

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич  
Должность: врио ректора  
Дата подписания: 23.05.2024 09:40:33  
Уникальный программный ключ:  
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**ФГБОУ ВО «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Утверждаю:

Руководитель ООП

Феофанова М.А.

24 апреля 2024 г.



Рабочая программа дисциплины

**Растворы полимеров и полиэлектролиты**

- Закреплена за кафедрой: **Физической химии**
- Направление подготовки: **04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия**
- Направленность (профиль): **Экспертная и медицинская химия: теория и практика.**
- Квалификация: **Химик. Преподаватель химии**
- Форма обучения: **очная**
- Семестр: **8**

Программу составил(и):  
*канд. хим. наук, доц., Вишневецкий Дмитрий Викторович*

Тверь, 2024

## 1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

### Цели освоения дисциплины (модуля):

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.

## 2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП

Цикл (раздел) ОП: Б1.В

### Требования к предварительной подготовке обучающегося:

Высокомолекулярные соединения  
 Научно-исследовательская работа  
 Физические методы исследования  
 Координационная химия  
 Физическая химия  
 Органическая химия  
 Аналитическая химия  
 Строение вещества  
 Физика

**Дисциплины (модули) и практики, для которых освоение данной дисциплины (модуля) необходимо как предшествующее:**

Коллоидная химия  
 Научно-исследовательская работа  
 Преддипломная практика

## 3. ОБЪЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

<b>Общая трудоемкость</b>	3 ЗЕТ
Часов по учебному плану	108
<b>в том числе:</b>	
аудиторные занятия	33
самостоятельная работа	35

#### 4. ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ, СООТНЕСЕННЫЕ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

ПК-1.1: Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР

- Уровень 1 Основные понятия и особенности поведения полимеров в растворе.
- Уровень 1 Оценивать различные параметры полимера и его состояние в растворе из различных экспериментальных данных; применять математический аппарат расчета характеристик полимеров на основе уравнений Хаггинса, Флори-Фокса, Марка-Куна-Хаувинка.
- Уровень 1 Современными компьютерными технологиями, применяемыми при обработке результатов научных экспериментов и сборе, обработке, хранении и передачи информации при проведении самостоятельных научных исследований.

ПК-1.2: Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР

- Уровень 1 Подходы для проверки работоспособности используемых приборов и их соответствия метрологическим требованиям.
- Уровень 1 Свободно использовать электронно-вычислительные комплексы и приборы для решения задач химии полимеров в растворе.
- Уровень 1 Физико-химическими принципами современной аппаратуры и алгоритмами определения основных характеристик макромолекул.

ПК-1.3: Готовит объекты исследования

- Уровень 1 Технику безопасности при работе с различными химическими соединениями.
- Уровень 1 Использовать знания неорганической, аналитической и органической химии при приготовлении различных растворов.
- Уровень 1 Навыками неорганической, аналитической и органической химии.

ПК-2.1: Проводит первичный поиск информации по заданной тематике (в т.ч., с использованием патентных баз данных)

- Уровень 1 Основы патентного поиска и его особенности.
- Уровень 1 Проводить патентный поиск, анализировать полученную информацию.
- Уровень 1 Навыками патентного поиска с учетом его особенностей, анализа полученной информации.

ПК-2.2: Анализирует и обобщает результаты патентного поиска по тематике проекта в выбранной области химии (химической техно-логии)

- Уровень 1 Особенности патентного поиска по тематике выбранного научного исследования.
- Уровень 1 Проводить патентный поиск по тематике выбранного научного исследования с учетом его особенностей.
- Уровень 1 Основами проведения патентного поиска по тематике выбранного научного исследования с учетом его особенностей.

#### 5. ВИДЫ КОНТРОЛЯ

Виды контроля в семестрах:	
зачеты	8

**6. ЯЗЫК ПРЕПОДАВАНИЯ**

Язык преподавания: русский.

**7. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)**

Код занят.	Наименование разделов и тем	Вид занятия	Семестр / Курс	Часов	Источники	Примечание
	Раздел 1. Основные понятия. Фазовые диаграммы. Термодинамика растворов полимеров.					
1.1	Основные понятия. Фазовые диаграммы. Термодинамика растворов полимеров.	Лек	8	2		
1.2	Приготовление растворов полимеров и визуальное изучение качества растворителя на стабильность систем.	Лаб	8	4		
1.3		Ср	8	5		
	Раздел 2. Качество растворителя. Гидродинамические свойства. Методы исследования растворов полимеров.					
2.1	Качество растворителя. Гидродинамические свойства. Методы исследования растворов полимеров.	Лек	8	4		
2.2	Изучение растворов полимеров методом ДРС (определение размеров макромолекул).	Лаб	8	7		
2.3		Ср	8	10		
	Раздел 3. Классификация полиэлектролитов. Термодинамика растворов полиэлектролитов.					
3.1	Классификация полиэлектролитов. Термодинамика растворов полиэлектролитов.	Лек	8	2		
3.2	Приготовление растворов полиэлектролитов.	Лаб	8	4		
3.3		Ср	8	10		
	Раздел 4. Конформационные превращения полиэлектролитов. Особенности поведения полиамфолитов. Кооперативные реакции полиэлектролитов.					

4.1	Конформационные превращения полиэлектролитов. Особенности поведения полиамфолитов. Кооперативные реакции полиэлектролитов.	Лек	8	3		
4.2	Исследование комплексов ПАК/ПЭГ методом рН-метрии.	Лаб	8	7		
4.3		Ср	8	10		

### Образовательные технологии

Образовательные технологии приведены в Приложении 1.

