектrolитных комплексов методом ДСР (измерение заряда частиц)

Приготовление образцов. В работе использованы реактивы: ПССNa с молекулярной массой 500 кДа «Sigma Aldrich», П4ВПBr с молекулярной массой 500 кДа «Sigma Aldrich». Все растворы готовили на дистиллированной воде.

Измерение электрофоретической подвижности агрегатов в образцах проведено в U-образных капиллярных кюветах. Распределение Z-потенциала рассчитывали по уравнению Генри: $U_E = 2\epsilon z f(Ka) / 3\eta$, где $f(Ka)$ – функция Генри, U_E – электрофоретическая подвижность, z – Z-потенциал, ϵ – диэлектрическая постоянная, η – вязкость, $f(Ka) = 1,5$ для водных сред.

Лабораторная работа №2. Исследование растворов полимеров методом УФ-спектроскопии

Приготовление образцов. В работе использованы реактивы: ПССNa с молекулярной массой 500 кДа «Sigma Aldrich», ПАК с молекулярной массой 10 кДа «Sigma Aldrich». Все растворы готовили на дистиллированной воде.

Электронные спектры исследуемых образцов регистрировали на УФ-спектрофотометре «Evolution Array» (фирма «Thermo Scientific») в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 мм.

Коллоквиум №2.

Пример

1. Каково соотношение между концентрациями низкомолекулярной соли в объеме, занятом полиионом (C_1), и вне его (C_2) в разбавленных водно-солевых растворах полиэлектролитов ?

- 1) $C_1 < C_2, C_1 > 0$
- 2) $C_1 > C_2, C_2 > 0$
- 3) $C_1 = 0$
- 4) $C_2 = 0$

2. Водный раствор полиакриламида (ПАА), отделен полупроницаемой мембраной от водного раствора низкомолекулярной соли. Каково соотношение концентраций соли в ячейке без полимера (C_1) и в ячейке с полимером (C_2) при равновесии ? Учтите, что ПАА не взаимодействует ни с катионом, ни с анионом соли.

- 1) $C_1 = C_2$
- 2) $C_1 > C_2$
- 3) $C_1 < C_2$
- 4) $C_1 = 0$, т.е. вся соль в ячейке с полимером

3. Как изменяются кажущиеся константы диссоциации ($K_{\text{дисс.}}$) полиакриловой кислоты (ПАК) и ее низкомолекулярного аналога пропионовой кислоты (ПРОП.К.) в водных растворах ?

- 1) К дисс.(ПАК) уменьшается, К дисс.(ПРОП.К.) постоянна
- 2) К дисс.(ПАК) увеличивается, К дисс.(ПРОП.К.) постоянна
- 3) К дисс.(ПАК) постоянна, К дисс.(ПРОП.К.) постоянна
- 4) К дисс.(ПАК) постоянна, К дисс.(ПРОП.К.) уменьшается
4. Как изменяется приведенная вязкость раствора полиакриловой кислоты в диоксане при уменьшении концентрации раствора ?
 - 1) уменьшается
 - 2) увеличивается
 - 3) не изменяется
 - 4) проходит через максимум
5. Макромолекулы полиметакриловой (ПМАК) и полиглутаминовой (ПГК) кислот обладают вторичной структурой в водных растворах. Как изменяется стабильность вторичной структуры макромолекул ПМАК и ПГК с повышением температуры ?
 - 1) для ПМАК повышается, для ПГК понижается
 - 2) для ПМАК понижается, для ПГК повышается
 - 3) и для ПМАК, и для ПГК повышается
 - 4) и для ПМАК, и для ПГК понижается
6. Полиамфолит имеет изоэлектрическую точку (ИЭТ), равную 4.8, и изоионную точку (ИИТ), равную 4.9. После добавления в водный раствор этого полиамфолита низкомолекулярного электролита ИЭТ стала 5.2, а ИИТ - 4.4. Чем может быть вызвано такое изменение изоэлектрической и изоионной точек полиамфолита ?
 - 1) связыванием катионов
 - 2) связыванием анионов
 - 3) увеличением ионной силы раствора
 - 4) изменением природы растворителя
7. К какому из электродов будут двигаться в электрическом поле макромолекулы белка в изоионном растворе, если рН этого раствора равен 7 ?
 - 1) остаются неподвижными
 - 2) нельзя ответить однозначно
 - 3) к аноду
 - 4) к катоду
8. Как изменяется рН при смешении разбавленных водных растворов полиакриловой кислоты и поли-4-винил-N-этилпиридиний бромида ?
 - 1) уменьшается
 - 2) увеличивается
 - 3) не изменяется
 - 4) нельзя ответить, не зная рН исходных растворов
9. Нарисуйте химическое строение ионообменной смолы?
10. Что такое эффект Доннана и где он проявляется в реальной жизни?

