

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич
Должность: врио ректора
Дата подписания: 14.07.2025 15:28:31
Уникальный программный ключ:
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФГБОУ ВО «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Утверждаю:

Руководитель ООП

Феофанова М.А.

14 мая 2025г.



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., Вишиневецкий Дмитрий Викторович

Тверь, 2025

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

Общая трудоемкость	3 ЗЕТ
Часов по учебному плану	108
в том числе:	
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	https://urait.ru/book/vysokomolekulyarnye-soedineniya-536142:
----	---

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	Репозиторий 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

1. Основные понятия. Фазовые диаграммы. Термодинамика растворов полимеров.	• лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий	• 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.	• лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий	• 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.	• лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий	• традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

4. Конформационные превращения полиэлектролитов. Особенности поведения полиамфолитов. Кооперативные реакции полиэлектролитов.	• лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий	• 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	Лабораторные работы - 2	8 баллов (4 балла за одну работу)
	ПК-1.2		
2	ПК-1.3	Коллоквиум №1	8 баллов (коллоквиум включает решение тестовых заданий – 4 балла, ответы на вопросы – 4 балла)
	ПК-2.1		
	ПК-2.2		
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 (C1) и в ячейке с полимером (C2) при равновесии ? Учесть, 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 pH 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

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.

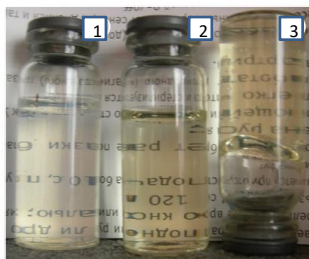
Растворы полимеров и полиэлектролиты

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

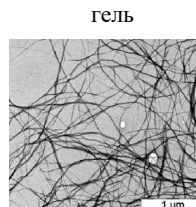
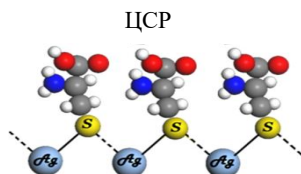
Подготовила: студентка 4 курса
Химико-технологического
факультета
Адамян А.Н.

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.

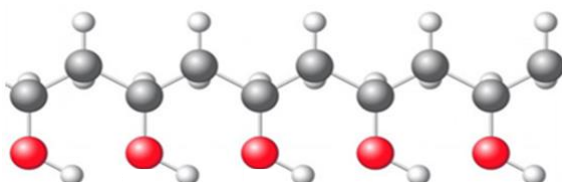
- Образование гидрогеля происходит при крайне низких концентрациях компонентов (0.01% масс.)
- Прекурсоры являются биоактивными нетоксичными компонентами системы
- Гидрогель тиксотропен
- Антибактериальные свойства гидрогеля проявляются в более сильном синергетическом эффекте, чем исходные компоненты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

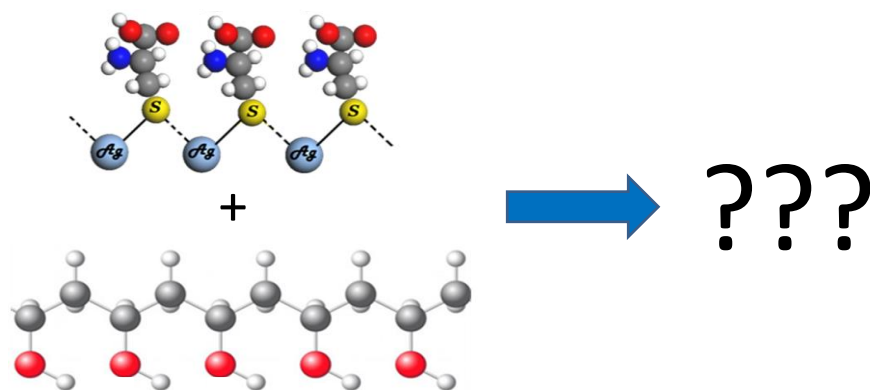
!Высокие концентрации для формирования геля

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.