### Список образовательных технологий

1	Информационные (цифровые) технологии
2	Технологии развития критического мышления
3	Метод case-study

## 8. ОЦЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕКУЩЕЙ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ

### 8.1. Оценочные материалы для проведения текущей аттестации

Оценочные материалы приведены в Приложении 1.

### 8.2. Оценочные материалы для проведения промежуточной аттестации

Приложение 1.

### 8.3. Требования к рейтинг-контролю

Приложение 1.

## 9. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

### 9.1. Рекомендуемая литература

### 9.2. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети "Интернет"

Э1	<a href="https://urait.ru/book/vysokomolekulyarnye-soedineniya-536142:">https://urait.ru/book/vysokomolekulyarnye-soedineniya-536142:</a>
----	---

### 9.3.1 Перечень программного обеспечения

1	Kaspersky Endpoint Security 10 для Windows
2	Adobe Acrobat Reader
3	Google Chrome
4	Foxit Reader
5	Origin 8.1 Sr2
6	Многофункциональный редактор ONLYOFFICE

### 9.3.2 Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

1	СПС "ГАРАНТ"
2	ЭБС «ZNANIUM.COM»
3	ЭБС «ЮРАИТ»
4	ЭБС «Лань»
5	ЭБС BOOK.ru
6	ЭБС ТвГУ
7	Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU (подписка на журналы)
8	Репозитарий ТвГУ

### 10. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Аудит-я	Оборудование
3-408	комплект учебной мебели, переносной ноутбук, проекторы, абсорбциометр, телефоны, ареометр, барометр анероид, дрель, колонки, мешалка магнитная,

### 11. МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Методические указания приведены в Приложении 1.

### Приложение 1

### 8. МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

#### Образовательные технологии

Учебная программа – наименование разделов и тем (в строгом соответствии с разделом II РПД)	Вид занятия	Образовательные технологии

<p>1. Основные понятия. Фазовые диаграммы. Термодинамика растворов полимеров.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• лекция</li> <li>• решение задач и упражнений</li> <li>• лабораторная работа в химической лаборатории</li> <li>• проверка домашних заданий</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений),</li> <li>• информационные (показ презентаций)</li> <li>• технология исследовательской деятельности (химический эксперимент)</li> <li>• технология модульного и блочно-модульного обучения</li> <li>• здоровьесберегающие технологии</li> </ul>
<p>2. Качество растворителя. Гидродинамические свойства. Методы исследования растворов полимеров.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• лекция</li> <li>• решение задач и упражнений</li> <li>• лабораторная работа в химической лаборатории</li> <li>• проверка домашних заданий</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений),</li> <li>• информационные (показ презентаций)</li> <li>• технология исследовательской деятельности (химический эксперимент)</li> <li>• технология модульного и блочно-модульного обучения</li> <li>• здоровьесберегающие технологии</li> </ul>
<p>3. Классификация полиэлектролитов. Термодинамика растворов полиэлектролитов.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• лекция</li> <li>• решение задач и упражнений</li> <li>• лабораторная работа в химической лаборатории</li> <li>• проверка домашних заданий</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений),</li> <li>• информационные (показ презентаций)</li> <li>• технология исследовательской деятельности (химический эксперимент)</li> <li>• технология модульного и блочно-модульного обучения</li> <li>• здоровьесберегающие технологии</li> </ul>

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

#### 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
		<b>Итого:</b>	<b>30</b>



## 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
		<b>Итого:</b>	<b>30</b>
6		<b>Зачет</b>	<b>40 (4 задания в билете по 10 баллов)</b>
		<b>Итого за семестр</b>	<b>100 баллов</b>

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,  $\eta$  – 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,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная,  $\eta$  – 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 полиэлектrolитов ?

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 (C1) и в ячейке с полимером (C2) при равновесии ? Учсть, что ПАА не взаимодействует ни с катионом, ни с анионом соли.

1)  $C1 = C2$

2)  $C1 > C2$

3)  $C1 < C2$

4)  $C1 = 0$ , т.е. вся соль в ячейке с полимером

**3.** Как изменяются кажущиеся константы диссоциации (К 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](http://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.

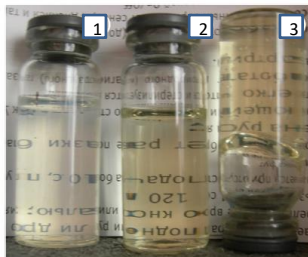
## **Растворы полимеров и полиэлектролиты**

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

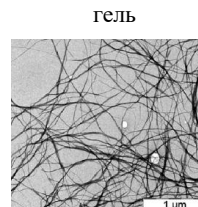
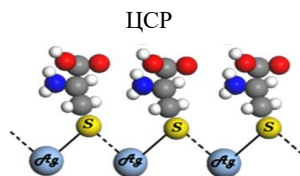
**Подготовила: студентка 4 курса  
Химико-технологического  
факультета  
Адамян А.Н.**

## 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.*

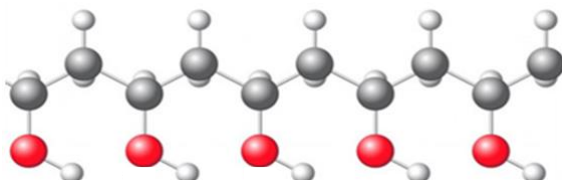
- Образование гидрогеля происходит при крайне низких концентрациях компонентов (0.01% масс.)
- Прекурсоры являются биоактивными нетоксичными компонентами системы
- Гидрогель тиксотропен
- Антибактериальные свойства гидрогеля проявляются в более сильном синергетическом эффекте, чем исходные компоненты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