Самостоятельная работа + Контроль самостоятельной работы

по дисциплине «РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ»

В ходе самостоятельной работы студенты проводят литературный поиск по заданной тематике, анализируют литературу (статьи и патенты) и представляют результаты в виде презентации (выступление на занятии 5-10 минут). Патентный поиск осуществляется на сайте ФИПС (www1.fips.ru). Предварительно, в течение одного занятия (2 часа) преподаватель обучает студентов работе с данным сайтом. Поиск и анализ статей осуществляется в базах данных YANDEX и GOOGLE.

Осуществляется работа с русскими и английскими статьями и патентами. Кроме того, студенты решают тестовые задания.

Пример оформления презентации

Тема: «Растворы полимеров»

В результате поиска была выбрана статья «Процессы самоорганизации в водном растворе поливинилового спирта, L-цистеина и нитрата серебра». В ходе анализа статьи была составлена презентация.

Слайд 1.

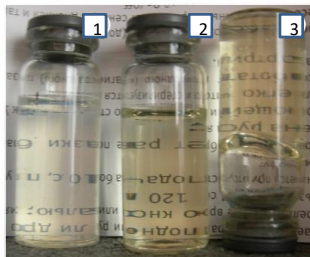
Растворы полимеров и полиэлектролиты

*Процессы самоорганизации в водном растворе
поливинилового спирта, L-цистеина и нитрата
серебра*

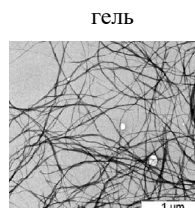
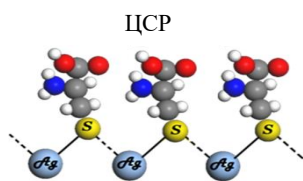
Подготовила: студентка 4 курса
Химико-технологического
факультета
Адамян А.Н.

Слайд 2.

Мотивация



1. Смешение водных растворов L-цистеина и нитрата серебра
2. Образование цистеин-серебряного раствора (ЦСР)
3. Добавление электролита к ЦСР и формирование геля



P. M. Pakhomov, S. D. Khizhnyak, et. al. // Colloid Journal, 2004, V. 66, № 1, P. 65.
S. D. Khizhnyak, P. V. Komarov, et.al. // Soft Matter, 2017, V. 30, № 13, P. 5168.

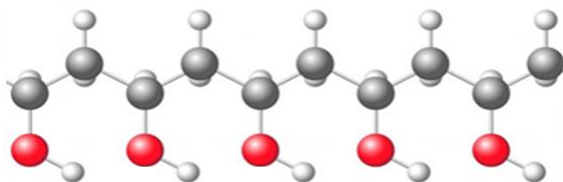
- Образование гидрогеля происходит при крайне низких концентрациях компонентов (0.01% масс.)
- Прекурсоры являются биоактивными нетоксичными компонентами системы
- Гидрогель тиксотропен
- Антибактериальные свойства гидрогеля проявляются в более сильном синергетическом эффекте, чем исходные компоненты по отдельности

!Низкая вязкость и прочностные характеристики

2

Слайд 3.

Мотивация



Поливиниловый спирт (ПВС)

F.L. Bucholz, N.A. Peppas. // Superabsorbent polymer. Science and technology. American Chemical Society, 1994, P. 573.
V.I. Lozinsky, A.L. Zubov, E.F. Titova // Enzyme and Microbial Technology, 1997, V.20, P.182.

- Гелеобразующий водорастворимый полимер
- Биоактивен и нетоксичен

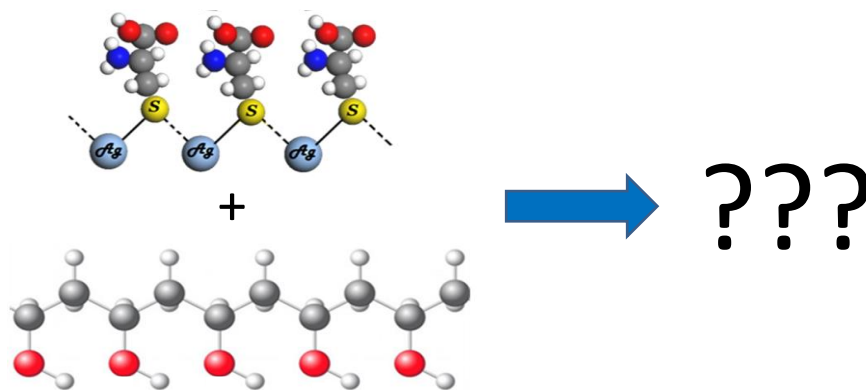
!Высокие концентрации для формирования геля

3

Слайд 4.