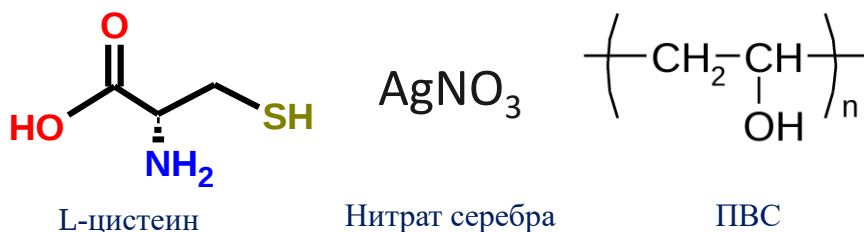


4

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

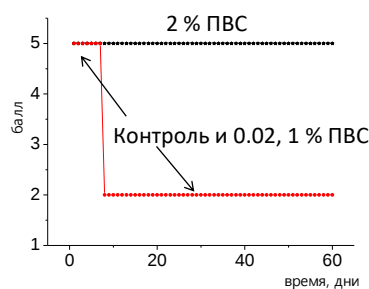
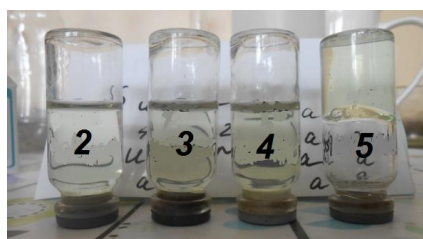
Слайд 7.

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 срыгается 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.*

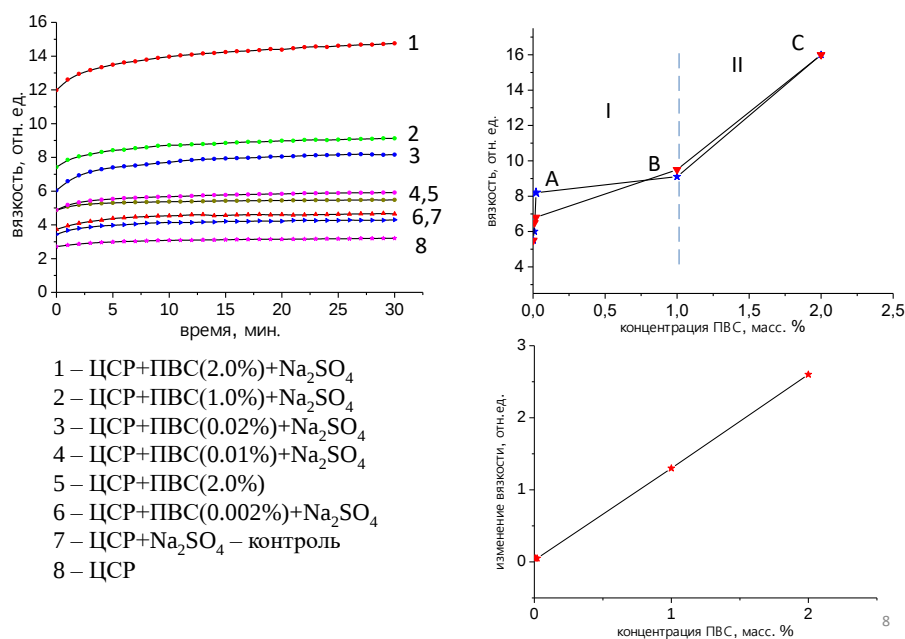


При каждодневном разрушении гелей в течение 2-х месяцев наблюдений восстановление прежней структуры протекало для всех гелей. Однако их прочность сильно зависела от содержания ПВС в геле. 5 баллов в течение 2-х месяцев дала система с ПВС – 2 % (5). Остальные – контроль (2) и 0.02 (3) и 1 % (4) дали 5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

7

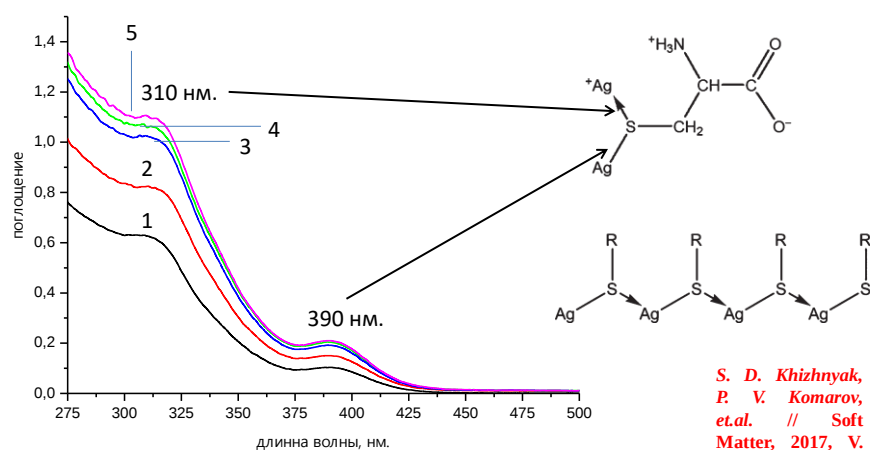
Слайд 8.