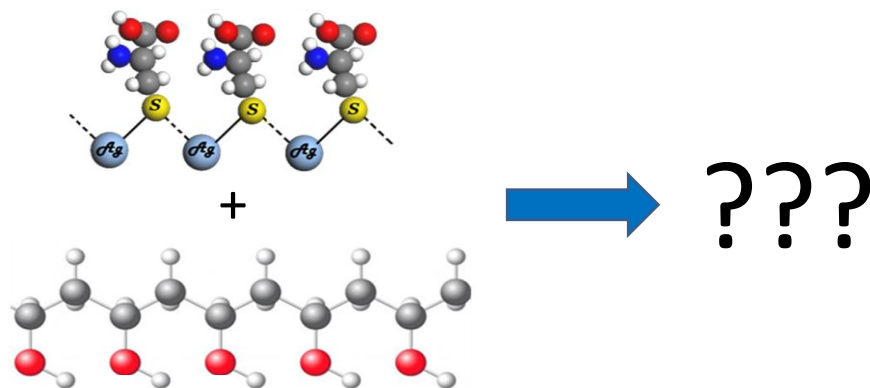
3



## 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.

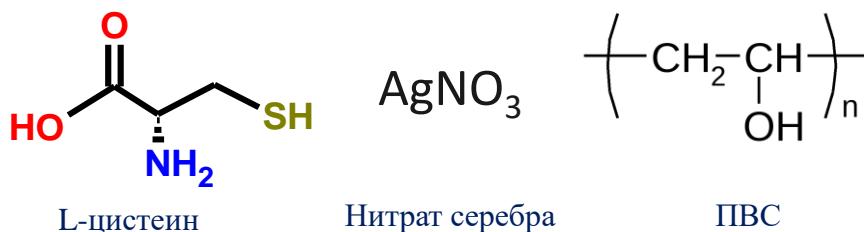


4

## 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.



5

## Слайд 6.

### Методика приготовления образцов



**1** - Фото гидрогелей на основе ЦСП (0.01 % масс.) +  $Na_2SO_4$  (0.0001% масс.) - контроль и ЦСП (0.01 % масс.) + раствор ПВС (0.002, 0.01, 0.02, 1.0 и 2.0 % масс.) +  $Na_2SO_4$  (0.0001% масс.) через 30 минут после приготовления;

6

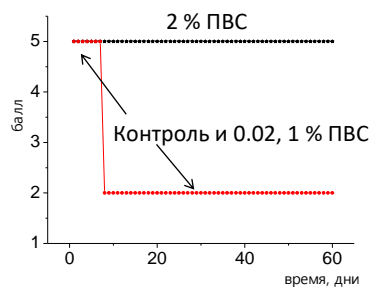
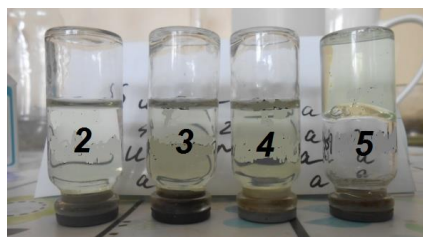
## Слайд 7.

### Тиксотропные свойства в системе Цистеин- $AgNO_3$ -ПВС- $Na_2SO_4$

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

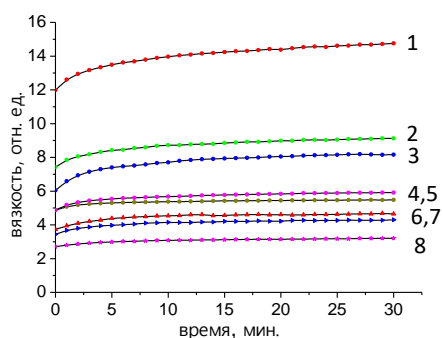
*Овчинников М.М.,  
Хижняк С.Д., Пахомов П.М.  
// Физико-химия полимеров  
– Тверь: ТвГУ, 2007. Вып.  
13. -с. 140-147.*



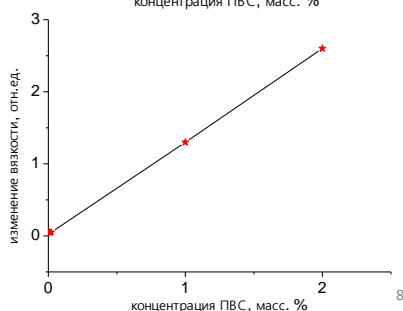
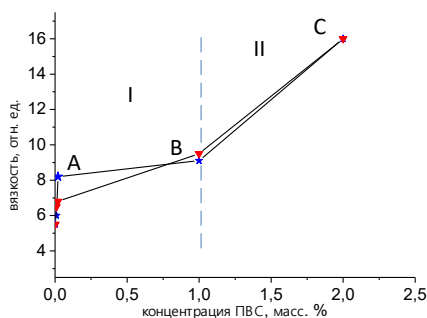
При ежедневном разрушении гелей в течение 2-х месяцев наблюдений восстановление прежней структуры протекало для всех гелей. Однако их прочность сильно зависела от содержания ПВС в геле. 5 баллов в течение 2-х месяцев дала система с ПВС – 2 % (5). Остальные – контроль (2) и 0.02 (3) и 1 % (4) дали 5 баллов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