Цель

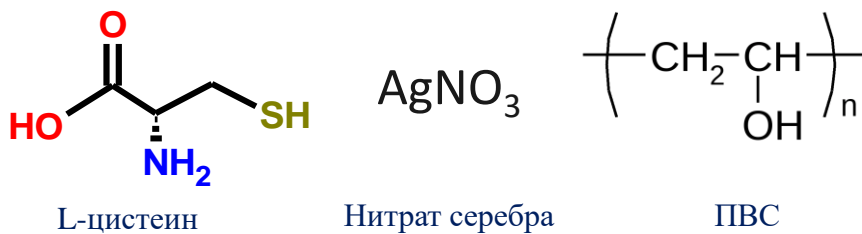
В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является изучение процесса самоорганизации в смешанных водных растворах ПВС, L-цистеина и нитрата серебра, а также обсуждение возможности практического использования новых получаемых систем. Еще раз подчеркнем, что супра- и макромолекулярная системы обладают биоактивными свойствами, нетоксичны и биосовместимы с организмом.



Слайд 5.

Объекты исследования

В работе использованы реактивы: L-цистеин 99% и нитрат серебра 99,8% («Acros»), сульфат натрия (х.ч), а также ПВС с молекулярной массой $5 \cdot 10^4$ г/моль и количеством остаточных ацетатных групп менее 2 % производства «Нева Реактив», Санкт-Петербург. Все растворы готовили на дистиллированной воде.



Слайд 6.

Методика приготовления образцов



1 - Фото гидрогелей на основе ЦСП (0.01 % масс.) + Na₂SO₄ (0.0001% масс.) - контроль и ЦСП (0.01 % масс.) + раствор ПВС (0.002, 0.01, 0.02, 1.0 и 2.0 % масс.) + Na₂SO₄ (0.0001% масс.) через 30 минут после приготовления;

6

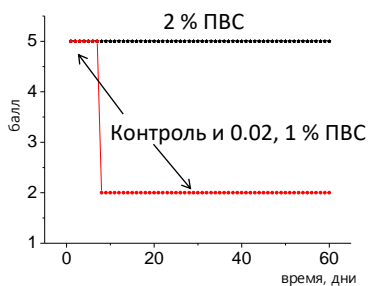
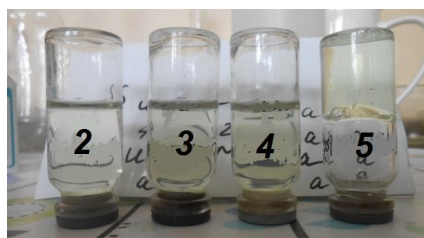
Слайд 7.

Тиксотропные свойства в системе Цистеин-АgNO₃-ПВС-Na₂SO₄

Шкала прочности гелей

Балл (оценка)	Описательная характеристика полученного геля
5	Гель прочный – при переворачивании не деформируется
4	Гель образует куполообразный мениск, но не стекает
3	Гель медленно стекает по стенкам
2	Гель не прочный – легко срывается вниз
1	Гель очень слабый
0	Нет геля

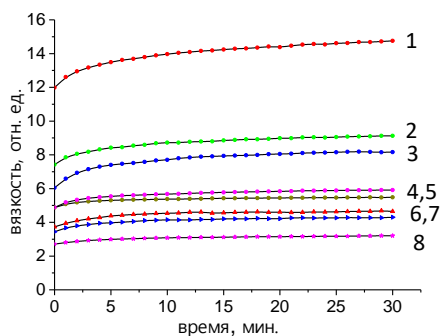
*Овчинников М.М.,
Хижняк С.Д., Пахомов П.М.
// Физико-химия полимеров
– Тверь: ТвГУ, 2007. Вып.
13. -с. 140-147.*



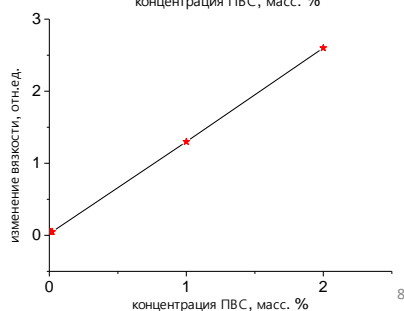
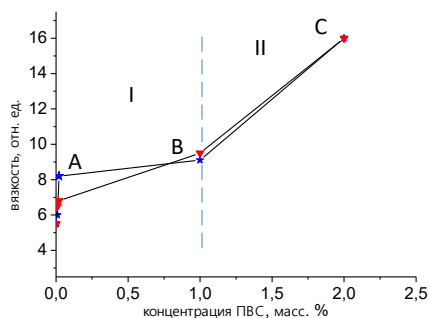
При каждодневном разрушении гелей в течение 2-х месяцев наблюдений восстановление прежней структуры протекало для всех гелей. Однако их прочность сильно зависела от содержания ПВС в геле. 5 баллов в течение 2-х месяцев дала система с ПВС – 2 % (5). Остальные – контроль (2) и 0.02 (3) и 1 % (4) дали 5 баллов в течение 7 дней, далее – 2 балла.

Слайд 8.