Вискозиметрические исследования системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



Слайд 9.

УФ анализ системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4

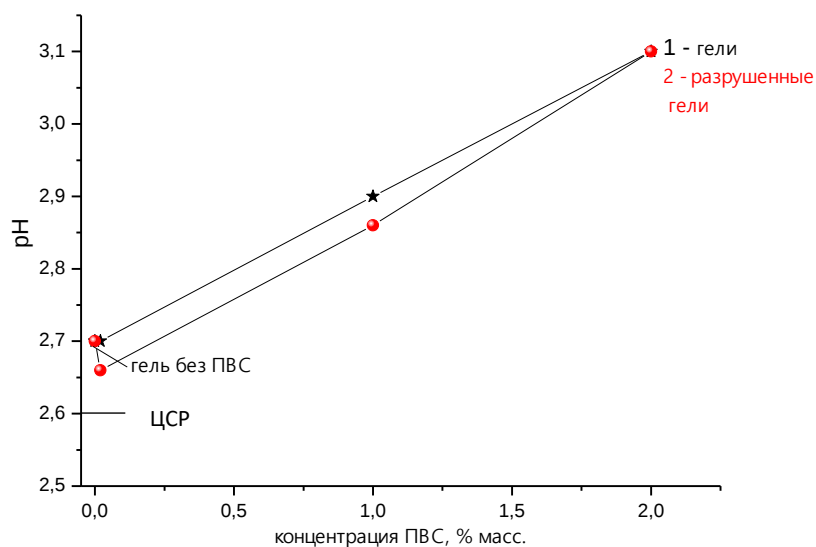


*S. D. Khizhnyak,
 P. V. Komarov,
 et.al. // Soft
 Matter, 2017, V.
 30, № 13, P. 5168.*

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

Слайд 10.

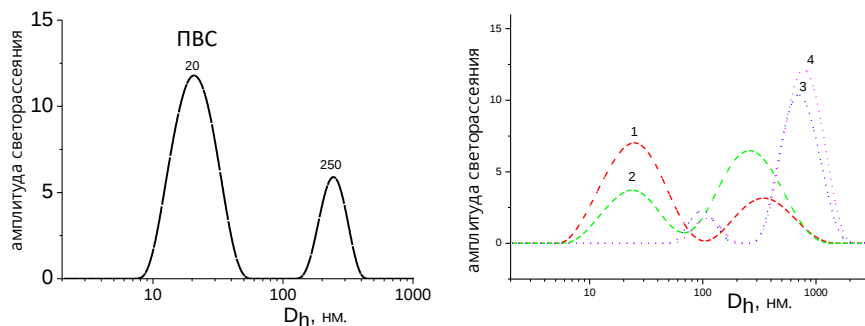
рН метрия системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



10

Слайд 11.

Изучение системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4 методом ДСР



Образец	D_h , нм
ЦСП- Na_2SO_4	25 340
ЦСП-ПВС(0.02%)- Na_2SO_4	25 250
ЦСП-ПВС(1%)- Na_2SO_4	100 800
ЦСП-ПВС(2%)- Na_2SO_4	100 800

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

11

Слайд 12.