## Слайд 8.

### Вискозиметрические исследования системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

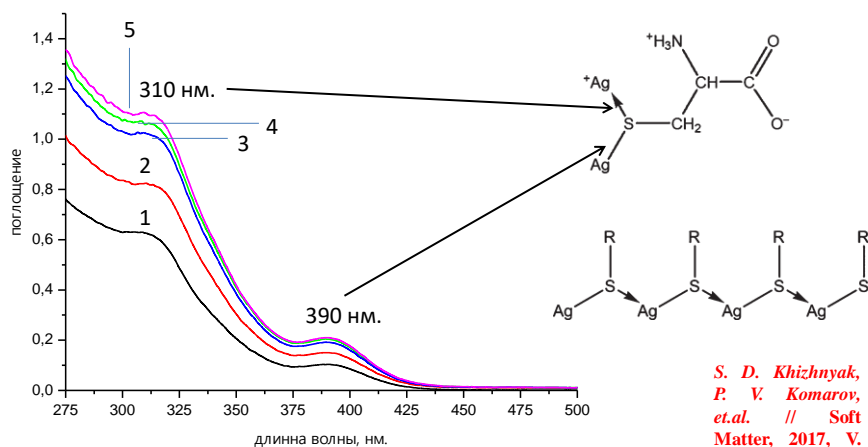


- 1 – ЦСП+ПВС(2.0%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 2 – ЦСП+ПВС(1.0%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 3 – ЦСП+ПВС(0.02%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 4 – ЦСП+ПВС(0.01%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5 – ЦСП+ПВС(2.0%)
- 6 – ЦСП+ПВС(0.002%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 7 – ЦСП+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – контроль
- 8 – ЦСП



## Слайд 9.

### УФ анализ системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

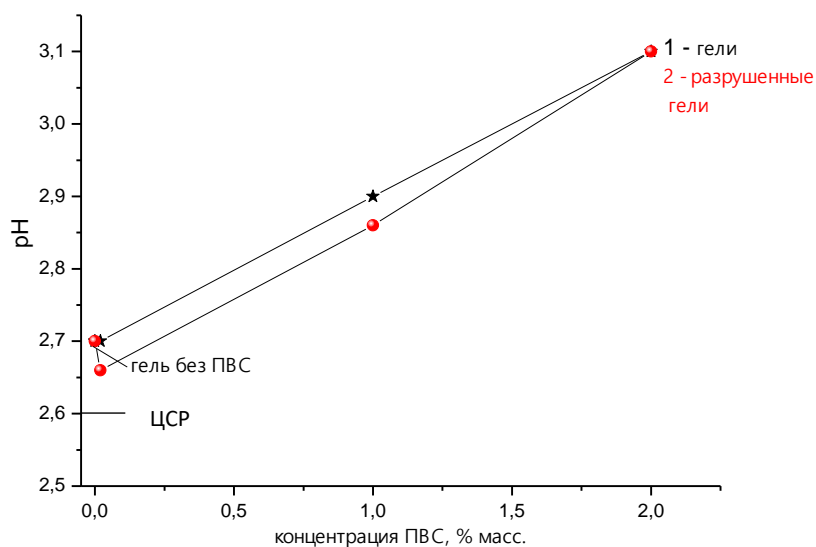


*S. D. Khizhnyak,  
P. V. Komarov,  
et.al. // Soft  
Matter, 2017, V.  
30, № 13, P. 5168.*

- 1 – ЦСП;
- 2 – ЦСП (0.01 % масс.) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.) – контроль;
- 3,4,5 – ЦСП (0.01 % масс.) + раствор ПВС (1.0, 0.02 и 2.0 % масс., соответственно) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.).

Слайд 10.

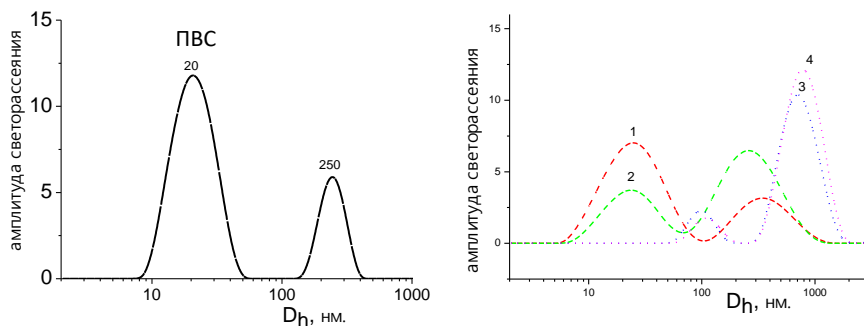
рН метрия системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$



10

Слайд 11.