Вискозиметрические исследования системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4

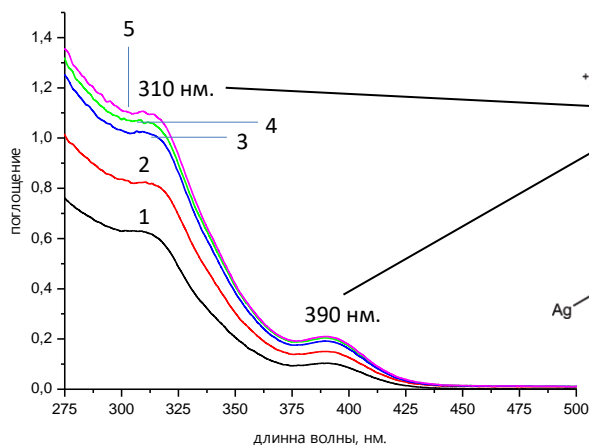


- 1 – ЦСР+ПВС(2.0%)+ Na_2SO_4
- 2 – ЦСР+ПВС(1.0%)+ Na_2SO_4
- 3 – ЦСР+ПВС(0.02%)+ Na_2SO_4
- 4 – ЦСР+ПВС(0.01%)+ Na_2SO_4
- 5 – ЦСР+ПВС(2.0%)
- 6 – ЦСР+ПВС(0.002%)+ Na_2SO_4
- 7 – ЦСР+ Na_2SO_4 – контроль
- 8 – ЦСР



Слайд 9.

УФ анализ системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4

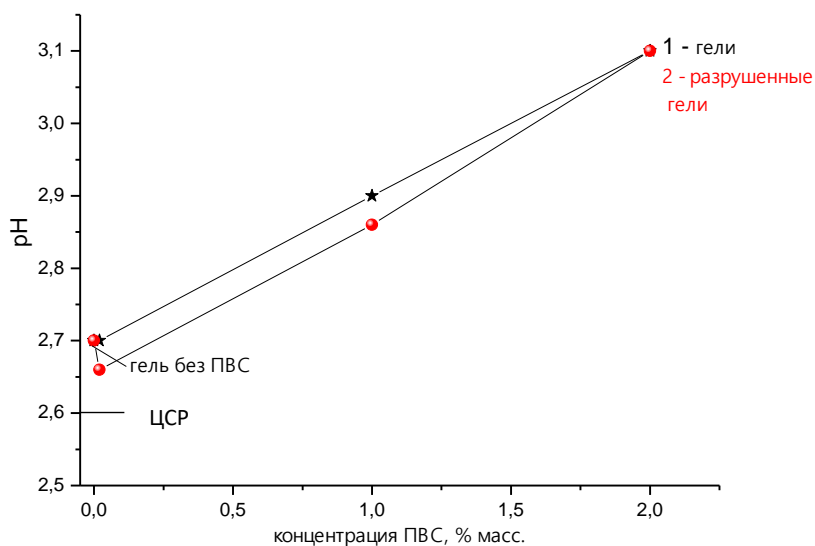


*S. D. Khizhnyak,
P. V. Komarov,
et.al. // Soft
Matter, 2017, V.
30, № 13, P. 5168.*

- 1 – ЦСР;
- 2 – ЦСР (0.01 % масс.) + Na_2SO_4 (0.0001% масс.) – контроль;
- 3,4,5 – ЦСР (0.01 % масс.) + раствор ПВС (1.0, 0.02 и 2.0 % масс., соответственно) + Na_2SO_4 (0.0001% масс.).

Слайд 10.

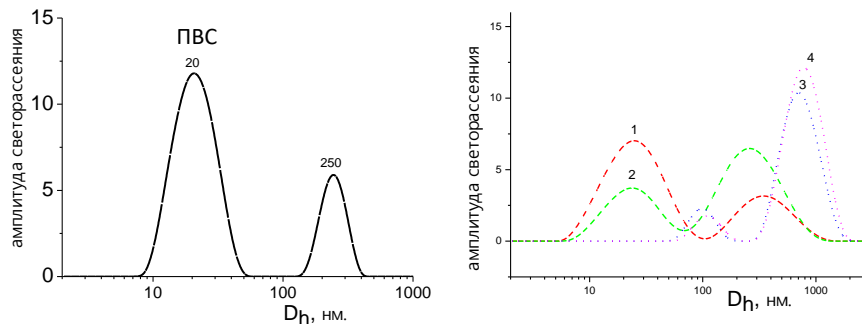
рН метрия системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



10

Слайд 11.

Изучение системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4 методом ДСР



Образец	D_{lv} , нм
ЦСР- Na_2SO_4	25 340
ЦСР-ПВС(0.02%)- Na_2SO_4	25 250
ЦСР-ПВС(1%)- Na_2SO_4	100 800
ЦСР-ПВС(2%)- Na_2SO_4	100 800

1 – ЦСР (0.01 % масс.) + Na_2SO_4 (0.0001% масс.) – контроль
 2,3,4 – ЦСР (0.01 % масс.) + раствор ПВС (1.0, 0.02 и 2.0 % масс., соответственно) + Na_2SO_4 (0.0001% масс.).

11

Слайд 12.