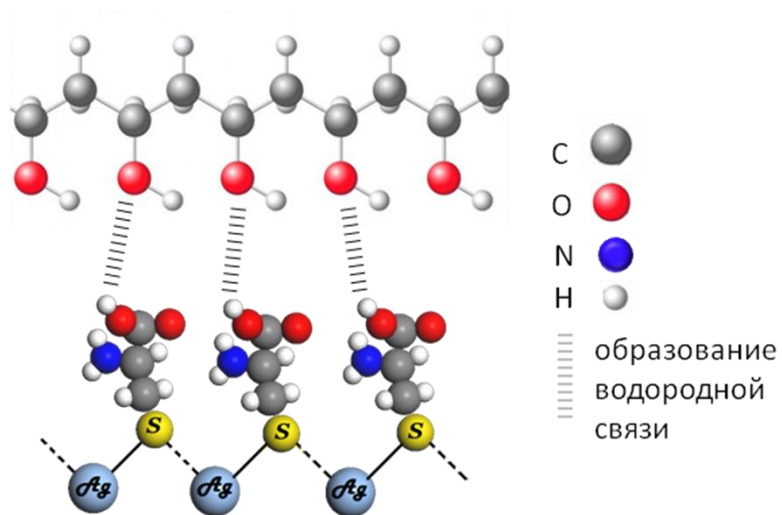
Измерение электрохимических величин системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4

Образец	ξ , мВ	μ_p , мМсМ/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.

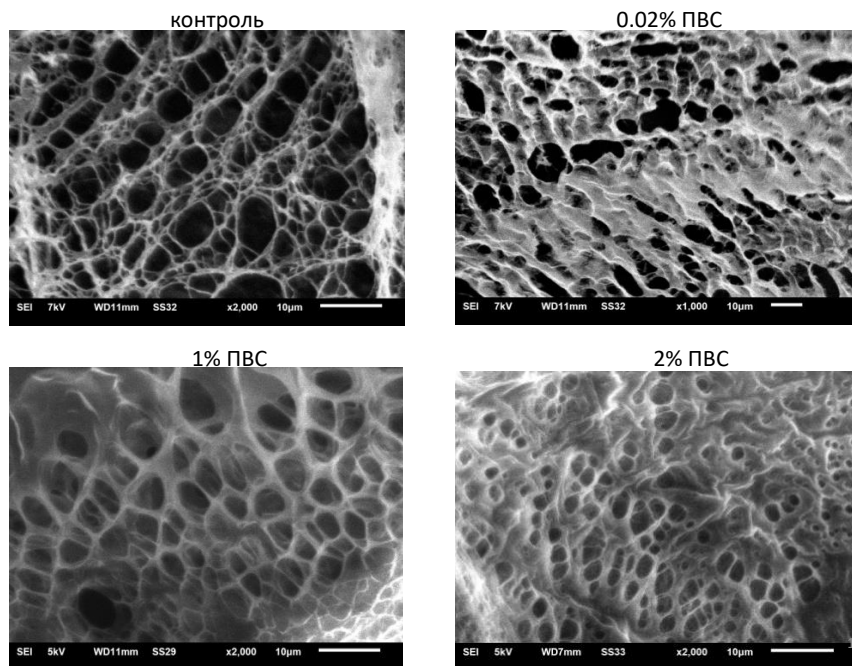
Предположительный механизм взаимодействий в системе Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



14

Слайд 14.

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



Слайд 15.



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

- 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
		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 ? Учесть, 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 pH 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). 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.

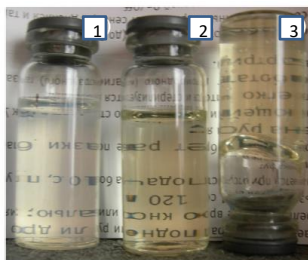
Растворы полимеров и полиэлектролиты

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

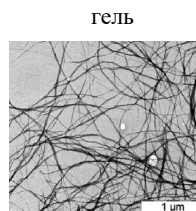
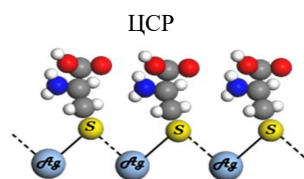
Подготовила: студентка 4 курса
Химико-технологического
факультета
Адамян А.Н.

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.

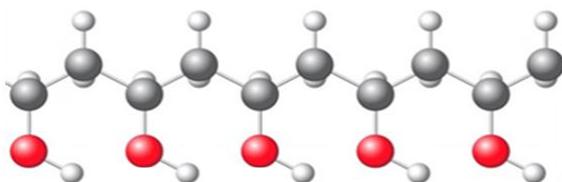
- Образование гидрогеля происходит при крайне низких концентрациях компонентов (0.01% масс.)
- Прекурсоры являются биоактивными нетоксичными компонентами системы
- Гидрогель тиксотропен
- Антибактериальные свойства гидрогеля проявляются в более сильном синергетическом эффекте, чем исходные компоненты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

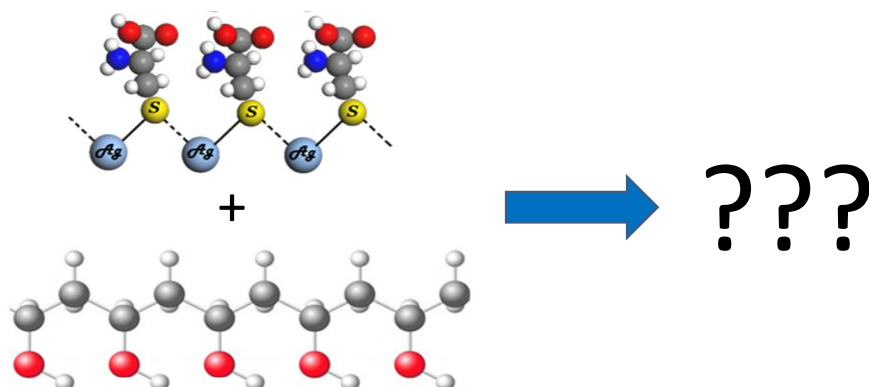
!Высокие концентрации для формирования геля

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.

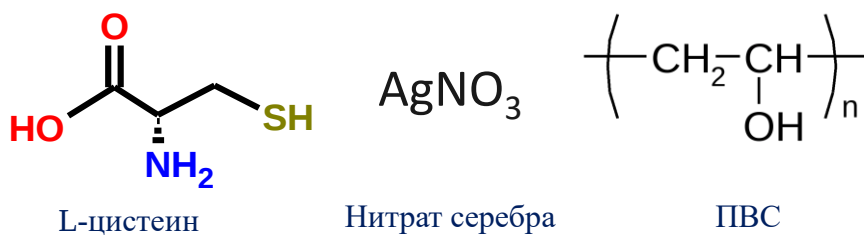


4

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.) + Na_2SO_4 (0.0001% масс.) - контроль и ЦСР (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

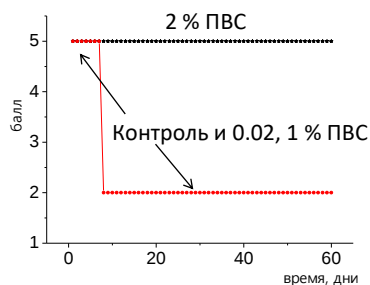
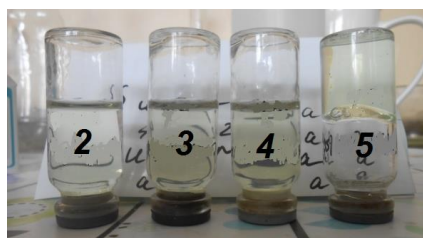
Слайд 7.

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., Лахманов П.М.
// Физико-химия полимеров
– Тверь: ТвГУ, 2007. Вып.
13. -с. 140-147.*

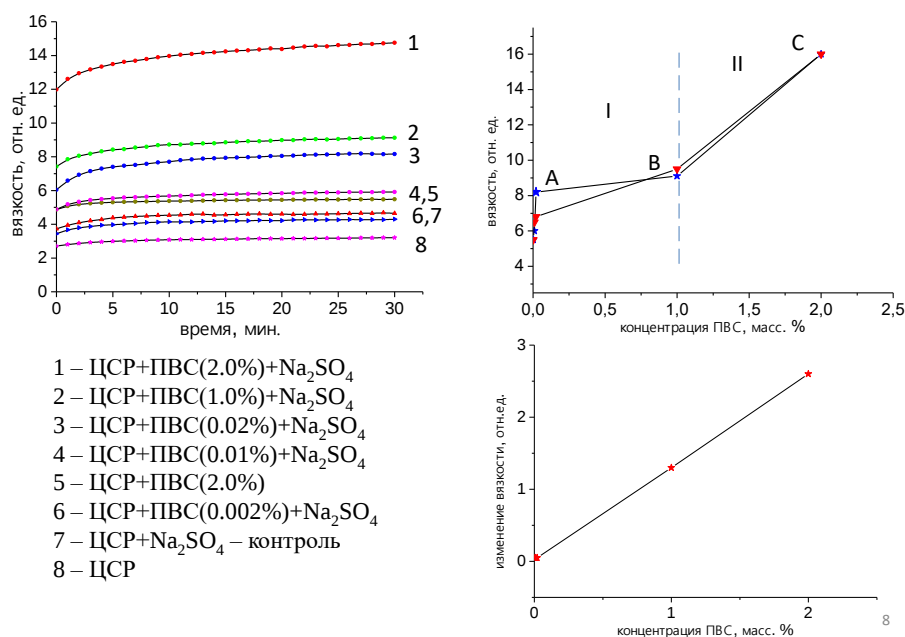


При каждодневном разрушении гелей в течение 2-х месяцев наблюдений восстановление прежней структуры протекало для всех гелей. Однако их прочность сильно зависела от содержания ПВС в геле. 5 баллов в течение 2-х месяцев дала система с ПВС – 2 % (5). Остальные – контроль (2) и 0.02 (3) и 1 % (4) дали 5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

7

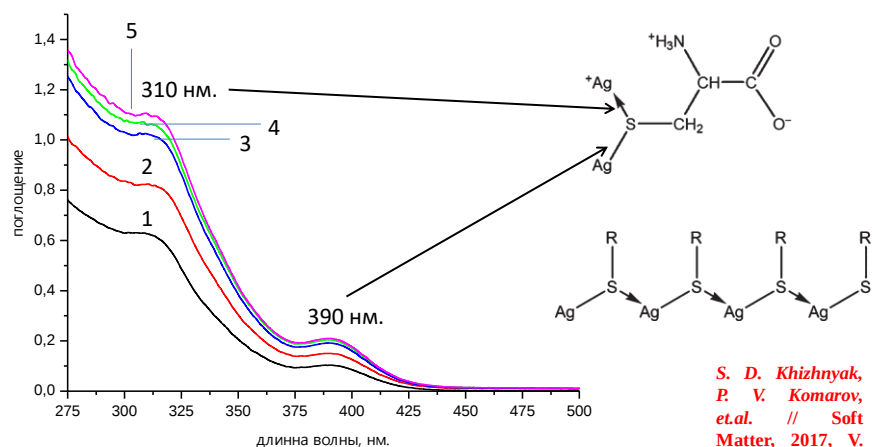
Слайд 8.

Вискозиметрические исследования системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



Слайд 9.

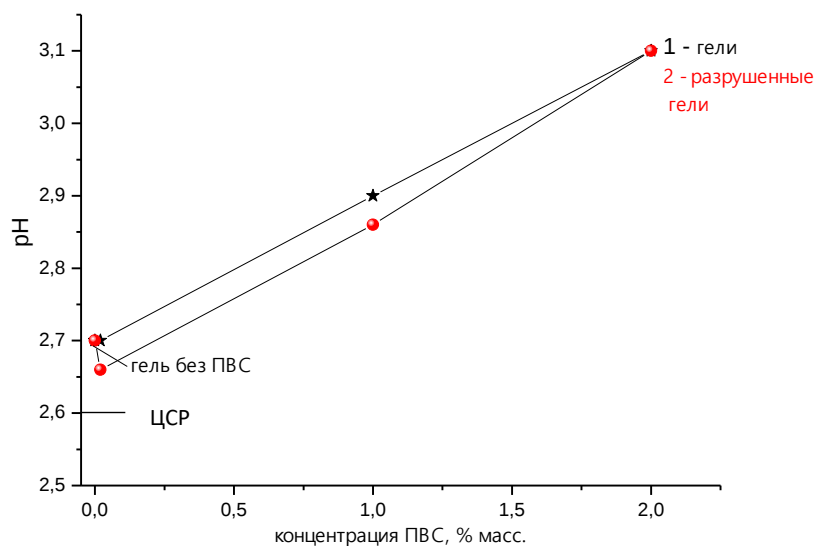
УФ анализ системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



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

Слайд 10.

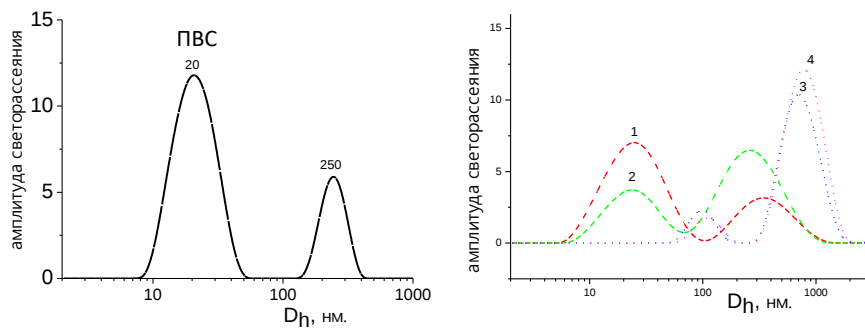
рН метрия системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



10

Слайд 11.

Изучение системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4 методом ДСР



Образец	D_h , 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.

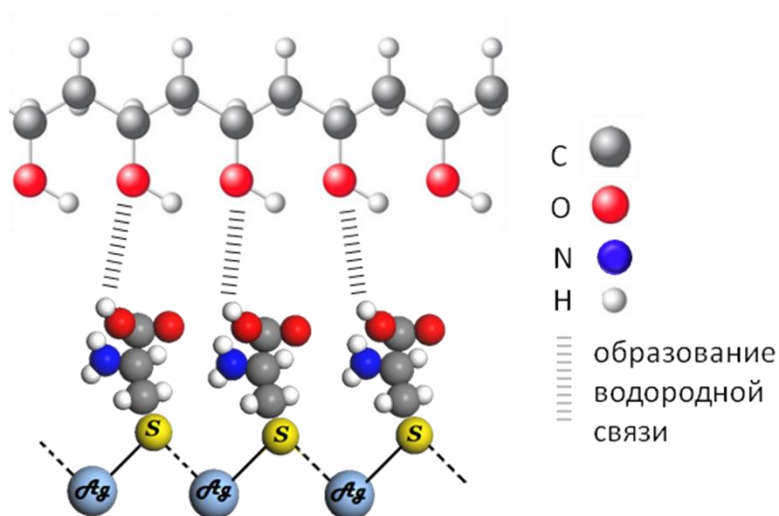
Измерение электрохимических величин системы Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4

Образец	ξ , мВ	μ_p , мМсм/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.

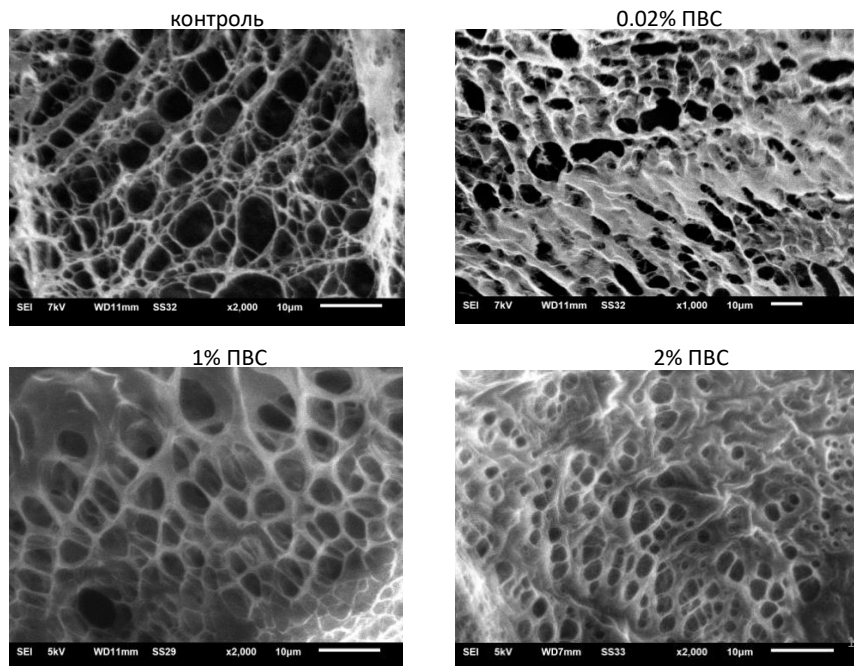
Предположительный механизм взаимодействий в системе Цистеин- AgNO_3 -ПВС- Na_2SO_4



14

Слайд 14.

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



Слайд 15.



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

- 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 $2.84 \text{ E}23$ 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 $R = 0.082 \text{ л.атм./моль.К}$.

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

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 ПК-1.2 ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2	20	60	20	40

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. Изoeлектрическая 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.			