Изучение системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  методом ДСР



Образец	$D_h$ , нм
ЦСР- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	25 340
ЦСР-ПВС(0.02%)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	25 250
ЦСР-ПВС(1%)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	100 800
ЦСР-ПВС(2%)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	100 800

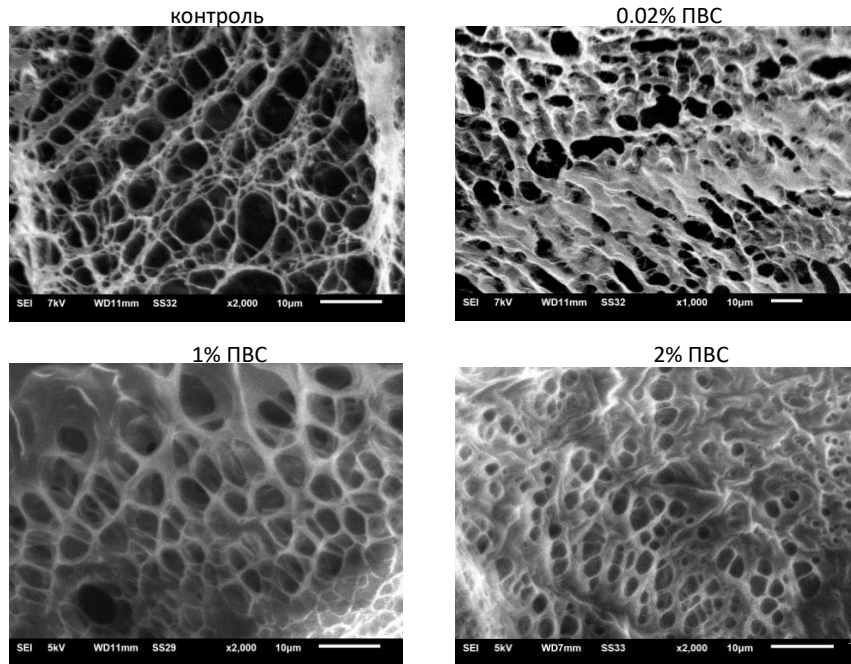
1 – ЦСР (0.01 % масс.) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.) – контроль  
 2,3,4 – ЦСР (0.01 % масс.) + раствор ПВС (1.0, 0.02 и 2.0 % масс., соответственно) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.).

11



## Слайд 14.

### Морфология (REM) системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$



## Слайд 15.



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, мРНК) 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 действием 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  $VKTR < НКТР$ . 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  $R = 0.082 \text{ л.атм}/(\text{моль.К})$ .

- 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  $2.84 \cdot 10^{23}$  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  $ВКТР < НКТР$ . 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-триметилвинилам монийхлоридом в бессолевом водном растворе концентрации 0.01осново-моль/л, если осмотическое давление этого раствора при 27 град.Ц. составляет 0.06 атм. Газовая постоянная  $R = 0.082 \text{ л.атм./}(\text{моль.К})$ .

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 (Н) (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)  $H(\text{ПВСК}) > H(\text{ПАК}) > H(\text{ПМАК})$
- 2)  $H(\text{ПВСК}) < H(\text{ПАК}) < H(\text{ПМАК})$
- 3)  $H(\text{ПВСК}) > H(\text{ПАК}) < H(\text{ПМАК})$
- 4)  $H(\text{ПВСК}) < H(\text{ПАК}) > H(\text{ПМАК})$

#### **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.

#### 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
		<b>Итого:</b>	<b>30</b>

#### 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
		<b>Итого:</b>	<b>30</b>
6		<b>Зачет</b>	<b>40 (4 задания в билете по 10 баллов)</b>
		<b>Итого за семестр</b>	<b>100 баллов</b>

### 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,  $\eta$  – 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 интерполиэлектролитных комплексов методом ДСР (измерение заряда частиц)

Приготовление образцов. В работе использованы реактивы: ПССNa с молекулярной массой 500 кДа «Sigma Aldrich», П4ВПВг 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,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная,  $\eta$  – 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 ? Учсть, 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)  $K_{\text{дисс.}}$ (ПАК) уменьшается,  $K_{\text{дисс.}}$ (ПРОП.К.) постоянна

2)  $K_{\text{дисс.}}$ (ПАК) увеличивается,  $K_{\text{дисс.}}$ (ПРОП.К.) постоянна

3)  $K_{\text{дисс.}}$ (ПАК) постоянна,  $K_{\text{дисс.}}$ (ПРОП.К.) постоянна

4)  $K_{\text{дисс.}}$ (ПАК) постоянна,  $K_{\text{дисс.}}$ (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 pH 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 pH исходных растворов

11. Нарисуйте химическое строение ионообменной смолы?

12. 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](http://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.



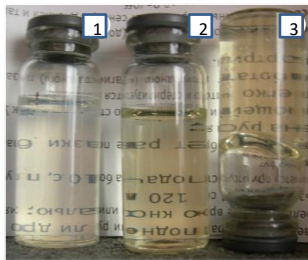
# Растворы полимеров и полиэлектролиты

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

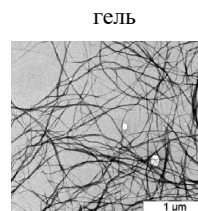
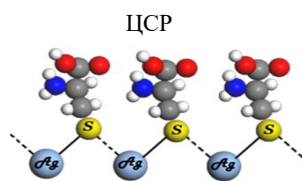
Подготовила: студентка 4 курса  
Химико-технологического  
факультета  
Адамян А.Н.