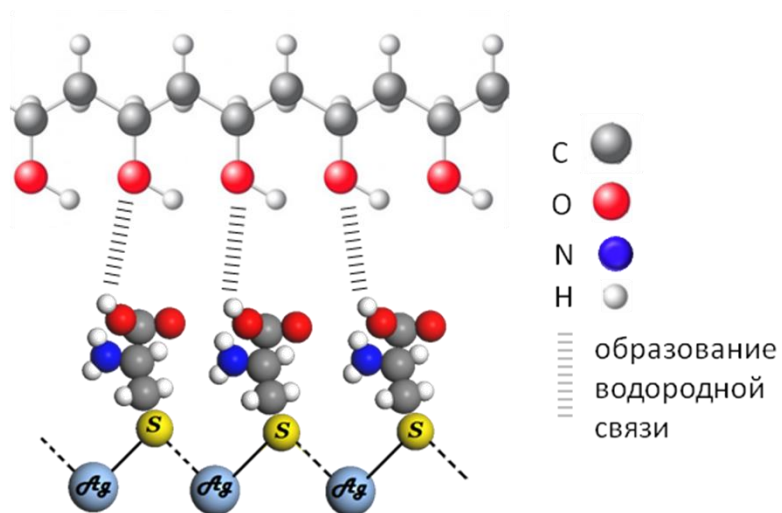
Измерение электрохимических величин системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4

Образец	ξ , мВ	μ_p , мСм/Vs	σ , мСм/см
ЦСП	57,8	4,53	0,279
ЦСП+ Na_2SO_4	29,7	2,33	0,225
ЦСП+ПВС(0.02%)+ Na_2SO_4	30,9	2,42	0,240
ЦСП+ПВС(1.0%)+ Na_2SO_4	28,2	2,20	0,177
ЦСП+ПВС(2.0%)+ Na_2SO_4	34,3	2,69	0,157

12

Слайд 13.

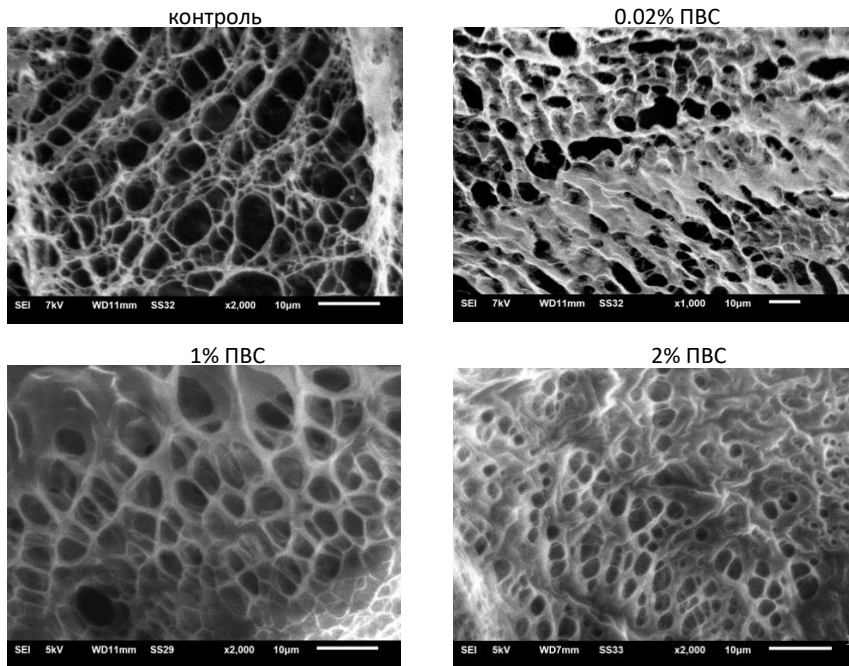
Предположительный механизм взаимодействий в системе Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



14

Слайд 14.

Морфология (REM) системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



Слайд 15.

Возможные области применения



Актуальным направлением является применение таких образцов в тканевой инженерии. Обычно они используются как переносчики для клеток и/или ростовых факторов, а их первоначальной задачей является поддержка роста и развития здоровой ткани, а также интеграция в окружающие ткани. В этой связи подложки должны быть биосовместимы с тканями хозяина, не выделять токсичных веществ или не вызывать явного воспалительного ответа.

Кроме того, макропористая структура гидрогеля может использоваться для адресной доставки различных биологически активных веществ к тканям организма. Например, мы можем инкапсулировать различные полианионы (ДНК, миРНК) путем их связывания положительно-заряженными частицами ЦСР, а уже образуемая структура будет инкапсулирована в матрице ПВС. При этом, доставку лекарственных веществ к определенным органам можно добиться, например, путем введения в поры нашего образца магнитных частиц.