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.*

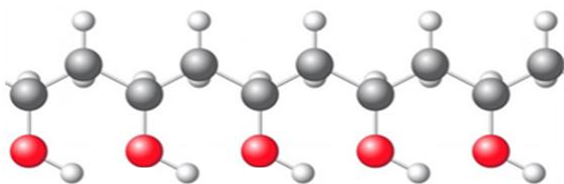
- Образование гидрогеля происходит при крайне низких концентрациях компонентов (0.01% масс.)
- Прекурсоры являются биоактивными нетоксичными компонентами системы
- Гидрогель тиксотропен
- Антибактериальные свойства гидрогеля проявляются в более сильном синергетическом эффекте, чем исходные компоненты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

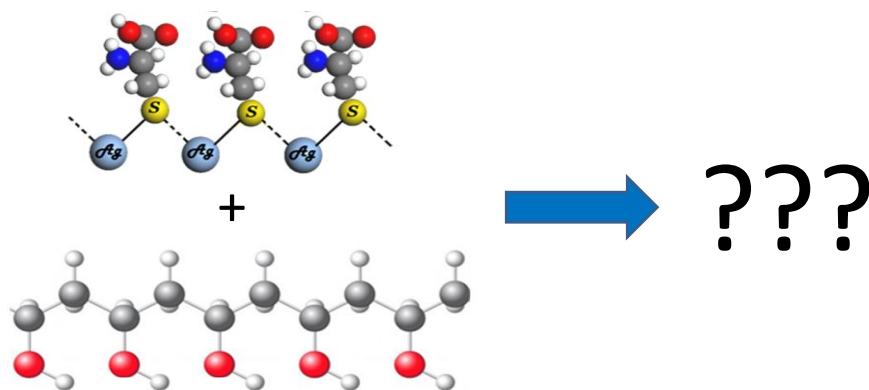
!Высокие концентрации для формирования геля

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.

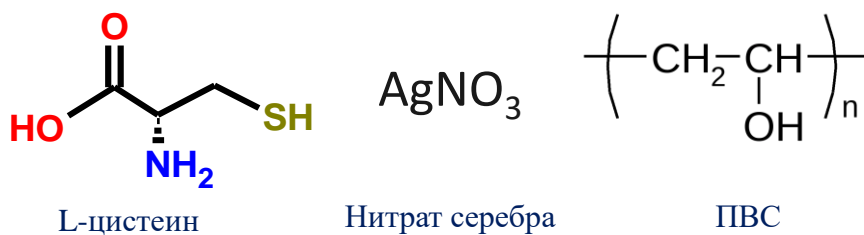


4

### 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.



5

### Слайд 6.

## Методика приготовления образцов



**1** - Фото гидрогелей на основе ЦСР (0.01 % масс.) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.) - контроль и ЦСР (0.01 % масс.) + раствор ПВС (0.002, 0.01, 0.02, 1.0 и 2.0 % масс.) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.) через 30 минут после приготовления;

6

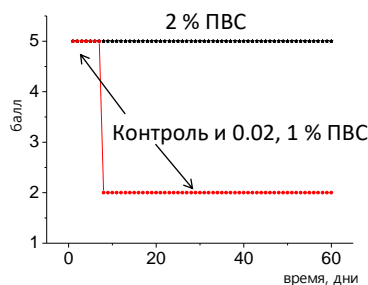
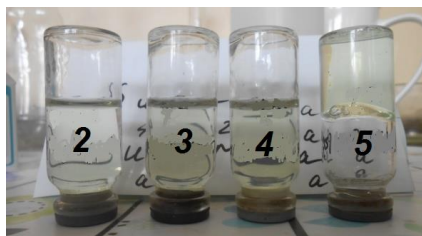
## Слайд 7.

### Тиксотропные свойства в системе Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

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

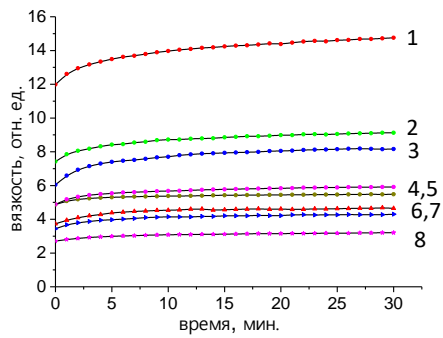
*Овчинников М.М.,  
Хижняк С.Д., Пахомов П.М.  
// Физико-химия полимеров  
– Тверь: ТвГУ, 2007. Вып.  
13. - с. 140-147.*



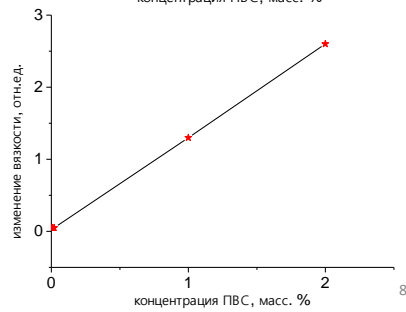
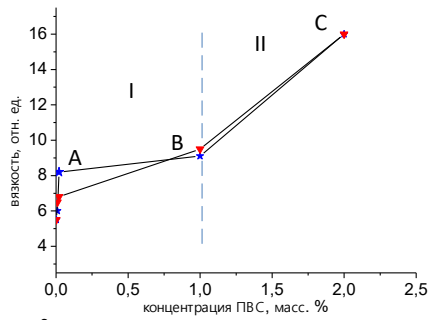
При каждодневном разрушении гелей в течение 2-х месяцев наблюдений восстановление прежней структуры протекало для всех гелей. Однако их прочность сильно зависела от содержания ПВС в геле. 5 баллов в течение 2-х месяцев дала система с ПВС – 2 % (5). Остальные – контроль (2) и 0.02 (3) и 1 % (4) дали 5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

## Слайд 8.

### Вискозиметрические исследования системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

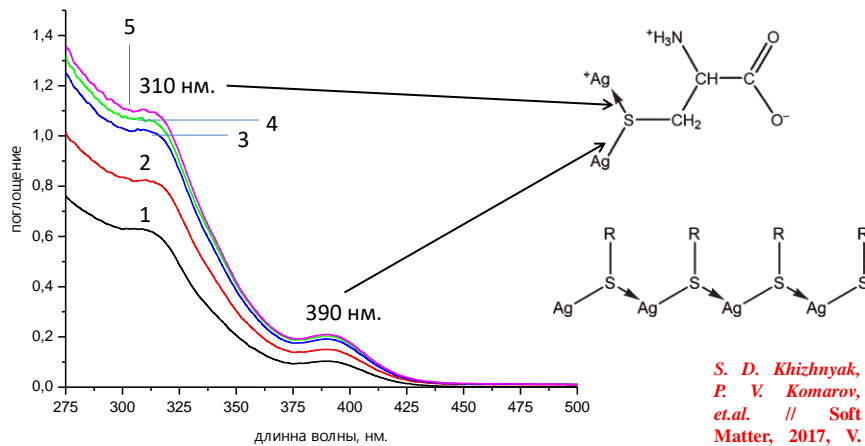


- 1 – ЦСР+ПВС(2.0%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 2 – ЦСР+ПВС(1.0%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 3 – ЦСР+ПВС(0.02%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 4 – ЦСР+ПВС(0.01%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5 – ЦСР+ПВС(2.0%)
- 6 – ЦСР+ПВС(0.002%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 7 – ЦСР+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – контроль
- 8 – ЦСР



### Слайд 9.

### УФ анализ системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

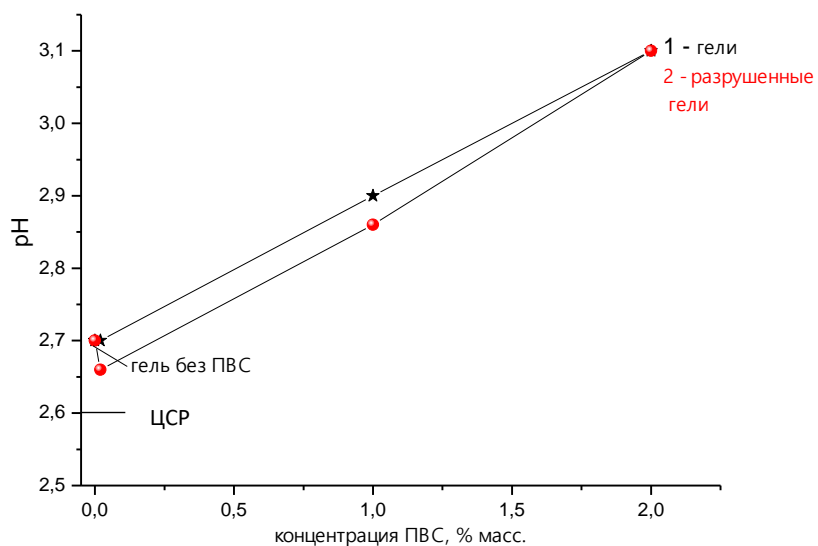


*S. D. Khizhnyak,  
P. V. Komarov,  
et.al. // Soft  
Matter, 2017, V.  
30, № 13, P. 5168.*

- 1 – ЦСР;
- 2 – ЦСР (0.01 % масс.) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.) – контроль;
- 3,4,5 – ЦСР (0.01 % масс.) + раствор ПВС (1.0, 0.02 и 2.0 % масс., соответственно) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.).

### Слайд 10.

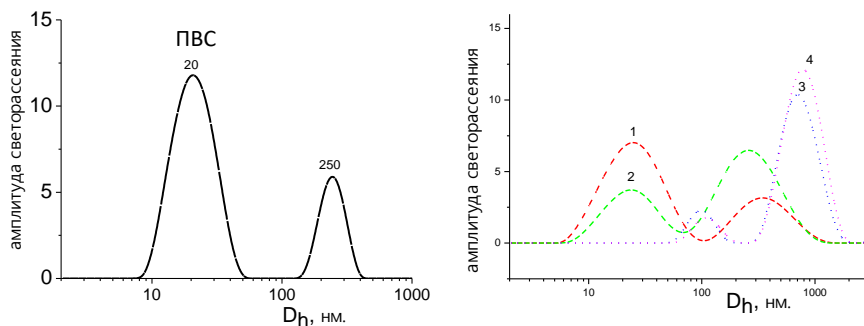
### рН метрия системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$



10

### Слайд 11.

#### Изучение системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ методом ДСР



Образец	$D_h$ , нм
ЦСР- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	25 340
ЦСР-ПВС(0.02%)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	25 250
ЦСР-ПВС(1%)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	100 800
ЦСР-ПВС(2%)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	100 800

1 – ЦСР (0.01 % масс.) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.) – контроль  
 2,3,4 – ЦСР (0.01 % масс.) + раствор ПВС (1.0, 0.02 и 2.0 % масс., соответственно) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.0001% масс.).

11

### Слайд 12.

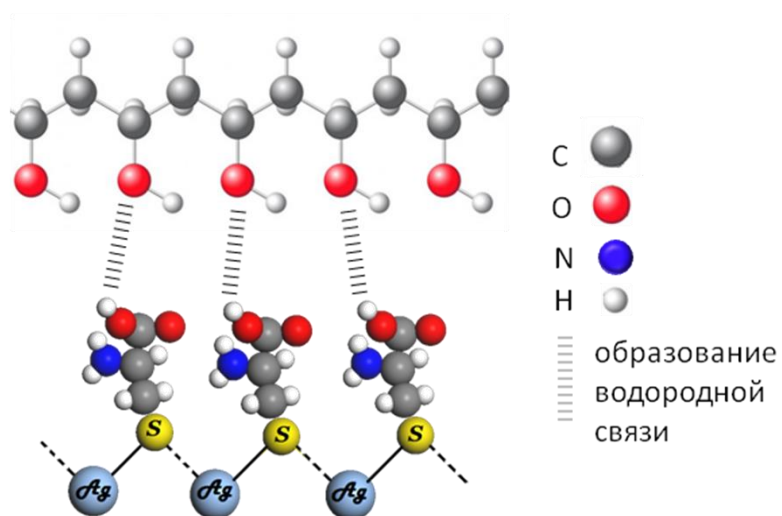
Измерение электрохимических величин системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Образец	$\xi$ , мВ	$\mu_p$ , мМсМ/Vs	$\sigma$ , мСМ/см
ЦСП	57,8	4,53	0,279
ЦСП+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	29,7	2,33	0,225
ЦСП+ПВС(0.02%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	30,9	2,42	0,240
ЦСП+ПВС(1.0%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	28,2	2,20	0,177
ЦСП+ПВС(2.0%)+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	34,3	2,69	0,157

12

Слайд 13.

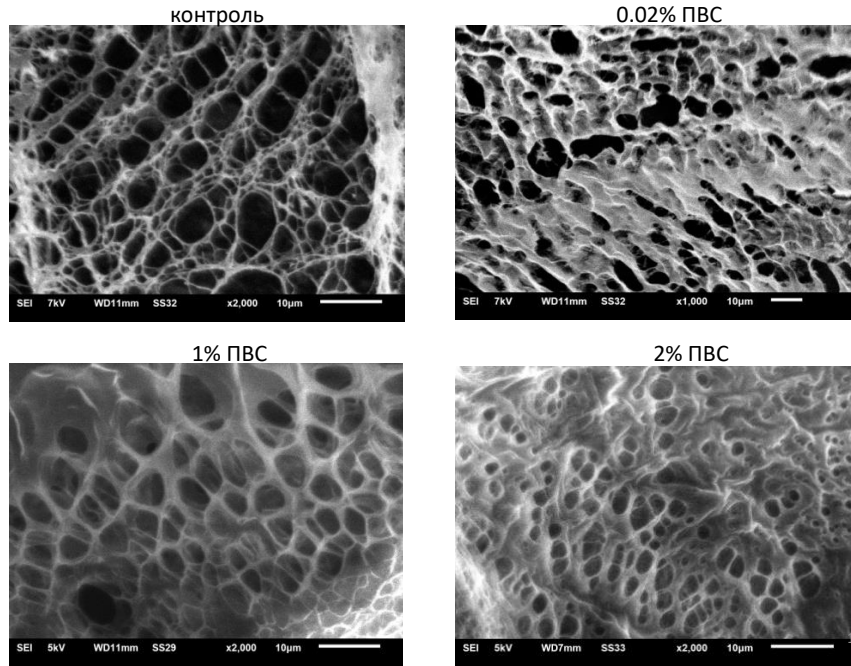
Предположительный механизм взаимодействий в системе Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$



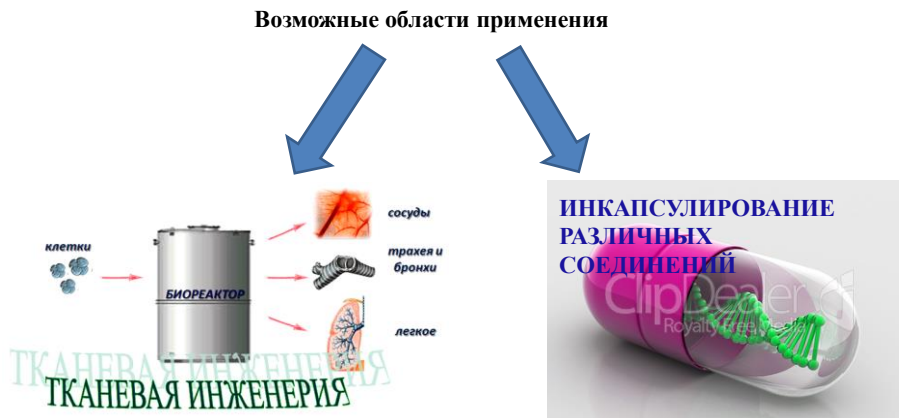
14

Слайд 14.

## Морфология (REM) системы Цистеин- $\text{AgNO}_3$ -ПВС- $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Слайд 15.



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.



## Слайд 16.

### 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  $VKTR < НКТР$ . 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  $R = 0.082 \text{ л.атм}/(\text{моль.К})$ .

- 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 E23 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  $ВКТР < НКТР$ . 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-триметилвинилам монийхлоридом в бессолевом водном растворе концентрации 0.01осново-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)  $H(\text{ПВСК}) > H(\text{ПАК}) > H(\text{ПМАК})$
- 2)  $H(\text{ПВСК}) < H(\text{ПАК}) < H(\text{ПМАК})$
- 3)  $H(\text{ПВСК}) > H(\text{ПАК}) < H(\text{ПМАК})$
- 4)  $H(\text{ПВСК}) < H(\text{ПАК}) > H(\text{ПМАК})$

#### 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.

### **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. Различие 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.			
2.			