ВЫВОДЫ

- ✓ Установлена хорошая совместимость цистеинсеребряного раствора (ЦСР) с водным раствором поливинилового спирта (ПВС).
- ✓ Комплексным подходом, а именно методами вискозиметрии, УФ-спектроскопии, рН-метрии, динамического светорассеяния (ДСР), ИК-спектроскопии исследованы процессы самоорганизации в водном растворе L-цистеина, нитрата серебра и ПВС под действие сульфата натрия.
- ✓ Показано, что макромолекулы ПВС взаимодействует с супрамолекулами ЦСР путем образования водородных связей, при этом увеличение концентрации ПВС ведет к росту вязкости гидрогелей, более выраженным тиксотропным свойствам, росту интенсивности основных пиков, отвечающих за образование супрамолекулярных структур в ЦСР, увеличению значений рН, росту средних гидродинамических размеров частиц, падению электропроводности системы.
- ✓ Изучение морфологии полученных гидрогелей методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявило образование регулярной макропористой структуры. При этом, было показано, что увеличивая концентрацию ПВС, можно регулировать как плотность пространственной сетки геля, так и пористость композиции.
- ✓ Для самой высокой концентрации ПВС в системе (2 %) обнаружено образование суперпористой структуры. Обсуждаются возможности использования полученных объектов в качестве биоактивных композиций для инкапсулирования различных веществ.

17

Тесты

Пример

- 1.** Система полимер-растворитель имеет верхнюю (ВКТР) и нижнюю (НКТР) критические температуры растворения, причем $ВКТР < НКТР$. Какое отклонение от идеального поведения наблюдается для этой системы в области температур между двумя ТЭТА-температурами ?
 - 1) отрицательное
 - 2) положительное
 - 3) нет отклонения
 - 4) нельзя ответить однозначно, не зная природы полимера и растворителя
- 2.** Осмотическое давление раствора полистирола в циклогексане при 34 град. Ц. (ТЭТА условия) и концентрации полимера 0.002 осново-моль/л составляет 0.000307 атм. Какова молекулярная масса полистирола ? Газовая постоянная $R = 0.082$ л.атм/(моль.К).
 - 1) 17000
 - 2) 6400
 - 3) 164
 - 4) нельзя рассчитать из этих данных
- 3.** Рассчитать невозмущенные размеры - расстояние между концами цепи (в ангстремах) - полимера с молекулярной массой 300000, если характеристическая вязкость его в некотором растворителе равна 25.56 куб.см/г, параметр a уравнения Марка-Куна Хаувинка для этой системы равен 0.5. Постоянную Флори принять равной 2.84 Е23 в системе СГС.
 - 1) 300 - 399 А
 - 2) 200 - 299 А
 - 3) 100 - 199 А
 - 4) 400 - 499 А
- 4.** Какие факторы влияют на величину относительной вязкости разбавленного раствора полимера: А. молекулярная масса полимера, Б. природа полимера, В. природа растворителя, Г. температура раствора, Д. концентрация раствора, Е. конформация макромолекул полимера, Ж. напряжение сдвига при течении раствора ?
 - 1) все вышеуказанные факторы
 - 2) только А, Б, В, Г, Ж
 - 3) только А, Б, Г, Д, Е
 - 4) только В, Г, Д, Е, Ж

5. Система полимер-растворитель имеет верхнюю (ВКТР) и нижнюю (НКТР) критические температуры растворения, причем $VKTR < НКТР$. Как изменяется характеристическая вязкость раствора полимера при повышении температуры от ВКТР до НКТР ?

- 1) проходит через максимум
- 2) проходит через минимум
- 3) увеличивается
- 4) уменьшается

6. Определить степень связывания противоионов поли-N-триметилвиниламмонийхлоридом в бессолевом водном растворе концентрации 0.01 моль/л, если осмотическое давление этого раствора при 27 град.Ц. составляет 0.06 атм. Газовая постоянная $R = 0.082$ л.атм./моль.К).

- 1) 0.70 - 0.89
- 2) 0.50 - 0.69
- 3) 0.30 - 0.49
- 4) 0.10 - 0.29

7. Определить электростатическую составляющую энергии Гиббса поликислоты при температуре 27 град.Ц. и степени диссоциации 0.25, если характеристическая константа диссоциации 0.0001, а при степени диссоциации 0.5 $pK = 4.5$. Принять, что pK поликислоты линейно зависит от степени диссоциации. Газовая постоянная $R = 2$ кал/(моль.К).

- 1) 40 - 49 кал/моль
- 2) 50 - 59 кал/моль
- 3) 20 - 29 кал/моль
- 4) 30 - 39 кал/моль

8. Вычислить показатель кажущейся константы диссоциации (pK) слабой поликислоты в водном растворе при $pH = 5.5$, если степень диссоциации поликислоты при этом pH 0.4. ($lg 2 = 0.30$ и $lg 3 = 0.48$)

- 1) 5.68
- 2) 5.80
- 3) 6.28
- 4) 5.32

9. Как изменяется приведенная вязкость водного раствора полиакрилата натрия при разбавлении его водой ?

- 1) увеличивается
- 2) уменьшается
- 3) проходит через минимум
- 4) не изменяется

10. Каково соотношение размеров молекулярных клубков (H) (средних расстояний между концами цепи) полиакриловой (ПАК), полиметакриловой (ПМАК) кислот и поливинилсульфокислоты (ПВСК) в водных растворах при одинаковых основомольных концентрациях и степенях полимеризации полимеров ?

- 1) $H(ПВСК) > H(ПАК) > H(ПМАК)$
- 2) $H(ПВСК) < H(ПАК) < H(ПМАК)$
- 3) $H(ПВСК) > H(ПАК) < H(ПМАК)$
- 4) $H(ПВСК) < H(ПАК) > H(ПМАК)$

Шкала оценивания выполнения индикаторов:

Индикатор считается выполненным, если либо во время текущей, аттестации студент набрал как минимум пороговое количество баллов за те виды активности, которые отвечают за данный индикатор.

№	Индикатор	Текущая аттестация		Зачет	
		Порог	Максимум	Порог	Максимум
1	ПК-1.1	20	60	20	40

	ПК-1.2 ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2				
--	--------------------------------------	--	--	--	--

Шкала и критерии выставления оценок за дисциплину:

Шкала и критерии выставления оценок «отлично», «хорошо», «удовлетворительно» и «неудовлетворительно» описаны в локальной нормативной документации Тверского государственного университета (Положение о рейтинговой системе обучения студентов ТвГУ). Положительная оценка может быть выставлена только в том случае, если выполнены все индикаторы.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

1. Необходимо точно выполнять все указания преподавателя и лаборанта. Строго воспрещается проводить работы, не предусмотренные планом.
2. Не разрешается в лаборатории находиться в верхней одежде. В лаборатории необходимо быть в халате.
3. На рабочем столе должны находиться только те предметы, которые нужны в данное время для работы.
4. Студентам не разрешается оставлять реактивы на своих рабочих местах.
5. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами производить только в вытяжном шкафу.
6. Опыт с легко воспламеняющимися веществами необходимо производить вдали от огня.
7. При нагревании растворов в пробирки всегда следует держать ее таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего, и его соседей по рабочему столу. Особенно важно соблюдать это в тех случаях, когда нагреваемой жидкостью являются концентрированные кислоты или растворы щелочей. Рекомендуется эти опыты производить в вытяжном шкафу.
8. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами во избежание попадания брызг на лицо.
9. Не следует вдыхать пахучие вещества, в том числе и выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Следует легким

движением руки направить струю воздуха от отверстия сосуда к себе и осторожно вдохнуть.

10. Брать щелочь разрешается только шпателем, щипцами или пинцетом. Необходимо тщательно убирать остатки щелочи с рабочего места. Те же меры необходимо соблюдать при работе с фосфорным ангидридом.
11. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, вливать кислоту в воду, а не наоборот.
12. Остатки соединений редких и ценных металлов сливать в особые банки (взять у лаборанта).
13. В раковину выливать только воду. Отходы следует сливать в специальные склянки.
14. Нельзя ничего пробовать на вкус.
15. Запрещается в лаборатории пить и употреблять пищу.

Оказание первой помощи в лаборатории

1. При попадании на кожу брызг кислоты или щелочи следует немедленно промывать сильной струей воды обожженное место в течение 5-10 минут. Затем обработать поверхность 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (при ожоге кислотой) или 1%-ным раствором уксусной кислоты (при ожоге щелочью).
2. Если кислота или щелочь попадут в глаза, то их немедленно нужно промыть водой, после чего разбавленным раствором пищевой соды (при попадании кислоты) или борной кислотой (при попадании щелочи).
3. При ожоге горячими предметами (стекло, металлы и т. п.) пораженное место следует смочить 1%-ным раствором перманганата калия.

V. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины:

1.

а) Основная литература:

1. Высокомолекулярные соединения : учебник и практикум для академического бакалавриата / под ред. А. Б. Зезина. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 340 с. – Серия : Бакалавр. Академический курс; ISBN 978-5-9916-5603-0. То же [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://nashol.com/2017022893334/visokomolekulyarnie-soedineniya-zezina-a-b-2016.html>

б) Дополнительная литература:

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения : учебник для бакалавров. – М.: Издательство Юрайт, 2013. – 602 с. – Серия : Бакалавр. Углубленный курс.

ISBN 978-5-9916-2280-6. Режим доступа:
http://static.ozone.ru/multimedia/book_file/1009501915.pdf.

2. Программное обеспечение

а) Лицензионное программное обеспечение:

- Microsoft Office профессиональный плюс 2013
- Microsoft Windows 10 Enterprise
- HyperChem
- Origin 8.1
- ISISDraw 2.4 Standalone

б) Свободно распространяемое программное обеспечение
Google Chrome

3. Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

- ЭБС «ZNANIUM.COM» www.znanium.com;
- ЭБС «Университетская библиотека онлайн» <https://biblioclub.ru/>;
- ЭБС «Лань» <http://e.lanbook.com>

4. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. Виртуальная образовательная среда ТвГУ (<http://moodle.tversu.ru>)
2. Научная библиотека ТвГУ (<http://library.tversu.ru>)

- <http://library.tversu.ru>
- <http://www.iprbookshop.ru/>
- <https://biblioclub.ru/>
- <https://www.nature.com/>
<https://rd.springer.com/>

VI. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины:

Учебная программа

I. Основные понятия. Фазовые диаграммы. Термодинамика растворов полимеров.

Истинные растворы полимеров. Набухание. Концентрационные режимы. Правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы с ВКТР и НКТР. Осмотическое давление и его экспериментальное определение. Уравнение состояния идеального раствора полимера. Теория Флори-Хаггинса. Уравнение состояния полимерного раствора.

II. Качество растворителя. Гидродинамические свойства. Методы исследования растворов полимеров.

Хороший, плохой и тетра-растворитель. Тетра-температура. Природа тетра-состояния полимерного раствора. Температурная зависимость второго вириального коэффициента. Связь тетра-температуры со степенью полимеризации и критической температурой растворения полимера. Невозмущенные размеры макромолекул. Вязкость жидкости. Вязкость растворов полимеров. Вискозиметрические измерения. Характеристическая вязкость полимеров. Экспериментальные методы фракционирования полимеров. Препаративное и аналитическое фракционирование. Турбидиметрическое титрование. Гель-проникающая хроматография. Метод рассеяния света. Статическое и динамическое рассеяние света.

III. Классификация полиэлектролитов. Термодинамика растворов полиэлектролитов.

Сильные и слабые полиэлектролиты. Иониты. Полиамфолиты. Осмотическое давление и эффект Доннана. Уравнение состояния полиэлектролита в водном солевом растворе. Поведение полиэлектролитов в бессолевых растворах.

IV. Конформационные превращения полиэлектролитов. Особенности поведения полиамфолитов. Кооперативные реакции полиэлектролитов.

Зависимость различных вязкостей от рН в растворах полиэлектролитов. Влияние кислотности среды на конформацию полиэлектролита. Полиэлектролитное набухание. Изоинное разбавление. Полиамфолиты. Изоэлектрическая точка. Кооперативные системы. Интерполиэлектролитные комплексы. Применение растворов полимеров и полиэлектролитов в реальной жизни.

Вопросы для подготовки к зачету

1. В чем заключается сходство и различие свойств полимерных растворов и растворов низкомолекулярных соединений?
2. Что такое ограниченное и неограниченное набухание полимеров? Напишите выражение для степени набухания.
3. В чем заключается физический смысл перехода от разбавленных растворов к полуразбавленным и концентрированным?
4. Какие типы фазовых диаграмм наблюдаются для полимерных растворов?
5. Обоснуйте появление на фазовых диаграммах ВКТР и НКТР?
6. В рамках теории Флори-Хаггинса рассчитайте энтальпию и энтропию смешения полимера с низкомолекулярным растворителем?
7. Что такое термодинамическое качество растворителя?
8. Что такое тетта-условия для полимерного раствора?
9. Приведите, по крайней мере, два экспериментальных метода определения тетта-температуры?
10. Что такое невозмущенные размеры макромолекулы?
11. Метод осмометрии, какие характеристики макромолекул можно определить этим методом?
12. Приведите экспериментальные методы для определения второго вириального коэффициента?
13. Сравните гидродинамическое поведение полимерного и низкомолекулярного растворов?
14. Метод вискозиметрии, основные понятия и принципы?
15. Какими методами определяют различные вязкости полимеров?
16. Что такое характеристическая вязкость раствора полимера?
17. Выведите уравнение Флори-Фокса?
18. Связь коэффициента набухания и качества растворителя?
19. Какое уравнение используется для определения средневязкостной молекулярной массы полимера?
20. Основные принципы фракционирования полимеров?
21. Методы динамического и статического рассеяния света?
22. Особенности поведения полиэлектролитов по сравнению с низкомолекулярными аналогами?
23. Приведите примеры различных полиэлектролитов по классам?
24. Способы получения и области применения ионообменных смол?
25. Метод осмометрии для определения молекулярной массы полиэлектролита?
26. Особенности полиэлектролитов, обладающих вторичной структурой?
27. Различия поведения полиэлектролитов в бессолевых и солевых растворах?
28. Природа и механизм кооперативных реакций между макромолекулами полиэлектролитов?
29. Интерполиэлектролитные комплексы и области их применения?
30. Что такое эффект Доннана?
31. Изоэлектрическая и изоионная точки?

VII. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине:

В ходе изучения дисциплины используется приборная база для проведения научных исследований физико-химическими методами анализа, которым располагают лаборатории кафедры физической химии химико-технологического факультета.

- компьютеры
- столы
- стулья
- доска учебная
- проектор

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины	Описание внесенных изменений	Реквизиты документа, утвердившего изменения
1.	Раздел I Аннотация.	Измены часы лекций и практических занятий согласно учебному плану на 2021-2022 уч. год	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета
2.	Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	Дополнен список основной и дополнительной литературы	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета