

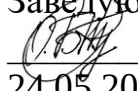
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ П.М. МАШЕРОВА»

Факультет химико-биологических и географических наук

Кафедра химии и естественнонаучного образования

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой

 О.М. Балаева-Тихомирова

24.05.2024

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета

 Т.А. Толкачёва

24.05.2024

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

для специальности

6-05-0113-03 Природоведческое образование (по направлению биология
и химия)

Составители: Е.А. Шатова, О.М. Балаева-Тихомирова

Рассмотрено и утверждено

на заседании научно-методического совета 25.06.2024, протокол № 6

УДК 54-126(075.8)

ББК 24.71я73

О-75

Печатается по решению научно-методического совета учреждения образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова». Протокол № 6 от 25.06.2024.

Составители: старший преподаватель кафедры химии и естественнонаучного образования ВГУ имени П.М. Машерова, магистр биохимических наук **Е.А. Шатова**; заведующий кафедрой химии и естественнонаучного образования ВГУ имени П.М. Машерова, кандидат биологических наук, доцент **О.М. Балаева-Тихомирова**

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра химии УО «ВГАВМ»;

профессор кафедры фундаментальной и прикладной биологии ВГУ имени П.М. Машерова, доктор биологических наук, доцент *Д.Д. Жерносеков*

Основы химии полимеров для специальности 6-05-0113-03
О-75 Природоведческое образование (по направлению биология и химия) : учебно-методический комплекс по учебной дисциплине /
сост.: Е.А. Шатова, О.М. Балаева-Тихомирова. – Витебск : ВГУ
имени П.М. Машерова, 2024. – 80 с.
ISBN 978-985-30-0159-4.

Учебно-методический комплекс разработан для студентов специальности «природоведческое образование» (предметная область «Биология и химия»). Издание включает разделы: теоретический, практический, контроля знаний, вспомогательный.

УДК 54-126(075.8)

ББК 24.71я73

ISBN 978-985-30-0159-4

© ВГУ имени П.М. Машерова, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	4
I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	6
Модуль 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений	6
Тема 1. Основные понятия и определения	6
Тема 2. Синтез полимеров. Полимеризация	22
Тема 3. Синтез полимеров. Поликонденсация	20
Тема 4. Полимерные тела и поведение полимеров в растворах	27
Тема 5. Макромолекулы в растворах	31
Тема 6. Химические превращения полимеров. Получение изделий из полимеров	35
Модуль 2. Химия биополимеров	41
Тема 7. Общие представления о химии биополимеров	41
Тема 8. Строение, свойства и функции белков	42
Тема 9. Олиго- и полисахариды	46
Тема 10. Олиго- и полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты	50
Тема 11. Надмолекулярные структуры	54
II. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	56
Модуль 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений	56
Лабораторная работа 1	56
Лабораторная работа 2	57
Лабораторная работа 3	59
Лабораторная работа 4	60
Лабораторная работа 5	61
Лабораторная работа 6	62
Модуль 2. Химия биополимеров	63
Лабораторная работа 7	63
Лабораторная работа 8	64
Лабораторная работа 9	65
Лабораторная работа 10	66
III. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ	67
Примеры тестовых заданий	67
Вопросы для подготовки к экзамену	68
IV. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ	70
Содержание учебного материала	70
Перечень основной и дополнительной литературы	73
Приложения	74

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Основы химии полимеров» предназначен для студентов ВГУ имени П.М. Машерова общего высшего образования по специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (по направлению биология и химия).

Целью изучения учебной дисциплины является формирование у студентов целостной системы знаний о структуре, синтезе и свойствах полимеров с учетом специфических функций и особенностей строения биополимеров.

Задачи учебной дисциплины:

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

Учебная дисциплина «Основы химии полимеров» относится к государственному компоненту, модуль «Химия органических и неорганических соединений» и обеспечивает формирование *специализированных компетенций*: анализировать структуры полимерных соединений, проводить синтез и исследование свойств полимеров и биополимеров.

В результате усвоения учебной дисциплины студент должен

знать:

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

уметь:

- анализировать структуру полимерных соединений, планировать схемы получения и модификации полимеров;

- проводить синтез и исследование свойств полимеров и биополимеров в рамках программы лабораторного практикума по дисциплине;
- интерпретировать полученные данные, проводить расчеты для установления строения полимерных соединений;

иметь навык в:

- важнейших приёмах и алгоритмах решения расчетных и ситуационных химических задач;
- методах проведения расчёта реакции по характеристикам целевых продуктов;
- методах проведения химических реакций в рамках программы лабораторного практикума с использованием стандартной химической посуды.

Теоретический материал составлен в соответствии с учебной программой по дисциплине и включает в себя основные темы читаемых лекций. Предлагаемая тематика лабораторных работ охватывает основные темы курса. В разделе контроля знаний имеются примеры тестовых заданий, программные вопросы для контроля, позволяющие диагностировать качество знаний, полученных в ходе теоретического обучения, и полноту формирования необходимых компетенций.

І. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Модуль 1. ФИЗИКО-ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 1. Основные понятия и определения

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это химические соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых звеньев, обладающих большой молекулярной массой, соединенных химическими связями и содержащих в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы.

Химия ВМС изучает вещества, молекулы которых состоят из огромного числа атомов, соединенных между собой обычными ковалентными связями. Такие молекулы называют *макромолекулами*, например макромолекулы полиэтилена $(C_2H_4)_n$, целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, натурального каучука $(C_5H_8)_n$, полихлорвинила $(C_2H_3Cl)_n$ и другие.

Макромолекулы большинства полимеров построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов – элементарных (*мономерных*) звеньев, связанных между собой. Последовательность соединения атомов в мономерном звене макроцепи обычно изображается в виде общей формулы:

$[CH_2-CH_2]_n$ – полиэтилен;

$[CH_2-CH(Cl)]_n$ – поливинилхлорид, где n – степень полимеризации.

Полимеры с высокой степенью полимеризации называют *высокополимерами* ($M > 5000$), с небольшой – *олигомерами* (степень полимеризации от единиц до нескольких сотен).

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

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

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

Большинство экспериментальных методов определения молекулярной массы полимера дает среднечисловое значение M . Кроме среднечисловой молекулярной массы полимера M в ряде случаев используется среднемассовое ее значение – *молекулярно-массовое распределение*, когда усреднение ведется не по числу макромолекул, а по их массе.

ВМС часто называют просто полимерами (*poly* – много, *meros* – часть).

Термин «полимер» был предложен шведским химиком и минералогом И. Берцелиусом еще в 1833 г. Однако он называл полимерами любые соединения с одинаковым химическим составом, но разными молекулярными массами. С точки зрения химика, уксусная кислота являлась полимером формальдегида. Современный смысл термины «полимер» и «полимеризация» получили лишь в 1861 г. в работах А.М. Бутлерова, изучившего полимеризацию бромистого винила $CH_2 = CHBr$ и др. виниловых соединений.

До этого некоторые ученые лишь отмечали, что в ходе тех или иных реакций из низкомолекулярных веществ образуются какие-то смолистые остатки и нерастворимые порошки, но не изучали их. Истинные полимеры были открыты примерно в то же самое время – в середине XIX века (полистирол, целлулоид и др.).

По-настоящему заниматься исследованиями структуры полимеров начали только в XX веке. Первоначально считалось, что природные полимеры типа крахмала и целлюлозы состоят из особых, но обычных по длине молекул, которые обладают способностью образовывать коллоидные растворы. Автором принципиально другой точки зрения, высказавшим предположение о необычно длинных макромолекулах, был немецкий химик Г. Штаудингер.

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

Типы связей между отдельными элементарными звеньями в макромолекуле такие же, как и у всех органических соединений. При этом характер связи имеет большое значение, определяя физические и химические свойства полимеров. Особые свойства полимеров объясняются большой величиной их макромолекул, цепным строением и гибкостью макромолекул.

Особые физические свойства полимеров и материалов на их основе:

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

Особенности растворов полимеров:

- высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера;
- растворение полимера происходит через стадию набухания.

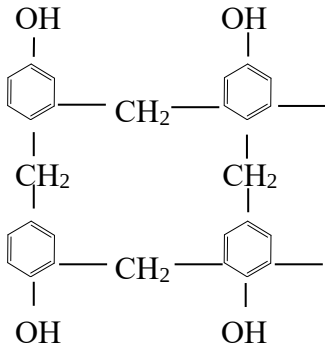
Особые химические свойства: способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (например, вулканизация каучука, дубление кож).

Классификация полимеров

Основные типы классификации ВМС представлены в таблице 1.1

Таблица 1.1 – Классификация ВМС

Вид полимеров	Признаки, относящиеся к данному виду	Примеры
<i>1. По происхождению</i>		
Природные	Используются непосредственно в природном виде	Целлюлоза, канифоль, белки, нуклеиновые кислоты, природный каучук
Искусственные	Получают путем химической переработки природных полимеров	Ацетаты и нитраты целлюлозы, вулканизированный каучук
Синтетические	Получают синтезом из низкомолекулярных природных или синтетических веществ – мономеров	Полиэтилен, поливинилхлорид, каучуки – изопреновый, бутадиеновый

Классификация полимеров по строению основной цепи.		
II. По химическому составу макромолекулы		
Органические	Кроме атомов С и Н могут быть атомы S, N, O, галогенов	Полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды
Элементарорганические	В природе не встречаются. Этот класс материалов полностью создан искусственно. Наряду с атомами С и Н, кроме атомов S, N, O, содержат неорганические атомы (Si, Ti, Al), как в главной, так и в боковых цепях	Кремнийорганические соединения, кварц, полидиметилксилосан, поливинилалкилсилан
Неорганические	Из атомов кремния, алюминия, германия, серы и др. и не содержат органические боковые радикалы.	Основой керамики, стекол, ситаллов, слюдяных, асбестовых, углеродистых и других материалов
III. По химическому составу главной цепи		
Гомоцепные	Состоят из атомов одинаковых элементов	Полипропилен, поливинилацетат, поливинилдихлорид
Гетероцепные	Главная цепь состоит из атомов нескольких элементов	Полиформальдегид, полиэфиры, полиуретаны
IV. По геометрической форме молекул		
Линейные	$\dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots$	Полиэтилен, поливинилхлорид, амилоза, натуральный каучук
Разветвленные	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \qquad \qquad \\ \text{R}_3 \qquad \qquad \text{R}_3 \end{array}$	Амилопектин крахмала, некоторые синтетические полимеры и привитые сополимеры
Сшитые (сетчатые)		Фенол- и мочевиноформальдегидные смолы, резина, макромолекулы каучука, сшитые атомами серы
V. По отношению к нагреванию		
Термопластичные	При нагревании меняют свойства обратимо	Линейные и разветвленные полимеры: полиакрилаты, полистирол, целлюлоза, полиэтилен
Термореактивные	При нагревании меняют свойства необратимо, переходят в термостабильное состояние.	Полимеры с пространственным строением: фенолформальдегидные смолы, полиуретаны, бутилкаучук

VI. По химическому составу структурных звеньев		
Гомополимеры	Одинаковые структурные звенья	Полиэтилен, натуральный каучук
Сополимеры	Разные структурные звенья. Подразделяются на: <i>чередующиеся</i>, или <i>тактические</i> (линейные полимеры с регулярным расположением звеньев) $\dots - A - B - A - B - A - B - \dots$ <i>атактические</i> (линейные полимеры с нерегулярным расположением звеньев) $\dots - A - B - B - A - B - A - A - \dots$ <i>блок-сополимеры</i> (в линейной цепи содержатся блоки, состоящие из довольно большого числа одинаковых звеньев). $- A - A - A - B - B - A - A - A - B - B -$ <i>привитые</i> (имеют разветвленное строение, основная цепь составлена из одних мономеров, а боковые ответвления – из других) $- B - B - B - B - \dots$ $\begin{array}{c} \\ \dots - A - A - A - A - A - A - \dots \\ \\ - B - B - B - B - \end{array}$	Фенолформальдегидные смолы
VII. По полярности		
Неполярные	Не содержат полярных групп или содержат симметрично расположенные полярные группировки	Полиэтилен, тетрафторэтилен
Полярные	Содержат взаимно некомпенсированные полярные связи.	Полиакрилонитрил, поливинилхлорид.

По регулярности строения цепи полимеры бывают:

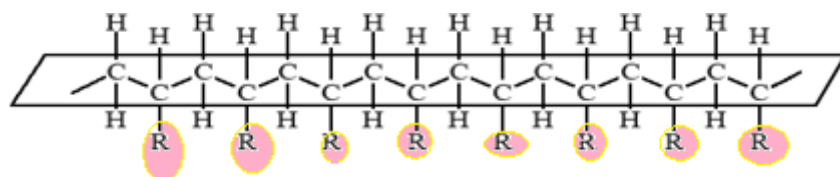
регулярными – присоединение мономерных звеньев по схеме «голова к хвосту» («головой» называется часть звена без заместителя, а «хвостом», соответственно, часть звена с заместителем);

нерегулярными – беспорядочное чередование мономеров различного химического состава.

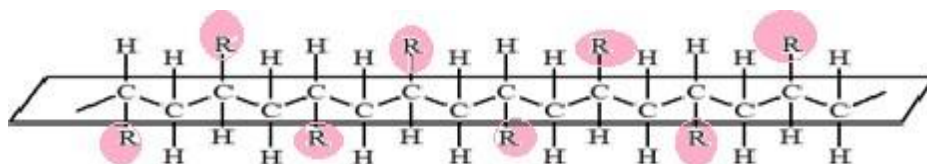
Однако в большинстве случаев присоединение звеньев идет по типу «голова к хвосту» и при таком строении полимерная цепь довольно регулярна. Если регулярность макромолекулярной цепи элементарных звеньев соблюдается не только на плоскости, но и в пространстве, то такие полимеры называются **стереорегулярными** (например, натуральный каучук, гуттаперча, целлюлоза).

Стереорегулярные полимеры делятся на:

изотактические (например, изотактический полипропилен) – заместители (R) расположены по одну сторону плоскости главных связей (то есть все звенья имеют одинаковую пространственную форму)

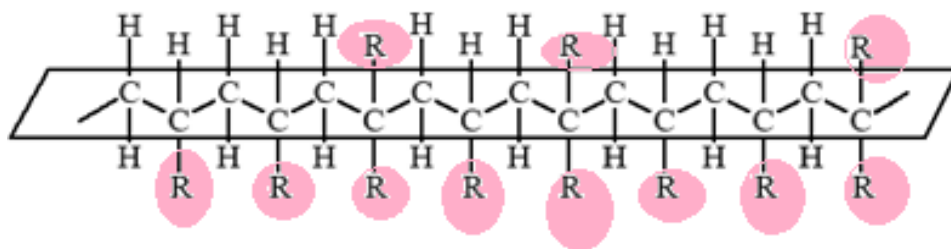


синдиотактические (например, синдиотактический поливинилхлорид) – заместители (R) расположены по обе стороны плоскости главных связей с правильным чередованием направления заместителей (то есть звенья разной пространственной конфигурации регулярно чередуются):



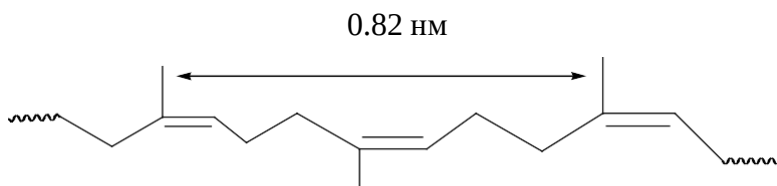
Большинство стереорегулярных полимеров имеют изотактическую структуру и только полипропилен, полибутадиен, полимеры некоторых молярных мономеров (например, винилхлорида), полученные методом радикальной полимеризации, при низких температурах, наряду с изотактической, имеют и синдиотактическую структуру.

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

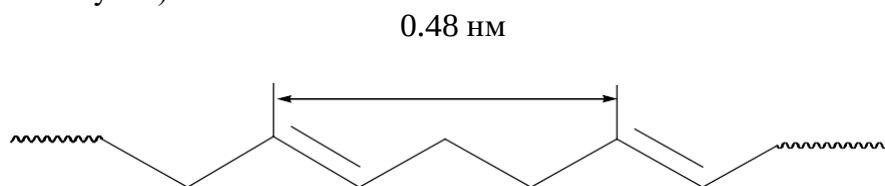


Пространственное (цис-, транс-) расположение также влияет на свойства полимерных материалов.

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



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

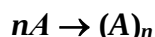


Тема 2. Синтез полимеров. Полимеризация

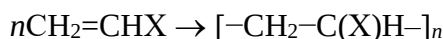
Для синтеза ВМС из мономеров применяются два метода – полимеризация и поликонденсация. Так как эти химические реакции резко отличаются друг от друга, каждая из этих реакций рассматривается отдельно.

Полимеризация – процесс образования полимеров химическим взаимодействием молекул мономеров. Реакция полимеризации характерна для многих органических веществ, в молекулах которых имеются двойные и тройные связи.

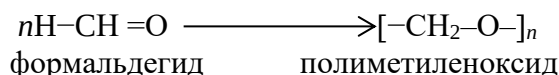
Схема реакции полимеризации в общем виде может быть выражена уравнением:



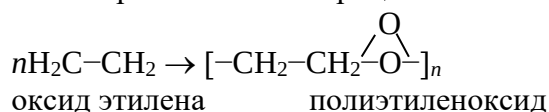
В реакцию полимеризации вступают в основном ненасыщенные мономеры, у которых двойная связь находится между углеродными атомами:



где X = –H; –CH₃; –CH₂=CH₂; –Cl; –C₆H₅; –CN; –COOCH₃ и др. или между углеродным и любым другим атомом:



В первом случае образуются карбоцепные полимеры, во втором – гетероцепные. Возможна полимеризация и неустойчивых предельных соединений циклического строения с гетероатомом в цикле. В этом случае полимеризация происходит за счет размыкания цикла с образованием гетероцепных полимеров:



Как и любая химическая реакция, полимеризация начинается с разрыва одних химических связей и возникновения других. Такой разрыв, как известно, может происходить или по гетеролитическому, или по гомолитическому механизму. В первом случае образуются ионы, а во втором – свободные радикалы. Полимеризация, протекающая с образованием ионов, называется *ионной полимеризацией*, а идущая с участием свободных радикалов – *радикальной*. Таким образом, радикальная и ионная полимеризация различаются природой *активного центра (частицы)*, начинающего и ведущего макромолекулярную цепь.

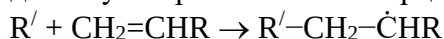
Радикальная и ионная полимеризация протекают по *цепному* механизму. Отличительная особенность цепных реакций заключается в том, что энергия, выделяющаяся на отдельных стадиях, не рассеивается в реакционной среде, а расходуется на осуществление следующих стадий.

1. Радикальная полимеризация

Активным центром такой полимеризации является свободный радикал. Как и всякий цепной процесс, радикальная полимеризация протекает через три основные стадии.

1. Инициирование (образование активного центра).

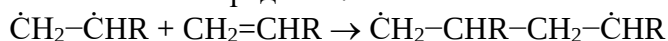
На этой стадии происходит образование свободного радикала ($R\cdot$), который легко взаимодействует с различными непредельными соединениями (мономерами):



В зависимости от условий образования свободных радикалов, начинающих реакцию, различают несколько видов полимеризации: термическую, фотохимическую, радиационную и иницированную.

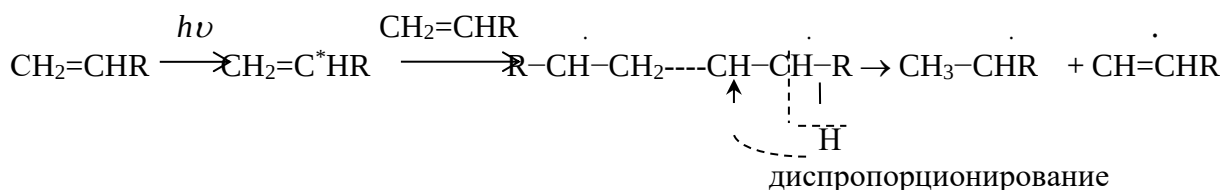
При *термической полимеризации* свободные радикалы образуются из мономеров под действием высоких температур (700–1000 °C). Происходящий при этом разрыв двойной связи в молекуле приводит к появлению бирадикала:

$CH_2=CHR \rightarrow \dot{C}H_2-\dot{C}HR$ который, взаимодействуя с молекулой мономера, образует более сложный бирадикал:



Он, в свою очередь, в последующем превращается в монорадикал. Следует, однако, отметить, что термическая полимеризация не имеет пока широкого применения, так как ее скорость сравнительно невелика.

Фотохимическая полимеризация иницируется при возбуждении молекул мономера излучением света ($\lambda < 400$ нм). Возбужденная таким образом молекула взаимодействует со второй молекулой мономера с образованием бирадикала, который затем диспропорционируется на два монорадикала:

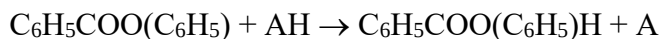
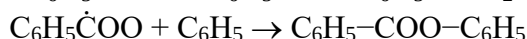
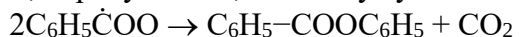


Так как образование активных центров при фотополимеризации протекает в результате прямого поглощения квантов энергии, процесс может проводиться при температурах, при которых полимеризация, иницируемая другими методами, не протекает. При фотохимическом иницировании полимеризация продолжается иногда после прекращения светового облучения («темновой» период) за счет активных центров, возникших при облучении.

Радиационная полимеризация протекает при действии на мономеры α -, β -, γ - и R -излучения. Образующиеся при этом свободные радикалы иницируют затем реакцию полимеризации.

Наиболее распространенным и часто применяемым на практике методом полимеризации является *иницированная полимеризация*. Она активизируется соединениями, которые легко распадаются на свободные радикалы в условиях полимеризации (химическое иницирование). Они содержат в своих молекулах неустойчивые химические связи (O–O, N–N, S–S, O–N и др.), которые разрываются при гораздо меньшей энергии, чем это требуется для образования свободного радикала из молекулы мономера (при ее активации). Такие соединения называют *инициаторами* полимеризации. Зачастую в качестве инициаторов могут быть органические пероксиды и гидропероксиды, некоторые азо- и диазосоединения и другие вещества.

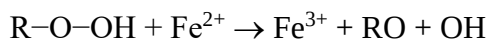
Так, при распаде пероксида бензоила образуются бензоатные и фенильные радикалы. Оба радикала могут соединяться с молекулами мономера, инициируя полимеризацию. Но, наряду с этим, они могут участвовать и в побочных реакциях. Например:



АН – присутствующие в реакционной смеси водородсодержащие вещества, в том числе и мономер.

Скорость распада инициатора на свободные радикалы можно увеличить не только повышением температуры, но и добавкой в реакционную среду специальных восстановителей – *промоторов* и *активаторов*.

Промоторы возбуждают химическую реакцию, действуя только в начале процесса, а активаторы поддерживают активность катализатора (инициатора) в течение всего процесса. Эти вещества способствуют образованию свободных радикалов из инициаторов при более низких температурах (окислительно-восстановительное инициирование). Роль таких добавок могут выполнять соли Fe^{2+} и других металлов, а также пирогаллол, третичные амины, аскорбиновая кислота и другие:



Количество вводимого инициатора обычно невелико (0,1–1 %). Общая скорость радикальной полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из величины концентрации инициатора:

$$U = k [I], \text{ где } [I] \text{ – концентрация инициатора.}$$

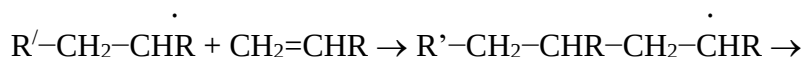
В тоже время средняя степень полимеризации P обратно пропорциональна корню квадратному из этой величины:

$$P = K \sqrt{\frac{1}{[I]}}.$$

Таким образом, при увеличении концентрации инициатора ускоряется процесс радикальной (инициированной) полимеризации с одновременным снижением средней степени полимеризации (а значит, и молекулярной массы полимера).

2. Рост цепи

Процесс роста цепи заключается в многократном присоединении молекул мономера к усложняющемуся каждый раз промежуточному радикалу с сохранением свободного электрона в концевом звене растущей макромолекулы. Другими словами, растущая макромолекулярная цепь должна оставаться в период ее роста *свободным макрорадикалом*:

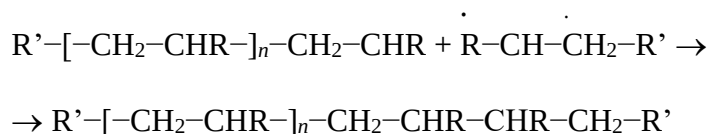


В результате таких последовательных реакций присоединения, двойная связь мономера превращается в простую, что сопровождается выделением энергии за счет разности энергии δ - и π -связей.

3. Обрыв цепи

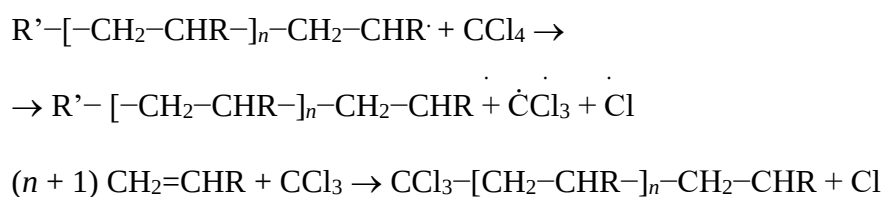
Конец роста цепи связан с исчезновением свободного электрона у последнего звена макромолекулы. Чаще всего это происходит в результате соединения между собой

двух радикалов (*реакция рекомбинации*), что приводит к возникновению цепи, которая не способна к дальнейшему росту:



Обрыв цепи может протекать и за счет процесса диспропорционирования.

Свободные радикалы (монорадикалы), являясь исключительно реакционноспособными частицами, взаимодействуют не только с мономерами, но и с растворителем, различными примесями и с образовавшимися макромолекулами. При этом неподеленный электрон (активный центр) может перейти на любую другую молекулу, например молекулу растворителя, которая, превращаясь в радикал, дает начало новой макромолекуле:



Такие реакции называют реакциями передачи цепи или *теломеризации*. В данном случае передача цепи происходит через растворитель – тетрахлорид углерода. Вероятность такой передачи увеличивается с повышением температуры полимеризации. При этом скорость реакции полимеризации не уменьшается, но, так как реакционная цепь распадается на несколько молекулярных цепей, степень полимеризации образующегося полимера заметно понижается. Изменяя таким образом соотношение количества мономера и растворителя, можно получать полимеры с различной молекулярной массой. Вещества, через которые осуществляется передача цепи и регулируется средняя молекулярная масса полимера, называют *регуляторами*. В качестве регуляторов применяют тетрахлорид углерода, тиолы, тиогликолевую кислоту и др.

Реакции обрыва и передачи цепи часто используют в практических целях для стабилизации мономеров при их хранении. Это необходимо для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров и для управления процессом полимеризации в целом. Для этого часто при взаимодействии со свободными радикалами образуют малоактивные частицы, не способные в дальнейшем инициировать процесс полимеризации. Если следует только уменьшить скорость полимеризации, а не остановить процесс окончательно, применяют специальные вещества – *замедлители*. Характер действия ингибиторов и замедлителей практически одинаков, а различие между ними скорее количественное, чем качественное.

Методом радикальной полимеризации получены такие известные полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, бутадиенстирольные каучуки, полиметилметакрилат и др. По активности при радикальной полимеризации мономеры можно расположить в ряд: бутадиен > стирол > метилметакрилат > винилхлорид.

2. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация, как и радикальная это цепной процесс, где растущая макромолекула в отличие от радикальной представляет собой (в процессе роста) не свободный радикал, а ион – катион или анион. В зависимости от этого различают *катионную* (карбониевую) и *анионную* (карбанионную) полимеризации.

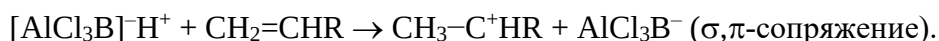
2.1 Катионная полимеризация

Этот тип полимеризации протекает через образование катионов. В этом случае используют катализаторы, обладающие электроноакцепторными свойствами. Присоединяя молекулу мономера, они образуют катион – *ион карбония*. Катализаторами катионной полимеризации могут быть протонные кислоты HClO_4 , H_2SO_4 , HCl и катализаторы Фриделя – Крафтса (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , SiCl_4 и др.). Катионную полимеризацию можно ускорить с помощью добавок – *сокатализаторов (HB)*: вода, кислоты и другие вещества, являющиеся донорами протонов. Сокатализаторы существенно влияют на активность катализаторов, которые способны взаимодействовать с ними.

По катионному механизму получают, например, производные этилена с электронодонорными заместителями, карбонильные гетероциклические соединения, а также нитрилы (изобутилен, триоксан, тетрагидрофуран). Катионная полимеризация протекает через три основные стадии.

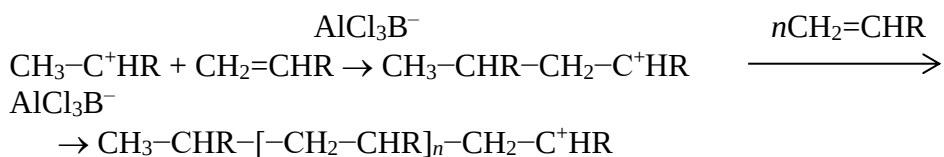
1. *Инициирование*. На этой стадии происходит взаимодействие катализатора (AlCl_3) и сокатализатора (HB) с образованием комплексного соединения, которое проявляет свойства сильной кислоты:

$\text{AlCl}_3 + \text{HB} \rightarrow [\text{AlCl}_3\text{B}]^-\text{H}^+$ эта кислота, отдавая протон молекуле мономера, превращает его в карбониевый ион, уравновешенный комплексным противоионом (ионная пара):

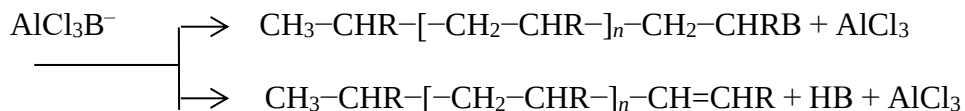


Большое значение имеет характер заместителя в мономере. Электронодонорные заместители создают избыток электронной плотности на противоположном конце молекулы мономера и этим способствуют присоединению протона (или положительно заряженного иона). Таким образом, в катионной полимеризации особую активность могут проявлять такие мономеры, как пропилен, бутилен, изобутилен, диены.

2. *Рост цепи*. В процессе роста цепи поляризованные молекулы мономера присоединяются к растущему иону, встраиваясь между макрокарбокатионом (со стороны его заряженной части) и противоионом (AlCl_3B^-):



3. *Обрыв цепи*. Рост цепи прекращается в результате отщепления (регенерации) от растущего иона комплексной кислоты или катализатора:



В результате обрыва цепи катализатор снова выделяется в свободном виде.

Суммарная скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора, а средняя степень полимеризации от концентрации катализатора не зависит, но прямо пропорциональна концентрации мономера:

$$V = k[\text{K}], P = k[\text{M}],$$

где $[\text{K}]$ – концентрация катализатора,

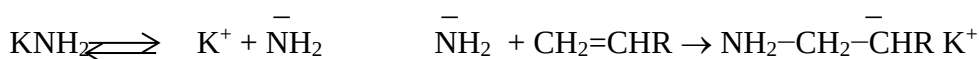
$[\text{M}]$ – концентрация мономера.

2.2 Анионная полимеризация

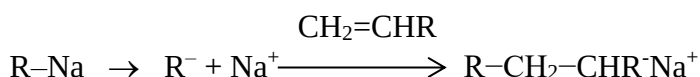
Эта полимеризация протекает через стадию образования карбаниона. Катализаторами здесь служат электронодонорные вещества – основания, щелочные металлы, металлоорганические соединения (бутилатрий, трифенилметилнатрий, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и его комплексы и др.), гидриды металлов (LiH , NaNH_2), амид калия KNH_2 . К анионной полимеризации более склонны акрилаты ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$), стирол, диены. В качестве активного центра у них выступает карбанион.

Приведем механизм анионной полимеризации в присутствии катализатора (KNH_2) в среде жидкого аммиака при низких температурах.

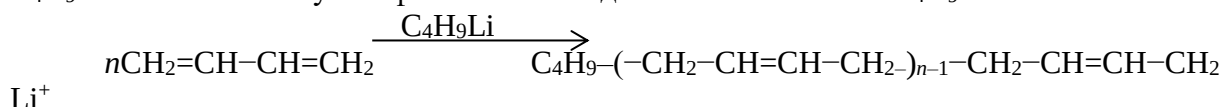
1. Инициирование:



В присутствии *металлоорганических соединений* ($\text{R}-\text{Na}$) образование активного центра происходит внедрением мономера по поляризованной связи металл – углерод:

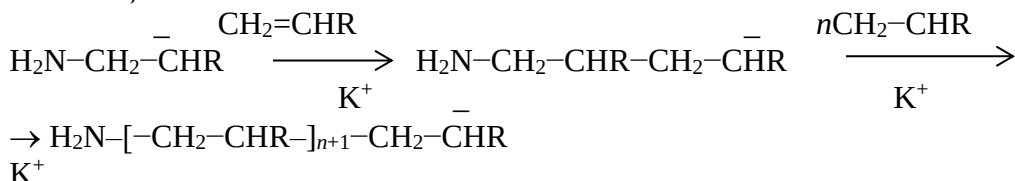


Например, анионная полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии катализатора $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ начинается с нуклеофильной атаки диена алкиланионом C_4H_9^- :



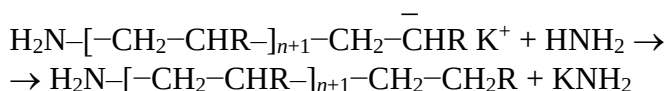
Электроноакцепторные заместители (R) в молекуле мономера способствуют присоединению аниона. Оттягивая электронную плотность, они создают дефицит электронов на конце молекулы, к которому присоединяется отрицательно заряженная группа (NH_2^- , R^-). В реакции анионной полимеризации могут активно участвовать метилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил и другие.

2. Рост цепи:



В процессе этой реакции, как и при катионной полимеризации, мономер занимает место между макрокарбокатионом и противоионом.

3. *Обрыв цепи.* Реакция передачи цепи на растворитель или мономер может вызвать прекращение роста макромолекулярной цепи:



Установлено, что скорость анионной полимеризации пропорциональна квадрату концентрации мономера и корню квадратному из концентрации катализатора:

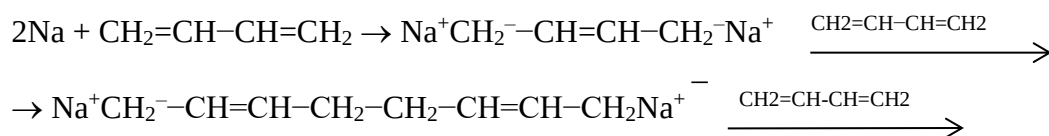
$$V = k [\text{M}]^2 \sqrt{[\text{K}]},$$

где $[\text{M}]$ – концентрация мономера;

$[\text{K}]$ – концентрация катализатора.

Активность карбаниона значительно снижается с увеличением стерического влияния (например, напряжения) в отдельных участках макромолекулы.

В качестве катализатора анионной полимеризации часто выступают щелочные металлы. Они способствуют окислительно-восстановительным реакциям, протекающим между этими металлами и мономерами. Образующиеся металлоорганические соединения катализируют дальнейший рост макромолекулярной цепи:

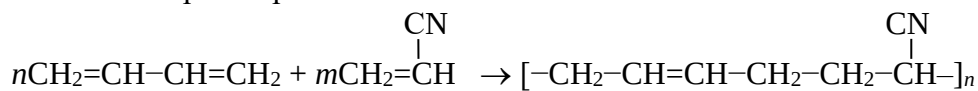


Полимеризация в этом случае протекает на поверхности металла (натрия). Мономер (бутадиен), адсорбируясь на металле, поляризуется и реагирует с карбанионом. Однако образующийся натрийбутадиеновый и натрийизопреновый каучук нестереорегулярен.

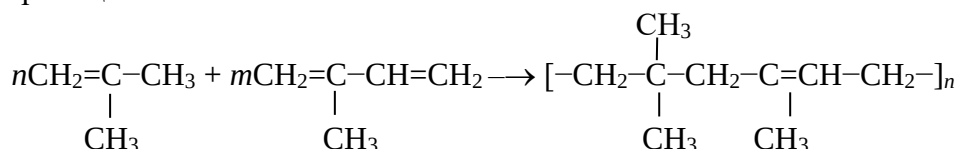
Сейчас методом анионной полимеризации осуществляется промышленное производство полиамидов, полимеров формальдегида, этиленоксида, силоксанов, каучуков.

Сополимеризация

Сополимеризация – процесс образования сополимеров совместной полимеризацией двух или нескольких различных по природе мономеров. Этим методом получают высокомолекулярные соединения с широким диапазоном физических и химических свойств. Например, в результате сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом образуется бутадиеннитрильный каучук (СКН), обладающий высокой стойкостью к маслам и бензинам. Из него изготавливают уплотнительные прокладки для деталей, соприкасающихся с маслами и растворителями:



Сополимеризацией изобутилена с изопреном получают бутилкаучук с высокой газонепроницаемостью:

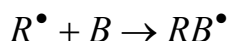
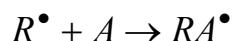


При сополимеризации мономеры могут вести себя несколько иначе, чем при их отдельной полимеризации. В этом случае проявляется взаимное влияние различных мономеров, в результате чего реакционная способность одного из них сильно зависит от природы второго. Процесс сополимеризации еще более усложняется, если в реакции участвует несколько мономеров.

Каждый мономер придает сополимеру, в состав которого он входит, свои свойства, при этом свойства сополимера не являются простой суммой свойств отдельных гомополимеров. Так, содержание небольшого количества стирола в цепях поливинилацетата повышает температуру стеклования последнего, устраняет свойство хладотекучести и увеличивает его поверхностную твердость.

Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем закономерности гомополимеризации. Если при гомополимеризации имеется один тип растущего радикала и один мономер, то при бинарной сополимеризации, в которой участвует всего два мономера, существует по крайней мере четыре типа растущих радикалов. Действительно, если два мономера *A* и *B* взаимодействуют со свободными радикалами *R*^{*}, возникшими

при распаде инициатора, образуются первичные радикалы, один из которых имеет концевое звено A , а второй – B :

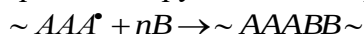


Каждый первичный радикал может реагировать как с мономером A , так и с мономером B .

Реакции сополимеризации могут протекать как по радикальному, так и по ионному механизму. При *ионной сополимеризации* значительное влияние на процесс оказывает природа катализатора и растворителя. Поэтому сополимеры, получаемые из одних и тех же сомономеров при одинаковом исходном соотношении в присутствии разных катализаторов, имеют разный химический состав. Так, сополимер стирола и акрилонитрила, синтезированный в присутствии пероксидов, содержит 58% стирольных звеньев. Вместе с тем, при анионной сополимеризации на катализаторе C_6H_5MgBr содержание в макромолекулах звеньев стирола составляет 1%, а при катионной полимеризации в присутствии $SnCl_4$ – 99%.

В практическом отношении интересны *блок- и привитые сополимеры*. В макромолекулах этих сополимеров существуют участки большой протяженности из звеньев обоих сомономеров.

Блок-сополимеры получают разными методами. Во-первых, при анионной полимеризации одного мономера возникающие «живые» цепи, то есть макромолекулы, могут инициировать полимеризацию другого мономера:

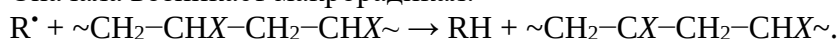


Во-вторых, при интенсивном механическом воздействии на разные полимеры происходит деструкция цепей и образование макрорадикалов. Макрорадикалы, взаимодействуя между собой, формируют блоксополимеры.

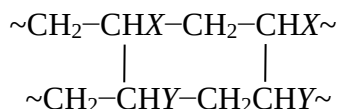
Блоксополимеры могут образовываться также из олигомеров за счет взаимодействия концевых групп.

Привитые сополимеры получают, как правило, взаимодействием мономера с полимером и реже взаимодействием двух разных полимеров между собой. Так как в этих процессах используются реакции передачи цепи с превращением полимерных молекул в макрорадикалы, в состав макромолекул часто вводят атомы или группы с повышенной подвижностью (например, бром), что ускоряет реакцию передачи цепи. Так, если в реакционной среде находится полимер на основе мономера $CH_2=CHX$, мономер $CH_2=CHY$ и инициатор, процесс образования привитого сополимера протекает так:

Сначала возникает макрорадикал:



Затем этот макрорадикал инициирует полимеризацию мономера с образованием боковых ветвей:



Получение блок- и привитых сополимеров почти всегда сопровождается образованием гомополимеров из присутствующих в зоне реакции мономеров.

Способы полимеризации

Способы проведения процессов полимеризации очень разнообразны. В промышленности применяют следующие способы полимеризации: блочный, в растворителе, эмульсионный, суспензионный, ступенчатая, в твердой и газовой фазе.

1) Полимеризации в блоке подвергаются жидкие мономеры в присутствии растворенных в них инициаторов (могут быть органические примеси). Такую полимеризацию можно осуществлять по периодическому и непрерывному способу. В первом случае

полимер образуется в формах, помещаемых в обогреваемые камеры. В зависимости от используемой формы готовое изделие может иметь вид пластины, трубы и т.д. Непрерывная полимеризация проводится в полимеризационных башнях. Мономер, проходя через башню, попадает в зоны с различной температурой, повышающейся в направлении продвижения полимера. В последнюю зону поступает готовый полимер, где он расплавляется и выдавливается в виде жгутов, которые нарезаются на гранулы (так получают, например, прозрачное органическое стекло из стирола и метилметакрилата).

2) Полимеризация в растворе осуществляется в среде, растворяющей либо мономер и полимер, либо только мономер. В первом случае продукт реакции – раствор полимера в растворителе. Этот продукт используют в виде лака или отделяют полимер от растворителя. Отделяют полимер отгонкой растворителя либо осаждением полимера, добавляя осадитель (например, воду). Во втором случае полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием. В растворе проводят главным образом ионную полимеризацию.

3) Эмульсионная (латексная) полимеризация протекает с большими скоростями и позволяет получать полимеры с высокомолекулярной массой в виде порошка или водных эмульсий. При эмульсионной полимеризации мономер находится в диспергированном состоянии в водной среде, содержащей эмульгатор. Продукт полимеризации – водная дисперсия полимера – латекс. Выделяют полимер из латекса добавлением электролита для разрушения поверхностной пленки эмульгатора. Проводят полимеризацию винилхлорида, бутадиена, хлоропрена, винилацетата, акрилатов и метакрилатов.

4) Суспензионную полимеризацию проводят в жидкости, не растворяющей мономер, обычно в воде. Размер капель мономера в водной фазе в сотни раз больше (от 1 мкм до 1 мм), чем при эмульсионной полимеризации. Также добавляются эмульгаторы, образующие с каплями мономера дисперсию. Инициаторы – органические пероксиды, растворимые в мономере (не в воде). Получаемые частицы имеют форму бисера или гранул. Полимер легко отделяется от водной фазы в центрифуге без специальной коагуляции. Стабилизаторы суспензии легко отмываются с поверхности гранул, полимер содержит мало примесей. Используют для получения полистирольных гранул (из которых получают пенополистирол), полистирол дивинилбензольных гранул (для изготовления ионообменных смол) и гранул поливинилацетата (используемых в дальнейшем для превращения в поливиниловый спирт).

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

Особенности ступенчатой полимеризации: образующиеся промежуточные продукты устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции; в данных процессах не участвуют активные центры; реакционная способность промежуточных соединений и исходного мономера одинакова; каждая стадия роста полимерной цепи протекает с высокой энергией активации; ступенчатая полимеризация – обратимый процесс. Примеры ступенчатой полимеризации: полимеризация стирола, синтез полиуретана, полимеризация этиленоксида в присутствии оснований, полимеризации формальдегида в присутствии следов воды.

6) Полимеризация в газовой фазе используется для получения ограниченного числа полимеров. Мономер – газ. Важным преимуществом газофазного способа является отсутствие растворителя и необходимости выделения готового полимера из раствора. Промышленное значение в настоящее время имеет лишь газофазная полимеризация этилена, протекающая в присутствии небольшого количества кислорода, играющего роль инициатора, при высоком давлении – до 2000 атм.

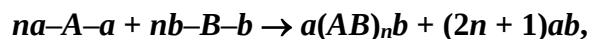
7) Полимеризация в твердой фазе. Ее природа пока не установлена (ионный или радикальный характер). Особенность этой полимеризации в том, что она протекает при температурах ниже температуры плавления полимеров. Отсутствие жидкой фазы ограничивает возможность инициирования процесса, в частности возможность тепловой активации. Поэтому наиболее употребительными методами инициирования в твердой фазе являются радиационно-химические и фотохимические.

Тема 3. Синтез полимеров. Поликонденсация

Поликонденсация – процесс образования полимеров химическим взаимодействием молекул мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ (воды, хлороводорода, аммиака, спирта и др.).

В процессе поликонденсации происходит взаимодействие функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и галогены, др.), содержащихся в молекулах мономеров. Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны быть не менее чем бифункциональны.

В общем виде реакцию поликонденсации можно выразить схемой:



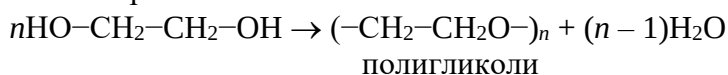
где A и B – радикалы, входящие в состав молекул, реагирующих низкомолекулярных веществ (мономеров);

a и b – функциональные группы, участвующие в реакции;

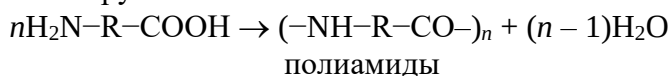
ab – низкомолекулярные соединения, образующиеся в виде побочного продукта при реакции.

По характеру функциональных групп, взаимодействующих между собой при поликонденсации, молекулы делят на:

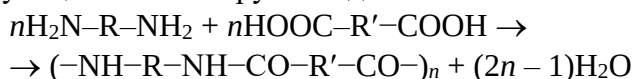
1. Мономеры с *взаимодействующими однородными* функциональными группами. Реакция поликонденсации может осуществляться между молекулами одного и того же мономера:



2. Мономеры, содержащие в молекуле *взаимодействующие разнородные* функциональные группы:

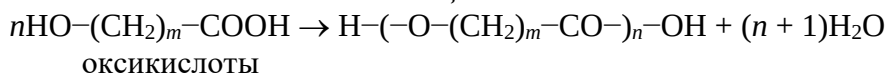


3. Мономеры с *невзаимодействующими однородными* функциональными группами. Реакция поликонденсации протекает лишь при взаимодействии мономеров, имеющих функциональные группы одного типа:

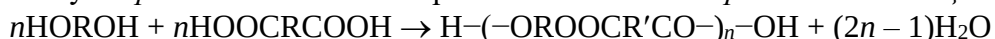


4. Мономеры с *невзаимодействующими разнородными* функциональными группами, например $\text{H}_2\text{N--R--OH}$ (аминоспирт). Такие мономеры для синтеза полимеров применяются редко.

Если в поликонденсации участвуют *однотипные* молекулы мономеров, то такой процесс называется *гомополиконденсацией*:

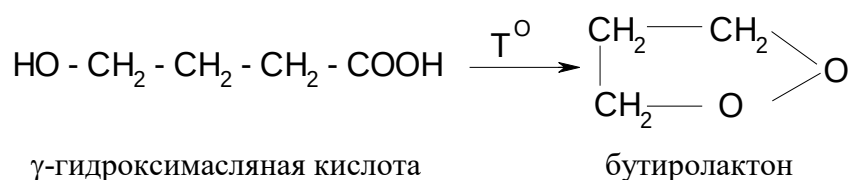


В случае *разнотипных* мономеров имеет место *гетерополиконденсация*:

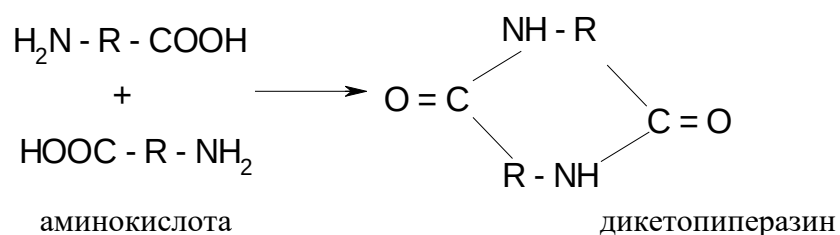


Структура макромолекулярной цепи полимеров определяется функциональностью мономеров. В случае бифункциональных мономеров при поликонденсации образуются линейные полимеры (*линейная поликонденсация*). Если в поликонденсацию вступают мономеры с функциональностью равной трем, четырем и более, то образуются разветвленные или пространственные полимеры (*пространственная поликонденсация*). Чем больше функциональных групп содержит мономер, тем больше образующийся полимер похож на жесткую пространственную сетку с высокой степенью поперечного сшивания. Примером такой структуры может служить полимер, полученный из глицерина и фталевой кислоты.

Для процесса поликонденсации имеет значение не только природа и число функциональных групп в молекуле мономера, но и расстояние между ними. Действительно, при взаимодействии функциональных групп, отделенных друг от друга тремя или четырьмя атомами углерода, может образоваться (на первой стадии) вместо линейной макромолекулы циклическое соединение (пяти- или шестичленный цикл), устойчивое согласно теории напряжения Байера. Например, из γ -гидроксимасляной кислоты в результате внутримолекулярной конденсации вместо полимера образуется циклический бутиролактон:



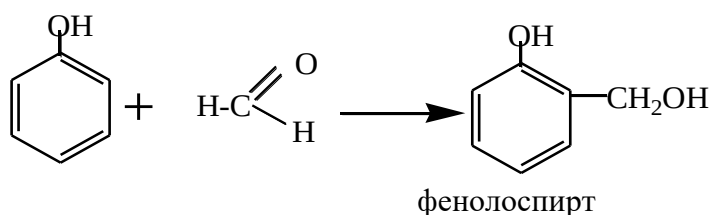
Циклическая структура может возникнуть и в результате межмолекулярной конденсации:



Циклизация затрудняется с увеличением расстояния между функциональными группами, в результате чего образуются малоустойчивые циклы. Таким образом, способность бифункциональных мономеров к циклизации зависит от напряженности образующегося цикла, что, в свою очередь, определяется расстоянием между функциональными группами.

Поликонденсация также протекает через три основные стадии.

1. *Образование активных центров (функциональных групп)*. Как правило, при поликонденсации исходные мономеры уже содержат активные функциональные группы. Но бывает, что эти группы создаются непосредственно в процессе поликонденсации. Например, при синтезе фенолформальдегидных полимеров активные центры (метильные группы) образуются при взаимодействии фенола с формальдегидом:



Эти группы затем вступают в реакцию поликонденсации между собой.

2. *Рост цепи.* В процессе роста цепи происходит выделение низкомолекулярных веществ. Это приводит к тому, что *состав элементарных звеньев полимера не соответствует составу исходного мономера*. В этом заключается одно из основных отличий реакции поликонденсации от реакции полимеризации.

Особенностью стадии роста цепи при поликонденсации является то, что ее можно представить как сумму однотипных реакций, происходящих между молекулами мономера, димера, тримера и т. д.

3. *Прекращение роста и обрыв цепи.* Вторая характерная особенность реакции поликонденсации – ее *обратимый характер*. При достижении состояния равновесия скорость образования полимера на каждой стадии взаимодействия мономеров равна скорости его разрушения (деструкции). Для получения полимеров с большой молекулярной массой необходимо нарушать это равновесие, удаляя выделяющийся в процессе поликонденсации низкомолекулярный продукт. Для этого или повышают температуру среды, или понижают давление. Первое необходимо для понижения вязкости реакционной среды, которая возрастает по мере течения реакции поликонденсации, а к снижению давления в реакторе прибегают, чтобы высокая температура не разрушала полимер. Таким образом, молекулярная масса полимера и скорость поликонденсации зависит от положения равновесия. Оно, в свою очередь, определяется концентрацией мономера, температурой, катализатором и т.д.

Повышение концентрации мономера ускоряет достижение равновесия и, следовательно, ускоряет поликонденсацию и получение полимера с максимальной молекулярной массой.

Повышение температуры реакции также ускоряет поликонденсацию. Что касается достижения равновесия, то это зависит от теплового эффекта реакции. Если реакция эндотермическая, то с повышением температуры молекулярная масса уменьшается. Так как тепловые эффекты реакций поликонденсации обычно невелики, то и температура реакции мало влияет на молекулярную массу полимера.

Катализаторы повышают скорость реакции и ускоряют достижение равновесия в системе. Если реакция доводится до равновесия, то катализаторы на молекулярную массу полимера не влияют.

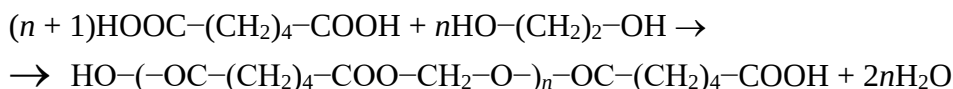
Процесс поликонденсации может прекратиться по многим причинам: вследствие установившегося равновесия в системе, изменения структуры и нарушения эквивалентности функциональных групп, увеличения вязкости реакционной среды и связанного с этим уменьшения подвижности макромолекул. Продукты поликонденсации представляют собой сложную смесь. В ее состав могут входить фракции полимергомологов, низкомолекулярные соединения, некоторое количество не вступивших в поликонденсацию мономеров и даже побочных продуктов.

Сополиконденсация и блок-сополиконденсация

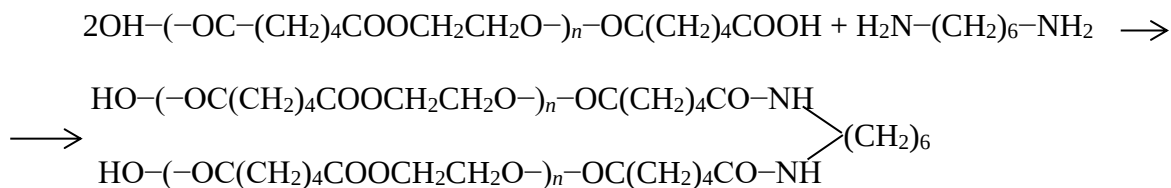
Для получения полимеров с разнообразными и полезными свойствами в реакцию поликонденсации вводят несколько различных по природе мономеров. Такая реакция поликонденсации называется *сополиконденсацией* или *совместной поликонденсацией*.

В результате образуются полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев, представляющих собой остатки всех мономеров, взятых для проведения поликонденсации. В состав макромолекул эти остатки входят обычно в случайном сочетании, без определенного порядка. Для получения полимеров с регулярным расположением таких звеньев поступают следующим образом. Вначале из двух мономеров синтезируют сравнительно низкомолекулярные гомополимеры – *блоки*. Затем их соединяют между собой звеньями третьего мономера. Такой процесс называется *блок-сополиконденсацией*.

Например, реакцию совместной поликонденсации диаминов с полиэфирами начинают с предварительной поликонденсации. При этом необходим некоторый избыток адипиновой кислоты. В результате образуются сравнительно низкомолекулярные блоки, имеющие на обоих концах макромолекулы карбоксильные группы:



Добавляя затем гексаметилендиамин, «сшивают» эти блоки и получают блок-сополимер – полиэфирамид:



Способы поликонденсации

Поликонденсация проводится несколькими способами: в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз, в твердой и газообразной фазах.

Поликонденсация в *расплаве* проводится тогда, когда исходные мономеры и полимер устойчивы к высоким температурам, при которых обычно проходит реакция (200–280 °C). По окончании поликонденсации выдавливают полимер в виде блока (ленты, полосы, прутка) и после охлаждения его измельчают. Преимущество способа – отсутствие растворителя, который замедляет реакцию и требует своего удаления после реакции и регенерации.

В *растворе* поликонденсацию можно проводить при более низких температурах, что является преимуществом этого способа.

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

Поликонденсация *на границе раздела фаз* заключается в том, что на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (например, бензина и воды) поликонденсация протекает мгновенно с образованием пленки полимера. По мере удаления полимера граница раздела фаз освобождается и поликонденсация продолжается.

Поликонденсация в *твердой фазе* изучена недостаточно. Она протекает с большой скоростью при температурах, близких к температурам плавления мономеров.

Поликонденсация в *газообразной фазе* осваивается в производственных условиях для получения мочевино-формальдегидных смол, при котором один из компонентов реакции – формальдегид находится в газообразном состоянии.

Кинетика, катализ, молекулярно-массовое распределение

В большинстве случаев при поликонденсации в гомогенных условиях получение полимера высокой молекулярной массы возможно лишь при очень высокой (близкой к количественной) степени завершенности реакции (глубине превращения). Поэтому особенно важно изучение кинетики поликонденсации, имеющей специфику при протекании в гомо- или гетерогенных условиях.

Кинетика поликонденсации, включающей бесконечное число актов роста цепи, как правило, с трудом поддается количественному анализу. Для его упрощения вводят

следующие допущения (допущения Флори) реакционная способность обеих однотипных функциональных групп бифункционального мономера одинаковы;

1) реакционная способность одной функциональной группы бифункционального мономера не зависит от того, прореагировала или нет другая группа;

2) реакционная способность функциональной группы не зависит от размера молекулы, с которой она связана. При этом описание кинетики поликонденсации становится таким же, как кинетики аналогичных реакций низкомолекулярных соединений.

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

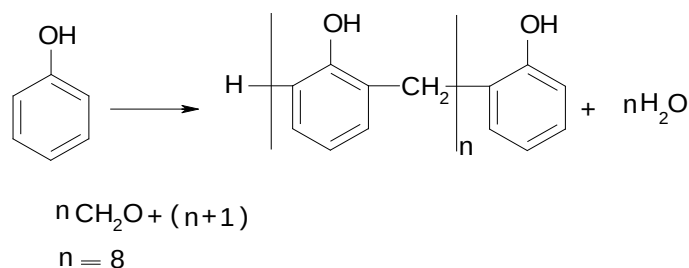
Кинетику поликонденсации и описывают обычно до степени завершенности реакции 0.90–0.95, то есть, когда высокомолекулярный полимер в реакционной системе практически еще отсутствует. Кинетическое исследование реакций поликонденсации, в которых допущения Флори не выполняются, а также заключительных стадий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

Чаще всего из полимеров поликонденсационного типа выделяют следующие: *формальдегидные (феноло-, мочевино-, меламинаформальдегидные), сложноэфирные, амидные, эпоксидные.*

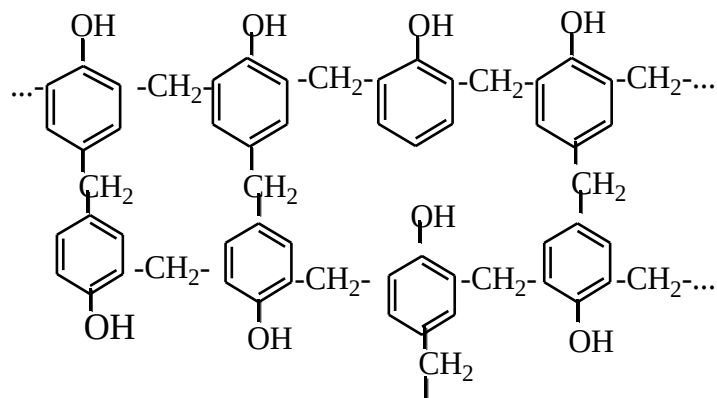
1. Формальдегидные

Феноло-формальдегидные:

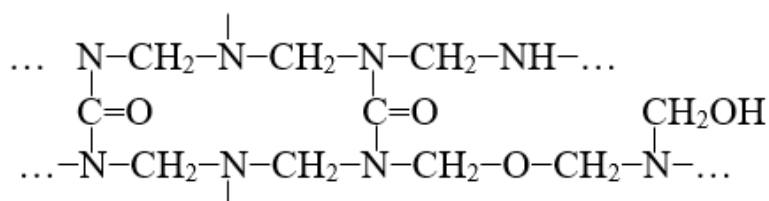
а) *новолачные смолы*: (получают при небольшом избытке фенола с катализатором HCl и другими кислотами):



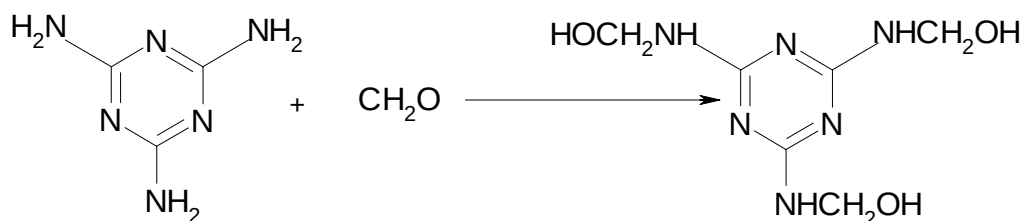
б) *резольные смолы*: (катализатор – основания; при небольшом избытке CH_2O)
 I стадия – образование *фенолоспиртов* (и др.); II стадия – образование *резолы*; III стадии – резолы переходят в *резиты* (продукт с пространственной структурой):



Мочевино-формальдегидные получают путем конденсации мочевины с формальдегидом. На первой стадии образуются промежуточные продукты (метилольные производные), между которыми и мочевиной протекает последующая конденсация, с образованием продукта с пространственной структурой (упрощенно):

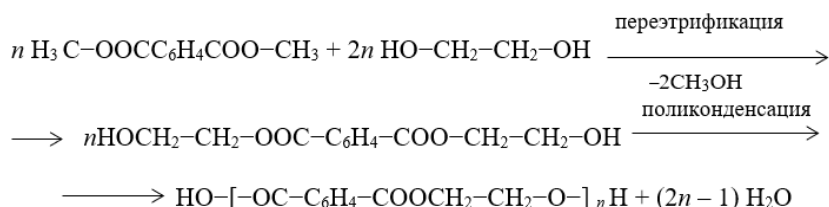


Меламино-формальдегидные получают при взаимодействии меламин с избытком формальдегида на первой стадии образуется триметилолмеламин, который в слабодкислой среде подвергается самоконденсации:



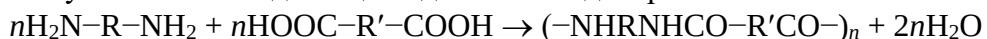
2. Сложноэфирные

Полиэтилентерефталат (лавсан, терилен, дакрон) получают по схеме:

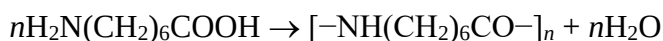


3. Полиамидные

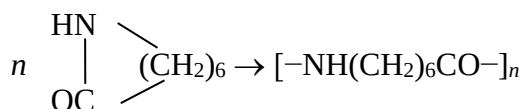
Получают поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами.



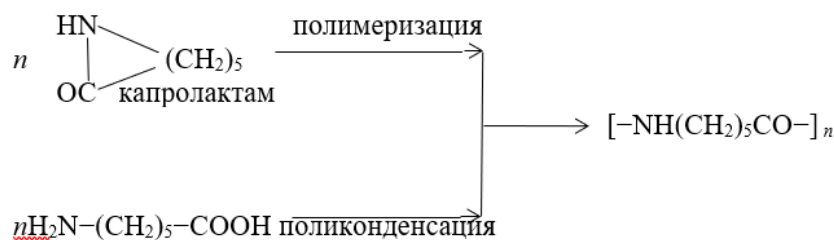
Энант (полиамид-7) получают поликонденсацией ω -аминоэнантовой кислоты при $\sim 260^\circ\text{C}$:



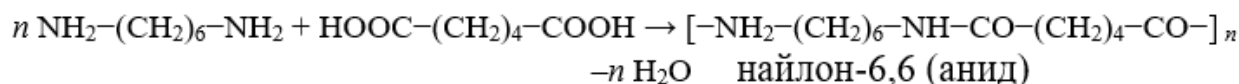
или гидролитической полимеризацией энантолактама:



Капрон (полиамид-6, найлон-6) получают полимеризацией капролактама или поликонденсацией ω -аминокапроновой кислоты:



Найлон-6,6 (анид, полиамид-6,6). Получают поликонденсацией адипиновой кислоты с гексаметилендиамином:

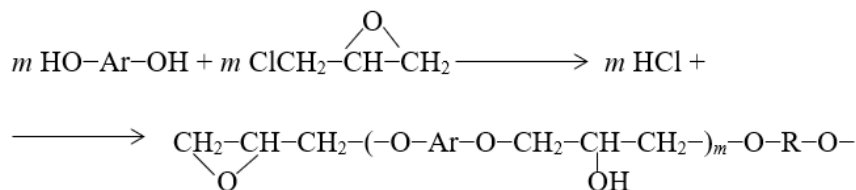


4. Эпоксидные

Представлены в виде простых полимерных эфиров, получаемых конденсацией двухатомных фенолов с эпихлоргидрином. В качестве исходных двухатомных фенолов обычно используются гидрохинон и дифенилолпропан (диан) и др.



Взаимодействие протекает по схеме, где Ar – фенил:



Характерные особенности механизмов полимеризации и поликонденсации могут быть сведены к следующим признакам:

Полимеризация

Схема реакции: $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$

ВМС образуется почти сразу после начала реакции и вплоть до завершения ее, в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены.

До достижения сравнительно большой глубины реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, растет в основном его качество.

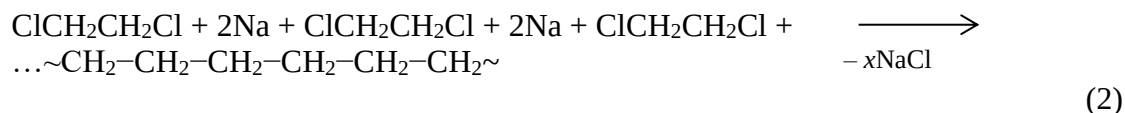
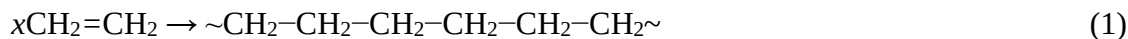
Поликонденсация

Схема реакции: $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$ и также $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$

ВМС образуются, как правило, только при практически полном завершении реакции. Почти сразу исчезает мономер вследствие образования небольших полимерных молекул, которые затем реагируют между собой, превращаясь в более крупные частицы. Промежуточные продукты можно в принципе выделить.

Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь при практическом завершении ее образуется высокомолекулярный полимер.

Один и тот же полимер может быть синтезирован при помощи как полимеризации, так и поликонденсации; однако, как показывает практика, в одних случаях целесообразно применять полимеризацию, а в других поликонденсацию. Например, теоретически полиэтилен может быть получен при полимеризации этилена (1) или поликонденсации дихлорэтана с металлическим натрием (2):



Тема 4. Полимерные тела и поведение полимеров в растворах

Свойства полимера зависят не только от химического состава полимера и формы макромолекулы, но и от их взаимного расположения. Макромолекулы разных полимеров имеют различный химический состав, длину, форму и степень гибкости. На гибкость цепей макромолекул значительное влияние оказывают силы межмолекулярного взаимодействия. Эти силы ограничивают в известной степени свободу перемещения отдельных звеньев цепи.

Характер вращения цепи определяется кинетической энергией макромолекулы, и для изменения как характера вращения, так и формы цепи требуется сообщить ей определенное количество энергии (например, тепловой), которое называется энергетическим барьером макромолекулы. В зависимости от пространственного расположения макромолекулы друг относительно друга изменяются степень их гибкости и эластичность полимера, что, в свою очередь, определяет характер деформации материала при механическом воздействии.

По степени упорядоченности расположения макромолекул различают два типа фазовых состояний полимеров: аморфное и кристаллическое. *Аморфная* фаза характеризуется хаотическим расположением макромолекулы в ВМС с некоторой упорядоченностью структуры, соблюдаемой на относительно небольших расстояниях, соизмеримых с размером макромолекулы. *Кристаллическая* фаза характеризуется упорядоченным расположением макромолекул в полимере, при этом упорядоченность соблюдается на расстояниях, превышающих размеры макромолекулы в сотни и тысячи раз (рис. 1).

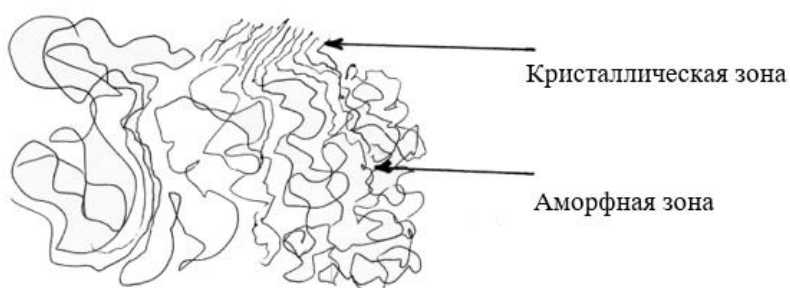


Рисунок 1 – Схематическое изображение глобулы полимера

Аморфные и кристаллические полимеры существенно различаются по своим свойствам.

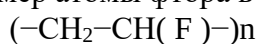
Аморфные полимеры с линейной или разветвленной структурой макромолекулы могут находиться в трех физических состояниях:

1. Стеклообразное. Такое состояние характеризуется наиболее прочными силами связи между молекулами и, как следствие, наименьшей гибкостью макромолекулы. Чем ниже температура полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, тем меньшее число звеньев обладает подвижностью, и при определенной температуре, называемой температурой хрупкости, стеклообразные полимеры разрушаются без деформации (или малой деформации), подобно низкомолекулярным стеклам.

2. Высокоэластическое состояние характеризуется менее прочными силами связи между макромолекулами, большей их гибкостью и, как следствие, способностью длинных цепных молекул непрерывно изменять свою форму. В высокоэластическом состоянии малые напряжения вызывают быструю смену форм молекулы и их ориентацию в направлении действия силы. После снятия нагрузки макромолекулы под влиянием тепловых движений принимают наиболее энергетически выгодные формы, вследствие чего первоначальные размеры полимера восстанавливаются (обратимая деформация). При этом изменяется положение только отдельных звеньев и участков цепей, а сами макромолекулы не совершают поступательного движения друг относительно друга. Полимеры, аморфная фаза которых находится в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур, называются эластомерами или каучуками (например, температурный интервал высокоэластического состояния натурального каучука от -73 до $+180$ °С, кремнийорганического от -100 до $+250$ °С).

3. Вязкотекучее состояние характеризуется исчезновением сил связи между макромолекулами, вследствие чего они не имеют возможности перемещаться друг относительно друга. Это может произойти при нагревании полимера до определенной температуры, после чего высокоэластическое (или стеклообразное) состояние сменяется вязкотекучим. Высокоэластическое состояние – характерный признак ВМС.

Кристаллические полимеры отличаются тем, что они наряду с кристаллической содержат и аморфную фазу. Благодаря очень большой длине молекул и вероятности ослабления сил межмолекулярного взаимодействия на отдельных участках цепей в полимере, как правило, не может образовываться сплошная кристаллическая фаза. Наряду с упорядоченно расположенными участками цепей возникают участки с хаотично расположенными звеньями, что приводит к образованию аморфной фазы в кристаллическом полимере. Основным условием, определяющим возможность кристаллизации полимеров, является линейное и регулярное строение макромолекул, а также достаточно высокая подвижность звеньев при температуре кристаллизации. Если замещающие атомы малы, то полимеры могут кристаллизоваться даже при их беспорядочном расположении, например атомы фтора в поливинилфториде:



При наличии боковых, замещающих атомов водорода групп ($\text{C}_6\text{H}_5\sim$, $\text{CH}_3\sim$ и др.), кристаллизация возможна только в том случае, если макромолекулы имеют свернутую форму, их ориентация друг относительно друга затруднена и процессы кристаллизации, требующие плотной упаковки молекул, не протекают – полимер находится в аморфном состоянии.

Для образования кристаллической фазы необходимо, чтобы макромолекулы имели относительно распрямленную форму и обладали достаточной гибкостью, в этом случае происходит ориентация макромолекул и достигается их плотная упаковка. Полимеры, у которых макромолекулы лишены гибкости, не образуют кристаллической фазы. Процессы кристаллизации развиваются только в полимерах, находящихся в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Существуют следующие разновидности полимерных кристаллических структур: пластинчатые, фибриллярные, сферолитные.

Пластинчатые кристаллические структуры представляют собой многослойную систему из плоских тонких пластин, макромолекулы в которых многократно сложены. *Фибриллы*, состоящие из выпрямленных цепей макромолекул, имеют форму ленты или нити. *Сферолиты* – более сложные кристаллические структуры, построенные из фибриллярных или пластинчатых структур, растущих радиально с одинаковой скоростью из одного центра. В результате такого роста кристалл принимает форму шара размером от десятых долей микрона до нескольких миллиметров (иногда до нескольких сантиметров).

К числу кристаллических полимеров относятся полиэтилен (низкого давления), политетрафторэтилен, стереорегулярные полипропилен и полистирол, ряд сложных полиэфиров.

Кристаллические полимеры по сравнению с аморфными обладают большей прочностью. Кристаллизация придает полимеру жесткость, но благодаря наличию аморфной фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии, кристаллические полимеры эластичны.

Пластификация полимеров

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

Пластификаторы понижают температуры хрупкости, стеклования и текучести, уменьшают пределы текучести или вынужденной высокоэластичности вследствие уменьшения интенсивности взаимодействия между макромолекулами и облегчения подвижности их сегментов. Эффективность действия пластификатора зависит от его совместимости с полимером. Пластификатор отделяется («выпотевает») при его содержании выше некоторого предела, что определяет нижнюю температуру эксплуатации пластифицированного полимера, поскольку совместимость падает с понижением температуры. Иногда пластичность полимера повышается при добавлении несовместимых с ним веществ. Предполагается, что такие пластификаторы ослабляют связи не между отдельными макромолекулами, а между элементами надмолекулярной структуры (структурная пластификация).

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

Пластификаторы подразделяются на следующие *группы*: сложные эфиры (фталаты, фосфаты и др.); углеводороды и их производные; растительные масла и продукты их модификации. Область применения полимера во многом определяется тем, в каком состоянии находится он в температурном интервале эксплуатации (обычно от – 40 до 40 °С). Полимеры, находящиеся в этом интервале в высокоэластическом состоянии, называются эластомерами. Из эластомеров широкое техническое применение находят резины. Полимерные материалы, находящиеся в условиях эксплуатации в стеклообразном или кристаллическом состоянии, называются пластическими массами. Последние используются в виде объемных изделий и пленок. Одноосно-ориентированные полимеры широко применяют в качестве волокон.

Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии

Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии во многом определяются тем, что в этом состоянии полимеры представляют собой своеобразные микроконструкции, состоящие из связанных между собой элементов (кристаллических и аморфных областей) с различными механическими характеристиками. Различные области полимера деформируются по-разному, а в пределах одной области разные макромолекулы напряжены и деформированы также различно. Физические методы позволяют установить особенности реакции отдельных структурных элементов на механическое воздействие.

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

Ниже определенной температуры аморфно-кристаллические полимеры, как и аморфные, разрушаются обычно хрупко (исключения составляют полипропилен и некоторые полиимиды, например, полипиромеллитимид, сохраняющие способность к большим деформациям до температуры $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

При больших напряжениях аморфно-кристаллические полимеры проявляют вынужденную высокоэластичность. При этом деформируются как аморфные, так и кристаллические области, разрушаются одни кристаллические образования и возникают другие.

Повышение температуры вызывает изменение механических характеристик: уменьшение прочности; уменьшение предела текучести; уменьшение твердости; увеличение ударной вязкости.

При температуре плавления кристаллический полимер переходит в вязкотекучее состояние. Этот переход является фазовым, но температура плавления зависит от условий кристаллизации. Механические свойства аморфно-кристаллических полимеров зависят и от *степени кристалличности* (это величина, показывающая, какая часть полимера (по массе или объему) является кристаллической, то есть входит в состав полимерных кристаллитов). Так, с ростом степени кристалличности растет модуль Юнга.

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

Анизотропия свойств полимеров обусловлена их строением, а именно – цепным характером строения макромолекул и их взаимным расположением. Агрегаты цепных макромолекул, составляющие полимер, в значительной степени сохраняют свою индивидуальность, поскольку межмолекулярные силы значительно слабее сил химического взаимодействия атомов в макромолекуле. В связи с этим полимер в той или иной мере (в зависимости от характера агрегирования цепных макромолекул) обладает анизотропией, присущей отдельной макромолекуле.

Композиционные материалы

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

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

Тема 5. Макромолекулы в растворах

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

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

Свойства и структура *коллоидных систем*, как правило, зависят от способа их приготовления. В коллоидных системах всегда идут процессы агрегирования, они являются агрегативно неустойчивыми, в результате чего распадаются на две фазы. Из любого полимера в зависимости от его сродства к той или иной жидкости можно получить истинный раствор или коллоидную систему. Например, натуральный каучук самопроизвольно растворяется в алифатических углеводородах, полистирол – в бензоле, при этом образуются истинные растворы. Но эти же полимеры не могут самопроизвольно растворяться в воде или метаноле – в этих жидкостях они образуют коллоидные системы.

При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, а макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, полимер набухает.

Набухание – процесс поглощения или сорбции низкомолекулярных жидкостей (или их паров) полимером. При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами надмолекулярной структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы, – внутрискруктурное набухание. Следовательно, набухание – это сорбция (поглощение) низкомолекулярного вещества (растворителя или среды) полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры. Различаются *ограниченное* и *неограниченное* набухание.

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

В результате диффузии макромолекулы равномерно распределяются по всему объему растворителя и в конце растворения образуют однофазную гомогенную систему. Кинетика набухания некоторых полимеров показана на рис. 2.



Рисунок 2 – Кинетика набухания полимеров

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

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

С увеличением числа поперечных связей, то есть густоты пространственной сетки, степень и скорость набухания снижаются. Процесс набухания характеризуют несколькими показателями: степенью набухания, скоростью, кинетикой набухания, контракцией, давлением набухания и др.

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

Расчет ведется по формуле:

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

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

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

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

где m_2 и m_1 – масса образца в моменты времени τ_2 и τ_1 Степень набухания, которой соответствует появление горизонтального участка на кривой, называется максимальной или *равновесной* степенью набухания. Скорость набухания полимера в парах значительно меньше, чем в жидкости, но максимальная степень набухания не изменяется.

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

Одним из наиболее точных и широко используемых методов для определения параметров макромолекул является *метод седиментации* (центрифугирования).

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

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

Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты)

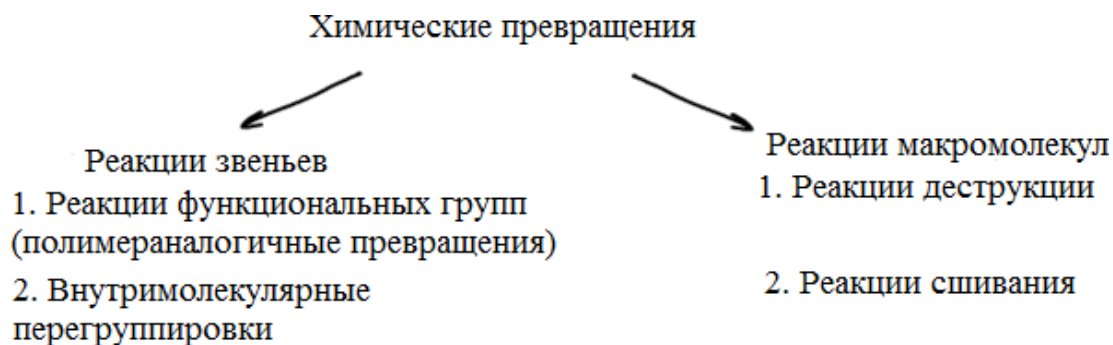
Под *полиэлектролитами* понимают ВМС, элементарное звено которых содержит ионогенную группу (нуклеиновые кислоты, белки, полисахариды, протеогликаны). Они отличаются от полимеров-неэлектролитов (полиэтилен, полистирол, каучуки, поливинилхлорид) так же, как низкомолекулярные электролиты от неэлектролитов.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

- полиэлектролиты, содержащие в своем составе только кислотные группы, диссоциирующие с отщеплением иона H^+ ($-COOH$, $-SO_3H$, $-SH$). Из природных полимеров к ним относятся агар-агар, окисленный крахмал, пектин. В состав макромолекул агара входят сульфогруппы, а элементарные звенья окисленного крахмала и пектина содержат карбоксильные группы. В некоторых полимерах ион H^+ в этих группах может быть замещен на катион металла;

- полиэлектролиты, макромолекулы которых содержат только основные группы (например, $-NH_2$). Среди биополимеров таких соединений нет, их получают синтетическим путем (анионообменные смолы – аниониты, имеющие большое практическое значение);

- полиэлектролиты, в макромолекулах которых чередуются кислотные и основные группы, – полиамфолиты. К ним, прежде всего, относятся белки.

Тема 6. Химические превращения полимеров. Получение изделий из полимеров



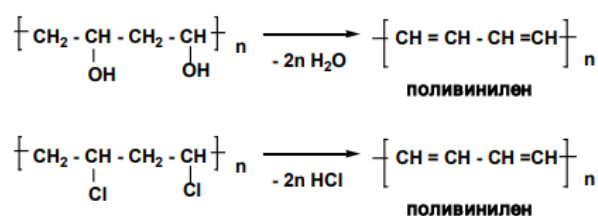
С помощью химических превращений можно получать новые классы полимеров на основе имеющихся (природных и синтетических) и в широких пределах варьировать их свойства. В процессе химических превращений ВМС возможны превращения, как не приводящие к изменению молекулярной массы полимера, так и приводящие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

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

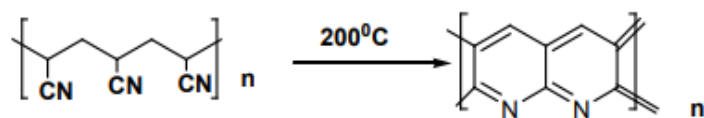
При *внутримолекулярных превращениях* изменяется строение и химический состав макромолекул в результате внутримолекулярных перегруппировок как боковых групп, так и в главной цепи (циклизация, изомеризация, миграция двойных связей и другие), но не происходит присоединение реагентов. Происходят под действием тепла, света, химических агентов.

Внутримолекулярные превращения разделяют на две группы:

1) реакции отщепления, например:

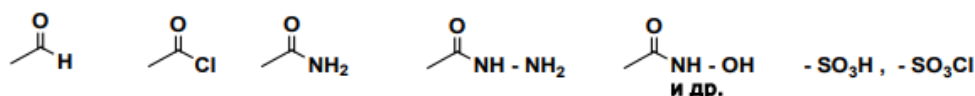


2) реакции циклизации, например:

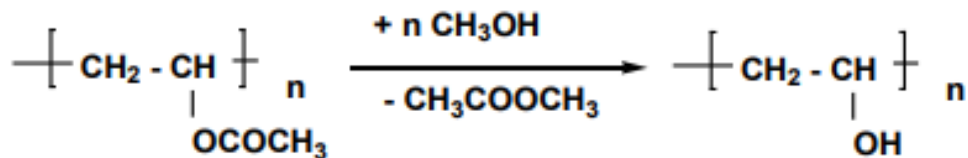


Полимераналогичные превращения – химические реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, в процессе которых изменяется природа функциональных групп полимера, но сохраняется длина и строение скелета основной цепи.

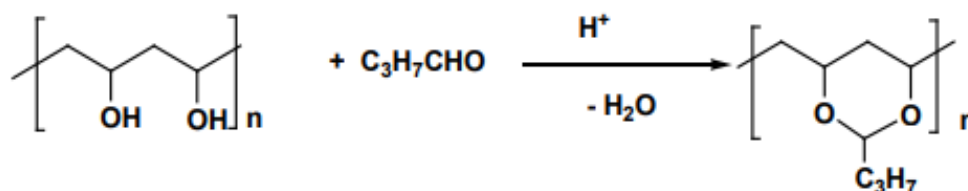
В реакции полимераналогичных превращений могут вступать макромолекулы с самыми разнообразными функциональными группами, например:



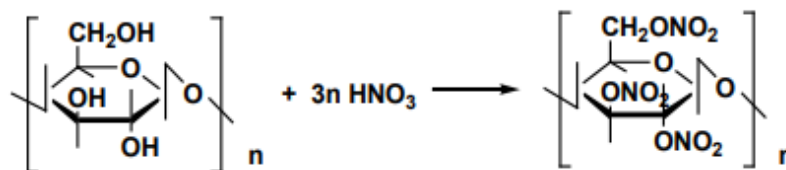
Использование полимераналогичных превращений открывает широкие возможности химической модификации полимеров и получения новых полимерных материалов, в частности таких, которые трудно или невозможно синтезировать другим путем. Так, поливиниловый спирт получают с помощью полимераналогичных превращений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



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



Различные эфиры целлюлозы получают в промышленности путем ее этерификации:



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

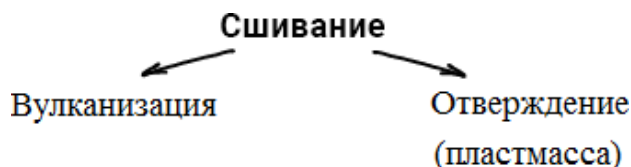
Исследование реакционной способности макромолекул в полимераналогичных превращениях опирается на *принцип Флори*, постулирующий независимость реакционной способности функциональной группы от длины цепи, с которой эта группа связана. Этот принцип дает возможность количественно описывать кинетику полимераналогичных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

Однако данный принцип работает не всегда. Для многих полимераналогичных превращений реакционные способности функциональных групп макромолекул и их низкомолекулярных аналогов существенно различны и характеризуются специфическими особенностями. Эти особенности проявляются даже в случае разбавленных растворов. В таких растворах макромолекулы принимают форму статистических клубков. Если молекулы растворителя и низкомолекулярного реагента значительно отличаются по полярности от макромолекулы или ее фрагментов, то вследствие эффектов избирательной сольватации и сорбции они могут неравномерно распределяться между клубком и остальной

частью раствора. Такой клубок можно рассматривать как микрореактор, в котором реакционная среда и локальные концентрации реагентов будут существенно различными, чем для раствора в целом. Уже по этой причине измеряемые константы скоростей могут значительно отличаться от низкомолекулярных аналогов.

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

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

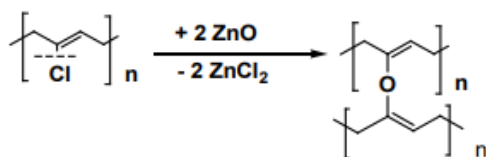


Образующиеся сшитые полимеры теряют способность к растворению, а также необратимым пластическим деформациям. При этом их физико-механические свойства обычно повышаются. Реакции межмолекулярного сшивания происходят при вулканизации каучуков, отверждении клеев и смол, высыхании лакокрасочных изделий, дублении кож.

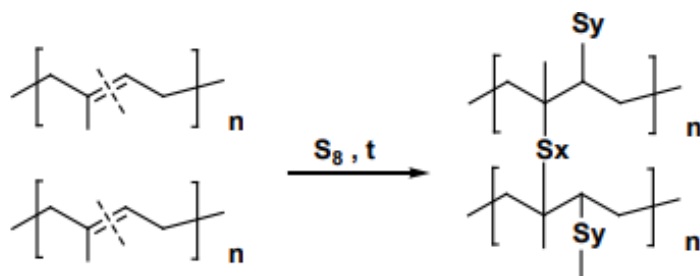
Вулканизация – технологический процесс получения резин и каучуков за счет соединения линейных макромолекул в сетку.

Примеры:

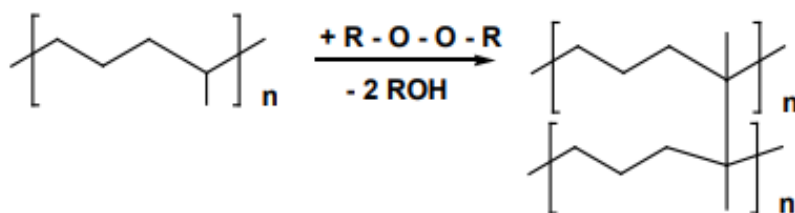
1) вулканизация полихлоропренового каучука (ПХП):



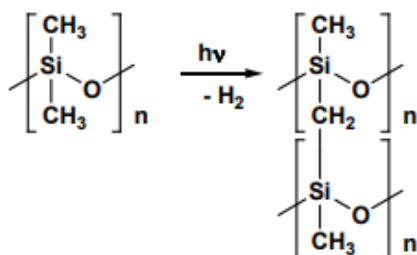
2) вулканизация изопренового каучука (НК):



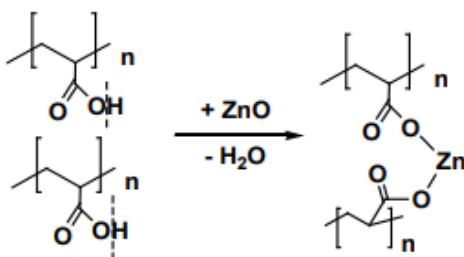
3) вулканизация синтетического каучука этилпропиленового (СКЭП):



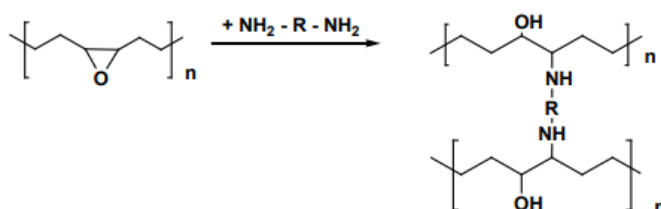
4) вулканизация полидиметилсилоксана (ПДМС):



5) вулканизация кислот:

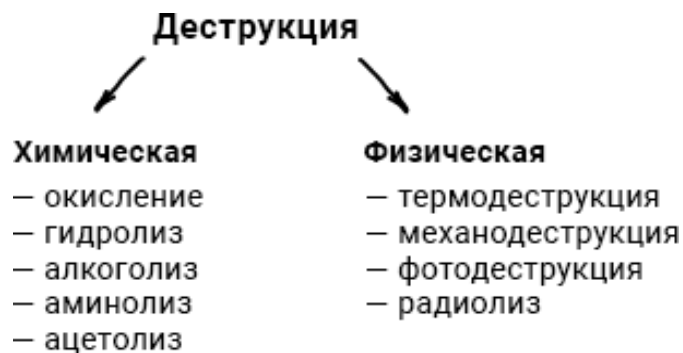


Отверждение – необратимое превращение жидких олигомеров в твердые нерастворимые полимеры с трехмерной структурой. Пример: сшивание (отверждение) эпоксидных смол – в качестве отвердителей для эпоксидных смол используют вещества, содержащие две и более функциональных групп, способных к присоединению к эпоксидной группе (многоосновные кислоты, их ангидриды и амины).



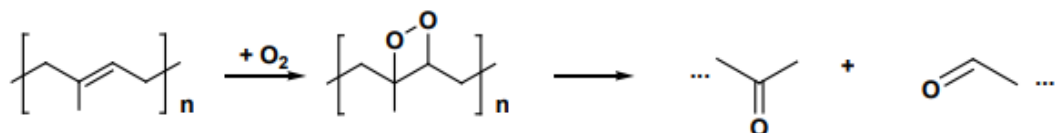
Наличие OH-групп в отвержденной смоле способствует хорошей адгезии к другим материалам, поэтому их используют в качестве клея.

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

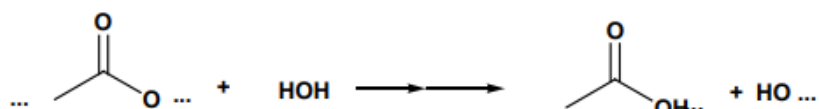


Химическая деструкция – такой тип деструкции, когда разрушение макромолекулы происходит под действием химических реагентов. В зависимости от этого выделяют следующие типы:

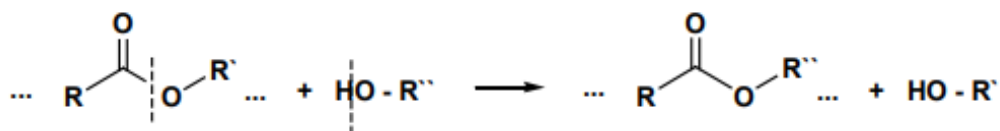
1) окислительная деструкция (под действием окислителей, например, кислорода):



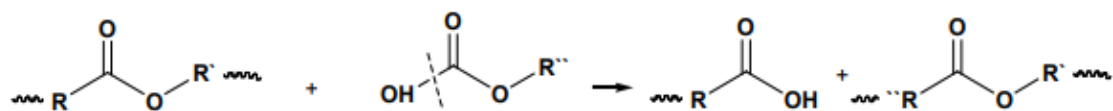
2) гидролиз (под действием воды):



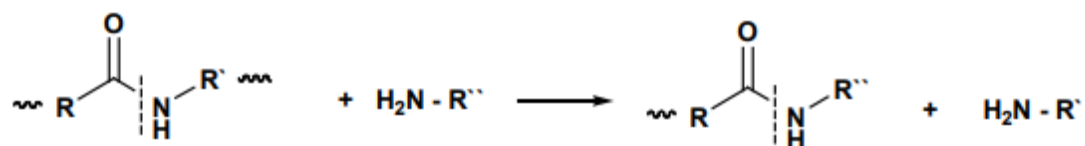
3) алкоголиз (под действием спиртов):



4) ацетолиз (под действием кислоты):



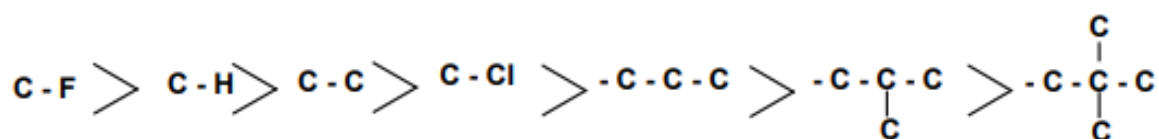
5) аминолиз (под действием аминов):



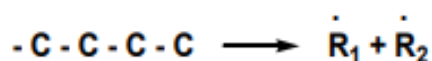
Физическая деструкция – такой тип деструкции, когда разрушение макромолекулы происходит под действием физических факторов. В зависимости от этого выделяют:

1) радиолиз – под действием лучей высоких энергий α , β , γ ;

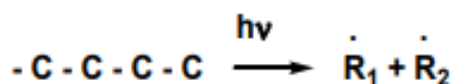
2) термодеструкция – под действием температуры. Прочность связи по отношению к термодеструкции следующая:



3) механодеструкция – под действием механического напряжения, в результате возникают радикалы разного сорта – так получают блок-сополимеры:



4) фотодеструкция – под действием света:



Получение изделий из полимеров

Пластмассами называют такие материалы, которые содержат в качестве основного компонента полимер, при переработке в изделия проявляют пластические свойства, а в обычных условиях представляют собой твердые или упругие вещества. Благодаря цепному строению полимеры отличаются гибкостью и большой механической прочностью, пригодны к переработке в тонкие пленки и волокна. Из них получают самые разнообразные изделия – мелко- и крупногабаритные детали машин и механизмов, строительные конструкции, весьма прочные покрытия, устойчивые к действию агрессивных сред, а также высоких и низких температур, изоляционные материалы.

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

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

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

Модуль 2. ХИМИЯ БИОПОЛИМЕРОВ

Тема 7. Общие представления о химии биополимеров

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

Выделяют два типа биополимеров – регулярные (некоторые полисахариды) и нерегулярные (белки, нуклеиновые кислоты и др.). Известны также смешанные биополимеры – гликопротеиды, липопротеиды, гликолипиды и др.

Биологические функции биополимеров:

- 1) нуклеиновые кислоты выполняют в клетке генетические функции;
- 2) белки выполняют в клетке важнейшие функции: ферментативную, сократительную, строительную, структурную, регуляторную, защитную, транспортную, рецепторную;
- 3) полисахариды выполняют функции защитных (слизь, камедь) и запасных (гликоген, крахмал) веществ, обеспечивают сцепление клеток в тканях животных и растений, участвуют в иммунных реакциях.

Природные полимеры образуются в клетках живых организмов в процессе биосинтеза. С помощью фракционного осаждения, экстракции и других методов они могут быть выделены из животного и растительного сырья. Биополимеры обладают рядом уникальных свойств, не характерных для низкомолекулярных соединений, например,

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

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

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

Амфифильность – свойство молекул веществ (как правило, органических), обладающих одновременно лиофильными (в частности, гидрофильными) и лиофобными (гидрофобными) свойствами. Основное свойство амфифильных молекул заключается в том, что гидрофобные группы стремятся увеличить число контактов друг с другом, а гидрофильные группы – с молекулами растворителя, что приводит к образованию сложных структур.

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

Тема 8. Строение, свойства и функции белков

Белки являются линейными неразветвленными полимерами, построенными из аминокислот. Каждый белок характеризуется специфической аминокислотной последовательностью и индивидуальной пространственной структурой (конформацией).

Белками являются полипептиды, которые способны образовывать и самостоятельно стабилизировать свою пространственную структуру. Эта способность приобретается благодаря наличию большого числа нековалентных взаимодействий и связана с числом аминокислотных остатков, образующих полипептидную цепочку. Как правило, белками называют полипептиды, содержащие более 50 аминокислотных остатков. Вместе с тем длина полипептидной цепи может достигать до нескольких тысяч остатков аминокислот; молекулярная масса белков колеблется от 6000 до 1 миллиона и более килодалтон.

Белки являются полимерами, которые состоят из L- α -аминокислот. Различают 4 уровня структурной организации белка: *первичную, вторичную, третичную и четвертичную* (рис.3).

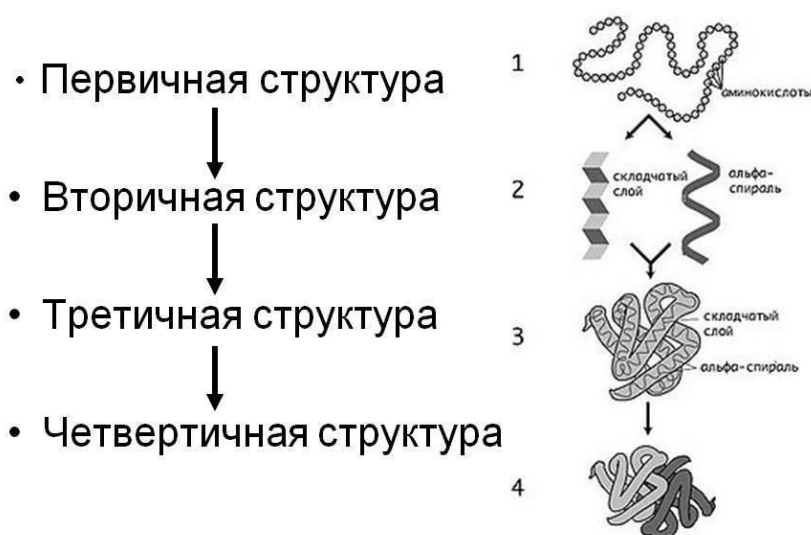


Рисунок 3 – Уровни структурной организации белков

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

Свойства первичной структуры:

1. Последовательность аминокислот в первичной структуре белка определяет специфичность белка.
2. Первичная структура генетически детерминирована и воспроизводится в процессе транскрипции и трансляции.
3. Первичная структура белка является *основой* для *формирования последующих структур* белка за счет взаимодействия радикалов аминокислотных остатков полипептидной цепи.
4. Замена аминокислоты L-ряда на аминокислоту D-ряда может привести к полному *исчезновению биологической активности пептида*.

Пептид читается слева направо, начиная с аминокислоты, которая имеет свободную α -аминогруппу и заканчивается аминокислотным остатком, который имеет свободную α -карбоксильную группу. Для наименования пептида суффикс *-ин* (аланин), *-ан* (триптофан) и *-ат* (глутамат) заменяется на *-ил*, за исключением последней аминокислоты.

Вторичная структура белков – последовательность аминокислотных остатков, образующих локально упорядоченные трехмерные структуры.

В результате совокупности действия таких факторов, как плоское строение пептидной связи, возможность свободного вращения связей у α -углеродного атома, постоянство углов и межатомных расстояний. Различают α -спираль, β -структуру и неупорядоченную конформацию (клубок).

α -спираль правая спираль, которую можно себе представить в виде пептидной цепи, закрученной вокруг воображаемого цилиндра (рис.4).

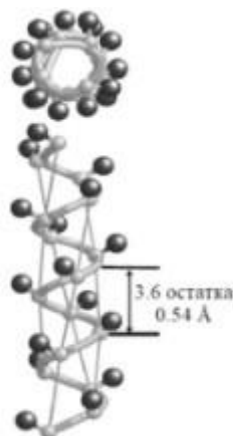


Рисунок 4 – Структура α -спирали

Характеристики α -спирали:

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

β -структура является вторым элементом вторичной структуры белков имеет плоскую форму (рис.5):



Рисунок 5 – β -структура

Характеристика β -структуры:

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

Наиболее часто встречаются так называемые β -изгибы, когда полипептидная цепь резко меняет свое направление на 180° . Этот изгиб по форме напоминает шпильку для волос и стабилизируется одной водородной связью. В областях β -изгибов преобладают главным образом спирально-образующие (имеющие наименьший боковой радикал) аминокислоты – пролин и глицин.

Надвторичные структуры представляют собой элементарные ансамбли вторичных структур, возникающие при свертывании вторичной цепи. Такие упорядоченные структуры часто обозначают как структурные мотивы, которые имеют специфические названия, например, «цинковые пальцы», «структура Р-бочонка» и др.

Третичная структура белков — способ укладки полипептидной цепи в *трехмерном пространстве*. Это объясняется тем, что в результате взаимодействий аминокислотных остатков полипептидной цепи уменьшается свободное вращение связей полипептидного остова. Ограничение подвижности и тем самым формирование и поддержание третичной структуры стабилизируется связями между *боковыми радикалами аминокислот*. К ним относятся ковалентная (дисульфидные) и нековалентные (водородные, ионные и гидрофобные).

Так, один из самых простых белков – гормон инсулин (рис. 6) – состоит из двух пептидных цепей – короткой (21 аминокислотный остаток) и длинной (30 аминокислотных остатков).

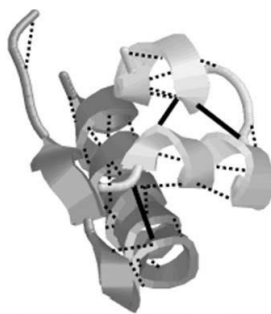


Рисунок 6 – Третичная структура молекулы инсулина

В молекуле инсулина есть три S–S-мостика, которые играют ключевую роль в организации третичной структуры: один из них взаимно ориентирует две α -спирали короткой последовательности; два других скрепляют короткую и длинную цепи; кроме того, третичная последовательность буквально пронизана водородными связями (точки на рисунке).

Четвертичная структура белков – способ укладки в пространстве отдельных полипептидных цепей, обладающих одинаковой (или разной) первичной, вторичной и третичной структурой, и формировании единого в структурном и функциональном отношении макромолекулярного образования.

Многие функциональные белки состоят из нескольких полипептидных цепей, соединенных слабыми нековалентными взаимодействиями. Каждая отдельно взятая цепь полипептидной цепи, получившая название *протомера* (мономера) или субъединицы, чаще всего не обладает биологической активностью. *Субъединица* – протомер или объединение несколько протомеров, способных выполнять часть функций белка. В клетке достаточно часто встречаются белки, состоящие не из одной, а из нескольких структурных единиц (полипептидных цепей). Такие белки называются олигомерными. *Олигомер* (мультимер) – сочетание протомеров или субъединиц в четвертичной структуре белка, несущих полную функциональную активность белка.

Четвертичная структура стабилизируется *нековалентными связями* между *протомерами* (водородные, электростатические, гидрофобные взаимодействия). При разрушении связей, стабилизирующих четвертичную структуру, происходит разделение субъединиц и потеря функции белка. Наиболее изученным олигомерным белком является человеческий гемоглобин, который состоит из четырех субъединиц (рис. 7), двух α - (по 141 остатку в каждой) и двух β -субъединиц (по 146 остатков в каждой).

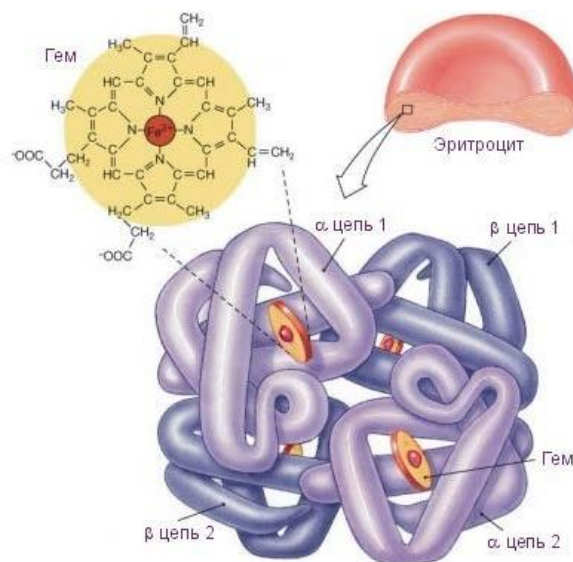


Рисунок 7 – Четвертичная структура гемоглобина

Структура фибриллярных белков

Структура биополимеров теснейшим образом связана с их биологической функцией.

Фибриллярные белки имеют палочкообразную форму, нерастворимы в воде и физически прочные. Они выполняют структурные и защитные функции.

Существование вытянутой нитевидной структуры белка возможно только при условии высокой степени *структурированности* его молекулы, то есть формировании вторичной структуры (α -спиральной или β -складчатой) практически на всем протяжении полипептидной цепи (более 80 %). Кроме того, в первичной структуре должны преобладать неполярные и незаряженные аминокислоты. Высокая степень структурированности фибриллярных белков не позволяет им сворачиваться в компактные структуры (глобулы). Поэтому гидрофобные радикалы аминокислотных остатков экспонированы в воду, что обеспечивает нерастворимость фибриллярных белков в воде. В большинстве структурных белков преобладает одна из вторичных белковых структур, что предопределяется их аминокислотным составом.

Кератин является структурным белком, построенным преимущественно в виде α -спирали. Волосы (шерсть), перья, иглы, когти и копыта животных состоят, главным

образом, из кератина. В кератинах большая часть пептидной цепи свернута в правую α -спираль. Две пептидные цепи образуют единую левую суперспираль. Суперспирализованные димеры кератина объединяются в тетрамеры, которые агрегируют с образованием протофибрилл диаметром 3 нм. Наконец, восемь протофибрилл образуют микрофибриллы диаметром 10 нм.

В организме млекопитающих *коллаген* – преобладающий в количественном отношении белок, он составляет 25 % общего белка, присутствует в различных формах, прежде всего соединительной ткани. Молекула коллагена построена из трехполипептидных цепей. Каждая полипептидная цепь имеет конформацию плотной (3 аминокислотных остатка на виток) левозакрученной спирали (спирализация 1-го порядка). В молекуле коллагена эти три спирали перевиты друг с другом, в результате чего образуется тройная суперспираль коллагена (спирализация 2-го порядка), которая принципиально отличается от α -спирали. Это очень слабо закрученная (один оборот на 1000 Å) правая спираль. Между спиралями 1-го порядка за счет функциональных групп боковых радикалов аминокислотных остатков образуются водородные связи. Такое строение обеспечивает прочность коллагеновых волокон.

Структура глобулярных белков

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

Глобулярные белки представляют собой компактные сферические молекулы, водорастворимы. Глобулярные белки выполняют динамические функции (ферменты, иммуноглобулины и транспортные белки гемоглобин и альбумин).

Для осуществления каталитической (ферментативной) функции белок должен связываться с трехмерным субстратом, то есть место связывания в молекуле белка, называемое активным центром, должно быть трехмерным. Это возможно только при условии, что сам белок имеет трехмерную третичную (глобулярную) структуру. Таким образом, соответствие структуры и функции, предопределяет наличие функциональных белков глобулярной структуры. Кроме того, глобулярная структура обеспечивает растворимость белков в воде, так как большинство реакций протекает в цитоплазме клетки. Действительно, гидрофобные радикалы аминокислотных остатков могут быть спрятаны внутрь глобулы, а в воду экспонированы гидрофильные остатки.

Для обеспечения компактной трехмерной структуры белок должен обладать элементами вторичной структуры небольшой протяженности, соединенных неструктурированными участками полипептидной цепи. Эти участки позволяют белку сворачиваться в компактную глобулу. К глобулярным белкам относятся, например, белки-ферменты, в частности, рибонуклеаза А, гемоглобин, миоглобин и др.

Тема 9. Олиго- и полисахариды

Углеводы широко распространены в природе и выполняют в живых организмах различные важные функции: являются источниками углерода, выполняют структурную, энергетическую, резервную функцию.

Углеводы делятся на: моносахариды, или простые сахара; олигосахариды, содержащиеся в молекуле от 2 до 10 моносахаридных остатков; полисахариды, которые представляют собой полимеры моносахаридов.

Классификация моносахаридов

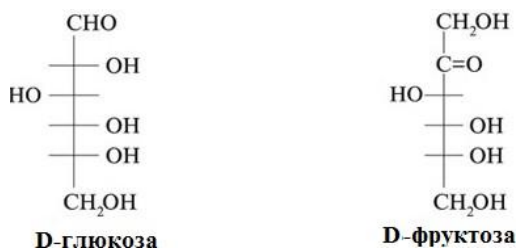
Существует несколько видов классификации моносахаридов: по числу углеродных атомов, входящих в состав молекулы моносахариды делятся на тетрозы, пентозы, гексозы и т.д. В природе наиболее широко распространены пентозы и гексозы; в молекулах

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

В зависимости от вида карбонильной группы моносахариды подразделяются на:
альдозы: в моносахариде содержится альдегидная группа, которая локализуется у первого углеродного атома;

кетозы: содержится кетогруппа, которая у природных кетоз локализуется у второго углеродного атома.

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



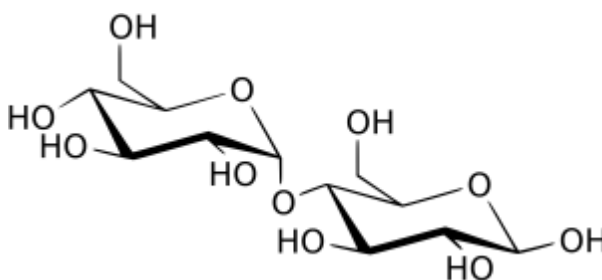
Олигосахариды представляют собой короткие полимеры, состоящие из моносахаридных единиц, соединенных между собой ковалентной О-гликозидной связью.

Олигосахариды классифицируют в зависимости от:

- числа моносахаридных фрагментов, входящих в состав олигосахаридов: дисахариды, трисахариды, тетрасахариды;
- состава моносахаридных остатков: гомоолигосахариды: состоят из остатков одного вида моносахарида; гетероолигосахариды: состоят из остатков разных моносахаридов;
- порядка соединения мономеров: линейные и разветвленные.

Из олигосахаридов в природе наиболее широко распространены дисахариды. В противоположность олигопептидам и олигонуклеотидам, олигосахариды довольно часто представляют собой разветвленные структуры. У большинства олигосахаридов мономерные остатки связаны О-гликозидной связью.

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



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

Классификацию полисахаридов проводят:

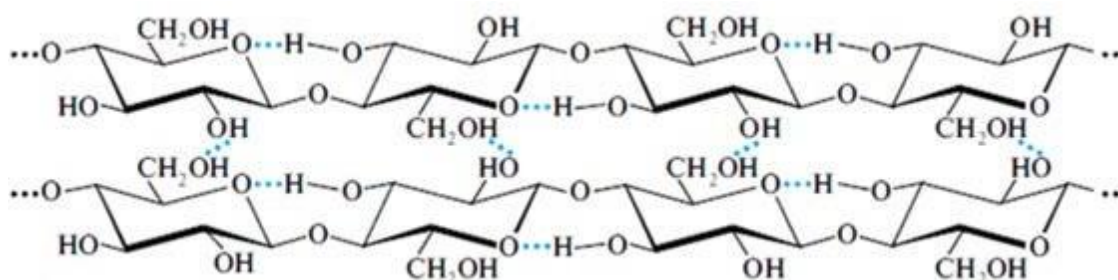
По функциям, которые полисахариды выполняют в организме: различают структурные и резервные полисахариды;

по составу мономерных звеньев: различают гомополисахариды, характеризуются наличием в составе молекулы только одного вида моносахарида в качестве мономерного звена и гетерополисахариды, характеризуются наличием двух или более типов мономерных звеньев.

В отличие от других классов биополимеров полисахариды могут существовать как в виде линейных, так и разветвленных структур. Молекулярные массы полисахаридов лежат в пределах от нескольких тыс. до нескольких млн. дальтон и могут быть определены лишь приблизительно.

Структурные полисахариды

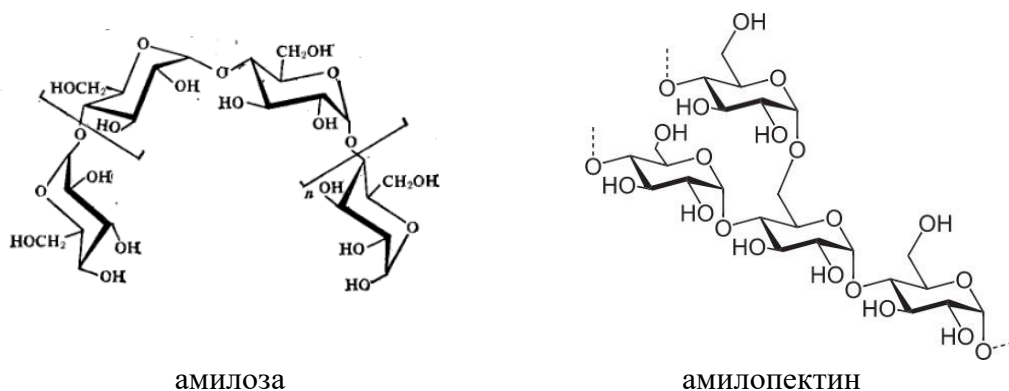
Целлюлоза – наиболее распространенный в природе растительный структурный полисахарид. Она обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений. Древесина содержит 50–70 % целлюлозы, хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу. Структурной единицей целлюлозы является β -D-глюкоза, звенья которой связаны $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями:



Резервные полисахариды

Крахмал – представляет собой разветвленный полисахарид, мономером которого является глюкоза. Крахмал поступает в организм в составе растительной пищи. образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в виде «резервного» углевода в корнях, клубнях и семенах. Это белый порошок, состоящий из мелких зерен, нерастворимый в холодной воде. Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из α -D-глюкозных звеньев: амилозы (10–20 %); амилопектина (80–90 %).

Структура молекулы амилозы представляет собой линейную цепь, состоящую из остатков α -D-глюкозы, связанных $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. Молекулярная масса α -D-амилозы колеблется от нескольких тысяч до полумиллиона. Молекула амилопектина построена аналогичным образом, однако имеет в цепи разветвления, что обуславливает возникновение пространственной структуры. В точках разветвления остатки моносахаридов связаны $\alpha(1\rightarrow6)$ -гликозидными связями. Между точками разветвления располагаются обычно 20–25 глюкозных остатков (рис. 8).



амилоза

амилопектин

Рисунок 8 – Структурные компоненты крахмала

Гликопротеины и протеоглики

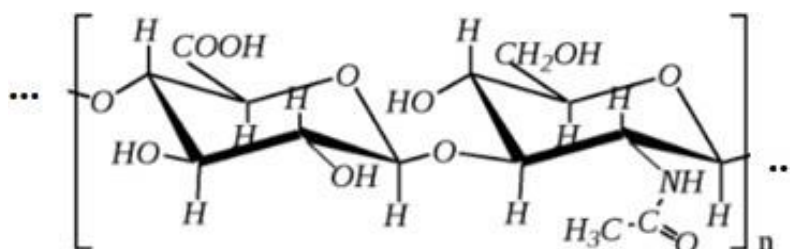
Гликоконъюгаты или сложные углеводы – это биополимеры, молекулы которых содержат полисахариды, ковалентно связанные с белками или полипептидами.

При этом образуется два класса соединений: *протеоглики*, или пептидогликаны, в которых полисахариды ковалентно связаны О- или N-гликозидной связью с олигопептидами и белками; *гликопротеины*, в которых белки ковалентно связаны О- или N-гликозидной связью с олигосахаридами. Протеоглики, как правило, выполняют «строительную» функцию, образуя оболочку вокруг клетки и защищая нежную клеточную мембрану от механических повреждений. Гликопротеины – сложные белки, в молекуле которых белковая часть связана О- или N-гликозидной связью с короткими (3–8 остатков) линейными или разветвленными олигосахаридами. Гликопротеинами являются многие структурные белки, ферменты и рецепторы.

Мукополисахариды

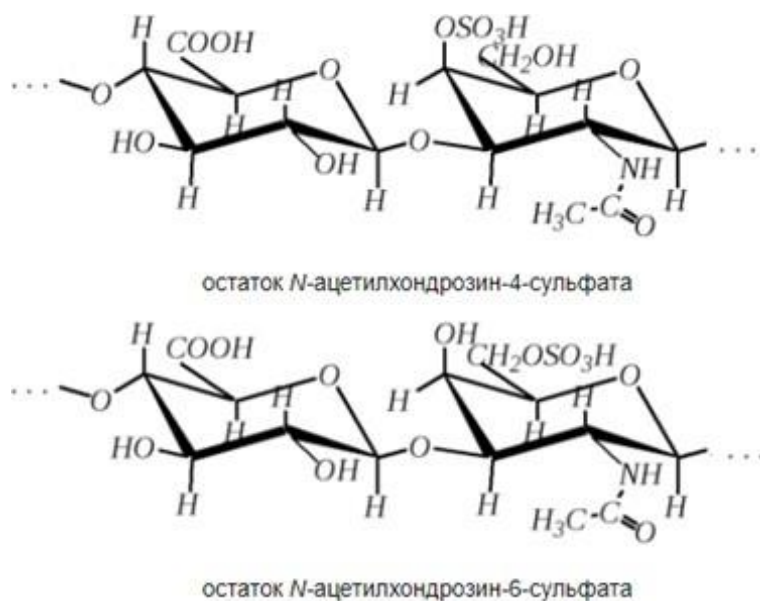
Ряд веществ этого класса имеют слизистую консистенцию (от лат. *mucus* – слизь). Для мукополисахаридов характерно наличие их в молекулах значительного количества остатков аминсахаров и уоновых кислот. Это полисахариды соединительной ткани. Мукополисахариды обычно связаны с белками. Важнейшими представителями этой группы полисахаридов являются: гиалуроновая кислота; хондроитин-серной кислоты; гепарин.

Гиалуроновая кислота представляет собой полимер, состоящий из остатков D-глюкуроновой кислоты и D-N-ацетилглюкозамина, соединенных поочередно β -1,4- и β -1,3-гликозидными связями:

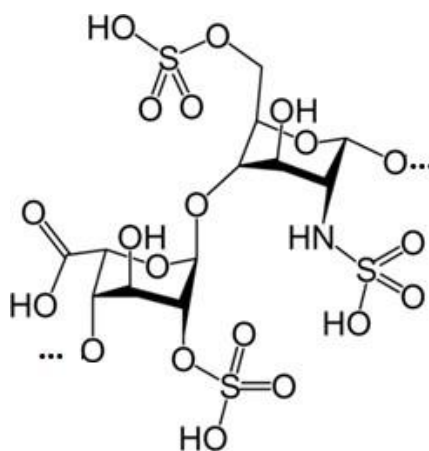


Гиалуроновая кислота имеет высокую молекулярную массу порядка 10^6 , растворы ее обладают высокой вязкостью. Высокая вязкость гиалуроновой кислоты отчасти вызвана ее полианионным характером при физиологических значениях pH, которые способствуют гидратированию цепей и образованию между ними водородных связей. Вследствие высокой вязкости она понижает проницаемость тканевых оболочек и препятствует проникновению в ткани болезнетворных микроорганизмов.

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



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



Тема 10. Олиго- и полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты – это водорастворимые высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев – *нуклеотидов*. Поэтому их также называют *полинуклеотидами*.

Олигонуклеотиды – это короткие фрагменты ДНК или РНК, получаемые либо путем химического синтеза, либо расщеплением более длинных полинуклеотидов. Олигонуклеотид содержит, как правило, менее 100 нуклеотидов. Выделяют *два типа* нуклеиновых кислот: ДНК и РНК. Нуклеиновые кислоты присутствуют в клетках всех живых организмов и выполняют важнейшие функции по хранению, передаче и реализации наследственной информации. ДНК и РНК – линейные полимеры, состоят из

последовательно расположенных структурных единиц – мономеров. Мономеры нуклеиновых кислот – нуклеотиды (мономеры ДНК – дезоксирибонуклеотиды, а РНК – рибонуклеотиды). Чтобы отличить атомы углеводного остатка от атомов нуклеинового основания, их нумеруют цифрами со штрихом. Рибонуклеозиды входят в состав рибонуклеиновых кислот (РНК), а 2'-дезоксирибонуклеозиды – в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК). Чтобы отличить атомы углеводного остатка от атомов нуклеинового основания, их нумеруют цифрами со штрихом. Рибонуклеозиды входят в состав рибонуклеиновых кислот (РНК), а 2'-дезоксирибонуклеозиды – в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) (рис. 8).

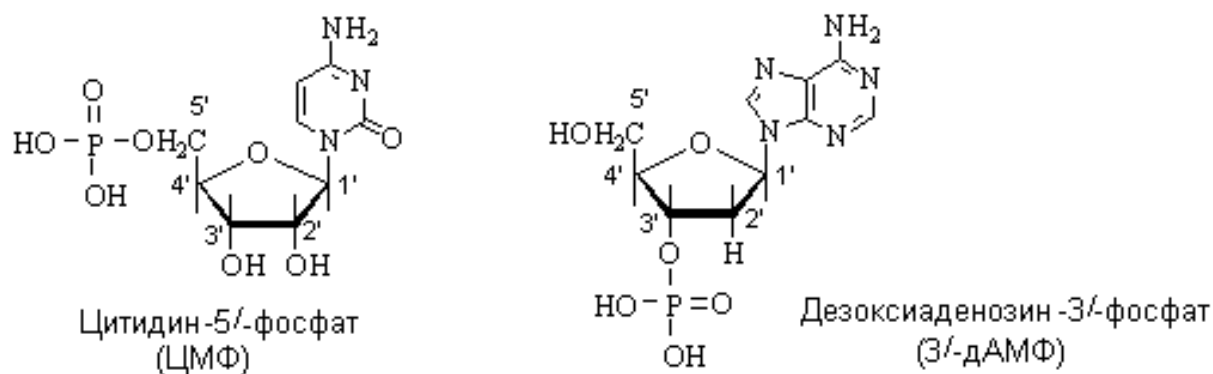


Рисунок 9 – Мононуклеотиды

Нуклеотиды являются мономерными звеньями, из которых построены полимерные цепи нуклеиновых кислот. Некоторые нуклеотиды выполняют роль коферментов и участвуют в обмене веществ.

Первичная структура нуклеиновых кислот представляют собой линейные (неразветвленные) полимеры, в которых нуклеозидные мономерные единицы связаны фосфодиэфирной связью. В зависимости от природы моносахаридных остатков в нуклеотиде различают дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) и рибонуклеиновые кислоты (РНК). ДНК и РНК различаются также по природе входящих в их состав нуклеиновых оснований: урацил входит только в состав РНК, тимин – только в состав ДНК.

Вторичная структура нуклеиновых кислот представляет пространственно упорядоченные формы полинуклеотидных цепей.

Двойную антипараллельную спираль (дуплекс) могут образовывать только комплементарные последовательности. *Комплементарными* называют такие последовательности нуклеотидов, в которых при образовании антипараллельной спирали все основания связаны в уотсон-криковские пары (то есть против аденина оказывается тимин, а против гуанина – цитозин). Важно отметить, что две комплементарные полинуклеотидные цепи двойной спирали ДНК не идентичны ни по последовательности оснований, ни по нуклеотидному составу. Стабильность двойной спирали ДНК определяется: водородными связями между основаниями; стекинг-взаимодействием.

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

Полиморфизм структуры ДНК

Для описания спирали нуклеиновой кислоты используют так называемые спиральные параметры:

Направление закручивания спирали. Спираль могут быть правыми или левыми. Правыми называют такие спирали, в которых при взгляде вдоль оси спирали каждый следующий элемент смещен относительно предыдущего по часовой стрелке.

Проекция пары на ось спирали, h . Расстояние между проекциями $C1'$ -атомов соседних по цепи нуклеозидов на ось спирали

Высота витка спирали, H . Связана с проекцией пары соотношением $H = h \cdot n$.

Сдвиг пары оснований, D . Расстояние от оси спирали до центра тяжести пары.

Наклон пары оснований, θ . Угол между нормалью к паре и осью спирали.

В-Форма ДНК

В-форма является основной структурой ДНК, обеспечивающей хранение и передачу генетической информации. Именно В-форма находится в ядре клетки и участвует в репликации ДНК. В-форма никогда не встречается в двуспиральных участках РНК. В-форма является правозакрученной спиралью. Пары оснований практически перпендикулярны оси спирали, а ось спирали проходит через центры тяжести пар. Отметим, что 3,4 нм является оптимальным расстоянием между плоскостями нуклеиновых оснований. Именно для этого расстояния энергия стекинг-взаимодействия максимальна.

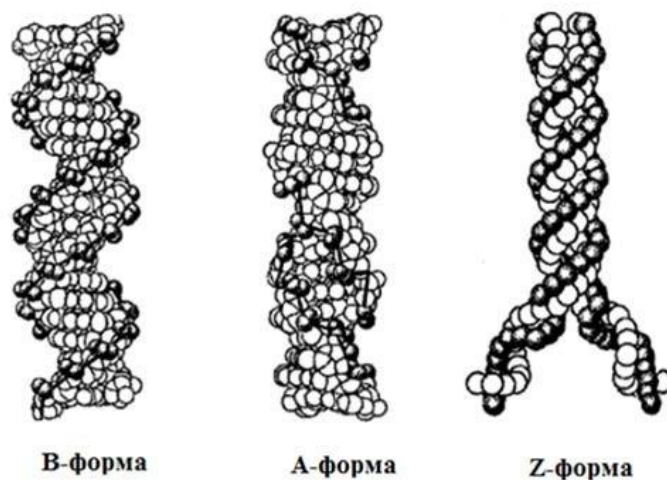


Рисунок 10 – формы ДНК

А-Форма ДНК

А-Форма была открыта почти одновременно с уотсон-криковской В-формой, однако ее интенсивные исследования начались существенно позже. А-Форма является основной структурой двуспиральных участков РНК. А-ДНК вне клетки существует либо в волокнах при пониженной относительной влажности, либо в водно-спиртовых растворах при содержании спирта выше 70 %. Биологическая роль А-ДНК окончательно не установлена. Предполагается, что она образуется при взаимодействии В-ДНК с некоторыми белками и участвует в регуляторных процессах. Как и В-ДНК, А-форма представляет собой правую спираль. Принципиальным отличием А-ДНК является конформация сахарного остатка. Именно это структурное отличие является причиной остальных особенностей строения А-формы. Угол спирального закручивания А-формы меньше, (рис. 10). чем В-структуры

Z-Форма ДНК

Z-ДНК принципиально отличается от рассмотренных выше структур. Это единственная известная левая спираль. Она была постулирована в 1972 г. Полом и Джовином. Изучая синтетический полинуклеотид с $(dG-dC)_n$ -последовательностью в растворе, они наблюдали при увеличении концентрации NaCl до 2,5 М превращение В-формы в некую новую структуру, которой на основании обращенного спектра кругового дихроизма приписали *левоспиральное* строение. Окончательно существование левой спирали было доказано методом рентгеноструктурного анализа. Несмотря на столь вопиющее отличие от В- и А-форм, Z-форма относится к каноническим структурам, поскольку цепи в ней ориентированы антипараллельно, а основания связаны уотсон-криковскими водородными связями. Z-форма наблюдается только для полинуклеотидов с чередующейся гуанин-пиримидиновой последовательностью при высокой концентрации солей. Ее биологическая функция до сих пор не установлена. Если А- и В-ДНК являются регулярными полинуклеотидами – единица повторяемости – моонуклеотид, то Z-форма – бирегулярна – единица повторяемости – динуклеотид.

Приведенные выше структуры представляют собой идеализированные модели, в которых конформация всех мономеров одинакова и соответствует усредненной геометрии нуклеозидов в структуре. В реальных ДНК и конформация мономерных единиц, и параметры спирали заметно зависят от нуклеотидной последовательности. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по рентгеноструктурному анализу коротких олигонуклеотидов с разрешением на атомном уровне. Эти данные позволяют судить о возможных пределах вариации конформационных параметров. Наиболее вариабельной (конформационно «мягкой») структурой является В-ДНК. Существенно большей конформационной «жесткостью» обладает А-ДНК, а Z-форма наиболее структурно консервативна. Тем не менее усредненные конформационные параметры всех изученных до настоящего времени олигонуклеотидов весьма близки к параметрам идеализированной В-ДНК.

Третьичная структура нуклеиновых кислот

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

Макромолекулярная структура и функции РНК

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

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

позволяющие рибосоме разворачивать шпилечные третичные структуры в момент прохождения мРНК через участок считывания информации.

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

Третичная структура тРНК была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что в третичной структуре «клеверный лист» как бы сложен пополам по диагонали между ветвями, образуя несимметричную структуру, напоминающую букву Г. Вероятно, это связано с тем, что специфическое связывание с аминоацил-тРНК-синтетазой и неспецифическое связывание с рибосомой осуществляется разными сторонами структуры и несимметричность облегчает распознавание сторон пространственной структуры.

Тема 11. Надмолекулярные структуры

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

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

Комплексы белков с природными олигоаминами

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

Комплексы белков с синтетическими полиэлектролитами

Комплексы белков с синтетическими полиэлектролитами (ПЭ) спонтанно образуются, главным образом, за счет электростатических взаимодействий. Белок-ПЭ-комплексы устойчивы в широком интервале значений pH и ионной силы и отличаются высокой стабильностью благодаря кооперативному характеру взаимодействия. В водном растворе образование комплекса с ПЭ, как правило, не приводит к изменению конформации белка и каталитических параметров ферментов. Различия в конформациях свободного белка и белка в комплексе с ПЭ наблюдаются лишь в денатурирующих условиях – в водно-органических смесях с высоким содержанием органического растворителя (более 50 об. %) и при повышенной температуре.

Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса

Значительную часть объема тканей занимает внеклеточное пространство, заполненное сложной сетью макромолекул, образующих внеклеточный матрикс. В соединительных тканях внеклеточный матрикс часто более обилен, чем окружаемые им клетки, и определяет физические свойства ткани. В промежутке между эпителиальными и соединительными тканями матрикс образует базальную мембрану – тонкую, но жесткую подстилку, играющую важную роль в контроле поведения клетки.

Внеклеточный матрикс (extracellular matrix, pericellular matrix, лат. *matrix* – матка; источник) – основное гомогенное или тонкозернистое полужидкое вещество, заполняющее промежутки между клеточными структурами, неклеточная структура ткани. В состав внеклеточного матрикса входят три основных компонента: *коллаген, протеогликаны и гликопротеиды*.

II. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

МОДУЛЬ 1. ФИЗИКО-ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Лабораторная работа № 1. Качественный анализ полимеров

Цель работы: установить присутствие в полимере определенных элементов с помощью качественных реакций.

Контрольные вопросы:

1. Понятия о полимерах, биополимерах, олигомерах, макромолекулах, мономерном звене, степени полимеризации, контурной длине цепи. Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения.
2. Особые физико-химические свойства полимерных веществ.
3. Классификация полимеров в зависимости от происхождения, строения основной цепи, топологии макромолекул.
4. Природные, искусственные и синтетические полимеры. Органические, элементо-органические и неорганические полимеры. Линейные, разветвленные, лестничные и сшитые полимеры, дендримеры. Гомополимеры, сополимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры.
- 5.стереоизомерия и стереорегулярные макромолекулы. Изотактические и синдиотактические, атактические полимеры.

Техника безопасности: опыты 2 и 3 проводить только под тягой, т.к. возможен взрыв водорода, образующегося при взаимодействии остатков Na с водой.

Реактивы и оборудование: поливинилхлорид (или изделия из ПВХ), медная проволока, 10%-ный раствор азотнокислого серебра (AgNO_3), пробка с газоотводной трубкой. Серосодержащий полимер (резина или шерсть), металлический натрий, 10%-ный раствор ацетата свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), воронка, фильтровальная бумага, колба на 100 мл, полиуретан или полиамид (капрон), 10%-ные растворы FeSO_4 и FeCl_2 , HCl , воронка, фильтровальная бумага, пипетки, шпатель, пинцет, спиртовка, спички.

Опыт 1. *Открытие хлора*

а) Медную проволоку сверните на конце спиралькой и прокалите в пламени спиртовки до красного каления. Затем быстро прикоснитесь ею к полимеру и внесите в пламя спиртовки. В присутствии ионов хлора пламя окрашивается в зеленый цвет. Напишите соответствующие уравнения реакций.

б) В сухую пробирку поместите несколько гранул ПВХ, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку с небольшим количеством дистиллированной воды, в которую добавьте несколько капель 10%-ного раствора азотнокислого серебра и нагрейте пробирку с гранулами ПВХ над пламенем спиртовки. Наблюдается разложение полимера с выделением белого газа, хорошо растворимого в воде. В пробирке-приёмнике наблюдается образование белого творожистого осадка. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 2. *Открытие серы*

В сухую пробирку поместите равные количества полимера и металлического натрия (просушенного фильтровальной бумагой). Нагрейте в пламени спиртовки до

образования однородной массы. Горячую пробирку опустите в колбу с небольшим количеством воды, пробирка растрескивается, и масса растворяется в воде. Образующийся раствор отфильтруйте и к фильтрату добавьте каплю ацетата свинца. Наблюдается образование черного осадка. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 3. *Открытие азота*

В сухую пробирку поместите равные количества азотсодержащего полимера и металлического натрия и сплавьте над пламенем спиртовки. Происходит разложение полимера и образование цианида натрия (NaCN). Горячую пробирку опустите в колбу с небольшим количеством воды, пробирка растрескивается, и NaCN растворяется в воде. Образующийся раствор отфильтруйте и к фильтрату добавьте 1-2 капли FeSO₄. Образуется комплексный азотсодержащий анион [Fe(CN)₆]⁴⁻, который с FeCl₃ образует комплексную соль Fe₄[Fe(CN)₆]₃ сине-зеленого цвета. Напишите уравнения реакций:

1. Образование цианида натрия (NaCN) из полимера.
2. Образование соли, содержащей комплексный азотсодержащий анион [Fe(CN)₆]⁴⁻.
3. Образование берлинской лазури Fe₄[Fe(CN)₆]₃.

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 2. Предварительные испытания карбоцепных полимеров

Цель работы: установить природу неизвестного полимера по характеру летучих продуктов, образующихся при сжигании полимера и его растворимости:

Контрольные вопросы:

1. Полимеризация. Классификация основных методов получения.
2. Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Виды радикальной полимеризации. Реакционная способность мономеров и радикалов.
3. Ионная полимеризация. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в ионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при ионной полимеризации. Влияние природы растворителя.
4. Ионная полимеризация. Анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в ионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Инициирование, рост и обрыв цепи. Кинетика процесса.
5. Сополимеризация. Получение статистических, привитых и блок-сополимеров. Относительные реакционные способности мономеров и радикалов. Способы проведения полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии.

Техника безопасности: опыт 1 проводить в вытяжном шкафу, опыт 3 требует осторожного обращения с концентрированными кислотами и щелочами и выполнения правил нагревания на спиртовке.

Реактивы и оборудование: полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, поливинилацетат, поливиниловый спирт); растворители (дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон, хлороформ, бензол, этилацетат); разбавленные (10%) и концентрированные растворы кислот и щелочей (H₂SO₄, HNO₃, NaOH); тигельные щипцы, стеклянные палочки, пробирки, штативы, спиртовки, спички, пробки.

Опыт 1. *Поведение образца полимера при нагревании*

а) кусочек полимера укрепите в тигельные щипцы и внесите в пламя спиртовки (синий конус). Отметьте следующие признаки: поведение полимера в пламени (размягчение, плавление); степень горючести образца в пламени и вне пламени; окраска пламени; ощущение запаха продуктов горения.

б) погасите полимер и прикоснитесь к нему холодной стеклянной палочкой и быстро оттяните размягчённую часть полимера. Отметьте способность полимера вытягиваться в нить.

в) распознайте неизвестный полимер по поведению его при нагревании и горении в сравнении с результатами, приведенными в приложении 2. Результаты наблюдений представьте в виде таблицы 1.

Таблица 1 – Поведение полимера при нагревании и горении.

Название полимера	Формула полимера	Размягчение	Плавление	Цвет пламени и степень горючести	Запах продуктов горения	Способность вытягиваться в нить

Опыт 2. *Отношение полимера к действию кислот и щелочей*

В пробирки поместите по кусочку полимера и прилейте: а) разбавленные (10%) растворы кислот (H_2SO_4 , HNO_3) и щелочи NaOH ; б) концентрированные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3) и щелочи NaOH . Отметьте изменения, происходящие в пробирках при комнатной температуре и при нагревании. Сделайте вывод о химической устойчивости полимера.

Таблица 2 – Поведение полимера

Название полимера	Формула полимера	Разбав. H_2SO_4	Концентр. H_2SO_4	Разбав. HNO_3	Концентр. HNO_3	Разбав. NaOH	Концентр. NaOH

Опыт 3. *Качественное определение растворимости полимера*

В пробирку поместите 0,5 г образца полимера, добавьте 5 мл растворителя. Закройте пробкой и оставьте в штативе на 1 час при комнатной температуре, изредка встряхивая содержимое пробирки. По истечении часа отметьте изменения, происходящие в пробирке. Возможно либо полное растворение, либо ограниченное набухание, а также изменение окраски полимера или растворителя. В случае частичного растворения или набухания проверьте растворимость полимера при нагревании. Для этого пробирку с испытуемой смесью нагрейте на водяной бане и отметьте происходящие изменения. Результаты наблюдений сравните с растворимостью, представленной в приложении 2.

Таблица 3 – Растворимость полимера

Полимер	Вода дистиллированная	Этиловый спирт	Ацетон	Хлороформ или дихлорэтан	Бензол	Этил-ацетат

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 3. Распознавание волокон путём проведения пробных опытов на образцах известного состава

Цель работы: установить природу волокна на основании предварительных испытаний.

Контрольные вопросы:

1. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации.
2. Мономеры, элементарные стадии процесса. Кинетика поликонденсации. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации.
3. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация
4. Проведение поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз.
5. Классификация поликонденсационного типа: формальдегидные, сложноэфирные, амидные, эпоксидные.
6. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов.

Реактивы и оборудование: волокна (хлопок, шерсть, шёлк, вискоза, ацетатное волокно, капрон, лавсан, нитрон); растворители (этиловый спирт, ацетон, фенол концентрированный, диметилформамид – ДМФА, концентрированный раствор $ZnCl_2$, аммиачный раствор оксида меди, муравьиная и уксусная кислоты); разбавленные 10 % -ные и концентрированные растворы: $NaOH$, H_2SO_4 , HNO_3 ; тигельные щипцы, пробирки, пробки, спиртовки, спички, стеклянные палочки.

Опыт 1. Поведение волокна в пламени

Скрутите из волокна жгутик, закрепите его в тигельные щипцы и внесите в пламя спиртовки (синий конус). Отметьте следующие признаки: размягчение и плавление; горение в пламени и вне пламени; образование остатка; ощущение запаха продуктов горения. Распознайте неизвестные волокна по поведению в пламени в сравнении с результатами в приложении 3. Результаты наблюдений таблицы 2.

Таблица 4 – Поведение волокна в пламени

Тип волокна	Формула волокна и название	Размягчение	Плавление	Горение в пламени	Горение вне пламени	Остаток горения	Запах продуктов горения

Опыт 2. Исследование волокна на растворимость

Небольшой пучок волокон в выпрямленном состоянии или ткани (0,5-4 см) поместите в пробирку и налейте растворитель, а далее поступайте, как в предыдущей работе. Отметьте, в каких растворителях волокно растворяется, а в каких остаётся без изменения. Результаты наблюдений сравните с растворимостью волокон, представленных в приложении 3.

Таблица 5 – Исследование волокна на растворимость

Волокна или ткани	Аммиачный оксида меди	Концентрированный р-р хлорида	Ацетон	Фенол	Диметилформамид	Муравьиная кислота	Уксусная кислота

Опыт 3. Действие минеральных кислот и щелочей на волокна

В пробирки поместите пучок волокон и прилейте разбавленные растворы NaOH, H₂SO₄. Отметьте способность волокна растворяться при комнатной температуре и при нагревании. Затем испытайте действие концентрированных растворов: NaOH, H₂SO₄, HNO₃. Отметьте, какие изменения происходят с волокном. Сравните экспериментальные данные с результатами, представленными в приложении 3.

Таблица 6 Действие минеральных кислот и щелочей на волокна

Вид	Основа волокна, структурное звено	Разбав. H ₂ SO ₄	Концентр. H ₂ SO ₄	Концентр. HNO ₃	Разбав. NaOH	Концентр. NaOH

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 4. Определение молекулярной массы полимера методом концевых функциональных групп

Цель работы: определить молекулярную массу полимера методом концевых функциональных групп.

Контрольные вопросы:

1. Структура и основные физические свойства полимерных тел. Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул.
2. Свойства аморфных полимеров. Стеклообразное состояние. Высокоэластическое состояние. Вязко-текучее состояние.
3. кристаллические полимеры. Свойства кристаллических полимеров. Ориентированные структуры кристаллических полимеров.
4. Пластификация полимеров.
5. Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии.
6. Композиционные материалы.

Реактивы и оборудование: переосаждённый из фенола полиамид, 0,25М HCl, дистиллированная вода, 0,1М раствор NaOH, метилоранж; бюретка для титрования, колба мерная на 200 мл, колба для титрования, пипетка на 20 мл.

Ход работы.

Навеску переосаждённого из фенола полиамида массой 2 г поместите в мерную колбу на 200 мл, добавьте 20 мл 0,25М раствора HCl и доведите дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы перемешайте. Затем пипеткой отберите 20 мл, перенесите

в колбу для титрования, добавьте 2 капли метилоранжа и оттитруйте 0,1 М раствором NaOH из бюретки. Параллельно поставьте контрольный опыт, не содержащий полиамида.

Молекулярную массу определите по формуле:

$$M = \frac{V_1 \cdot 1000 \cdot g \cdot 2}{(V_k - V_a) \cdot V_p \cdot M \cdot K}$$

где:

V_k – объём 0,1М NaOH, пошедший на титрование кислоты в контрольной пробе, мл;

V_a – объём 0,1 М NaOH, пошедший на титрование кислоты в анализируемой пробе;

M – молярность щёлочи, моль/л

K – поправка к титру раствора NaOH;

V_1 – объём раствора, взятый для титрования;

V_p – объём раствора в мерной колбе.

Объём раствора в мерной колбе определяют по формуле:

$$V_p = V_n - \frac{g}{1,14}$$

где: V_n – номинальный объём колбы; g – навеска полиамида, г 1,14 г/см³ – плотность полиамида

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 5. Исследование кинетики набухания полимеров

Цель работы: исследовать кинетику набухания полимеров

Контрольные вопросы:

1. Истинные растворы и коллоидные системы.
2. Набухание. Неограниченное и ограниченное набухание.
3. Кинетика набухания полимеров Степень набухания
4. Седиментация макромолекул (ультрацентрифугирование).
5. Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты).

Техника безопасности: склянки с растворителями должны быть закрыты пробками и находиться в вытяжном шкафу, отработанные растворители слить в склянки с надписью «отработанный».

Реактивы и оборудование: навески полимера, нитки, растворители: толуол, этилацетат; фильтровальная бумага, секундомеры, аналитические весы.

Ход работы:

Берем навеску полимера (тип полимера и его массу указывать). Затем налейте в пробирку толуол, чтобы кусочек резины был полностью погружен в растворитель. С другой навеской поступите таким же образом, только в пробирку с кусочком резины налейте этилацетат. Через 15 мин достаньте образец набухшей резины из растворителя, осторожно промокните избыток растворителя фильтровальной бумагой и взвесьте на аналитических весах. После взвешивания образец вновь поместите в тот же растворитель и взвешивание

производите через каждые 15 мин (3-4 раза). После каждого взвешивания рассчитайте степень набухания по формуле:

$$a_r = \frac{m_\tau - m}{m_0} \cdot 100$$

где:

m_0 – первоначальная масса резины до набухания;

m – масса резины с провололкой до набухания;

m_τ – масса резины с провололкой после пребывания в растворителе t мин;

t – время набухания от начала опыта.

Исходные и полученные данные внесите в таблицу.

Таблица 7– Степень набухания резины в толуоле и этилацетате в зависимости от времени выдержки

Растворитель	m_0	m	Время (мин) выдержки и степень набухания							
			15		30		45		60	
			m_{15}	m_{15}	m_{30}	m_{30}	m_{45}	m_{45}	m_{60}	m_{60}
Толуол										
Этилацетат										

На основании полученных данных постройте график зависимости степени набухания резины от времени выдержки в толуоле и этилацетате. На графике укажите, какая кривая показывает степень набухания резины в толуоле, а какая – в этилацетате.

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 6. Получение геля поливинилового спирта. Химические реакции в студнях (кольца Лизеганга)

Цель работы: получение геля поливинилового спирта, проведение химических реакций в студнях (кольца Лизеганга)

Контрольные вопросы:

1. Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения.
2. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул.
3. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Сшивание полимеров (вулканизация каучуков, отверждение эпоксидных смол).
4. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Деструкция полимеров. Химическая деструкция. Физическая деструкция. Радиационная деструкция. Термоокислительная и фотохимическая деструкция. Механодеструкция.

Реактивы и оборудование: поливинилового спирта, тетрабората натрия, термостойкого стекла объемом 100 см³, стеклянная палочка, чашка Петри-2 шт, пробирки, термостойкий стакан-2 шт., 3,5% р-р желатина, 0,1% р-р дихромата калия, 0,5 н р-р нитрата серебра.

Ход работы:

Навеску поливинилового спирта массой 2 г помещают в стакан из термостойкого стекла объемом 100 см³. В стакан добавляют 40 см³ дистиллированной воды. Полученную смесь

нагревают до кипения при перемешивании стеклянной палочкой до полного растворения полимера, после чего раствор охлаждают. Одновременно готовят раствор тетрабората натрия 1 г декагидрата тетрабората натрия растворяют в 20 см³ дистиллированной воды. В раствор поливинилового спирта вливают раствор тетрабората натрия (количества растворов указывает преподаватель) и перемешивают смесь стеклянной палочкой. Отмечают изменения, происходящие в смеси. Изучают механические свойства полученного продукта. Для этого шарик сшитого поливинилового спирта сбрасывают с высоты 0,5–1 м на твердую поверхность и оставляют на ней до окончания занятия.

Опыт 1. *Получение колец Лизеганга в чашке Петри*

Заранее приготовленный 3,5 % гель желатина в 0,1 % растворе бихромата калия расплавляют нагреванием и наливают тонким слоем в чашку Петри, которую закрывают крышкой и охлаждают водопроводной водой для ускорения желатинирования. На середину образовавшегося студня наносят 3–4 капли 0,5 н. раствора азотнокислого серебра, закрывают чашку и оставляют ее в холодильнике. Через 2 часа отмечают, что красно-оранжевый осадок бихромата серебра расположился концентрическими кольцами

Опыт 2. *Получение колец Лизеганга в пробирке*

Раствор желатина выливают в пробирку. После желатинизации на поверхность слоя наливают 8,5 % раствор AgNO₃ слоем толщиной 2–3 мм. Через 2 часа отмечают вид слоев в пробирке. Напишите уравнения реакции. Сделайте вывод.

Сделайте вывод по лабораторной работе.

МОДУЛЬ 2. ХИМИЯ БИОПОЛИМЕРОВ

Лабораторная работа № 7. Влияние pH на величину набухания желатина

Цель работы: изучить влияние pH на величину набухания желатина.

Контрольные вопросы:

1. Общие представления о химии биополимеров Биополимеры как структурная основа живых организмов.
2. Биологические функции биополимеров:
3. Роль нековалентных взаимодействий в функционировании биополимеров.
4. Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.

Реактивы и оборудование: желатин, 0,1 М растворы HCl, NaOH, CH₃COOH, CH₃COONa.

Ход работы:

В три пробирки внесите по 0,5 г порошка желатина. С помощью полоски миллиметровой бумаги измерьте высоту слоя сухого желатина (h_0). В пробирки налейте соответственно: в первую 6 мл 0,1 М HCl; во вторую 6 мл 0,1 М NaOH; в третью – 3 мл 0,1 М CH₃COOH ($K=1,8 \cdot 10^{-5}$) и 3 мл 0,1 М CH₃COONa. Содержимое пробирок перемешайте и оставьте на 20 мин. Через 20 мин измерьте высоту слоя набухшего желатина (h), рассчитайте степень набухания и pH растворов. Результаты измерений занесите в таблицу. Объясните наблюдаемую зависимость степени набухания желатина от pH. Для определения ИЭТ желатина постройте график зависимости $h = f(pH)$. ИЭТ найдите, опустив из точки минимума на кривой перпендикуляр на ось абсцисс.

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 8. Качественные реакции белков

Цель работы: провести качественные реакции на белки

Контрольные вопросы:

1. Строение, свойства и функции белков Структура белков, уровни структурной организации белковых молекул.
2. Первичная структура белка. Вторичная и надвторичная структура белка.
3. Образование третичной структуры белка, связи, участвующие в ее создании. Доменная организация белков, четвертичная структура белка. Формирование трехмерной структуры белка.
4. Структура фибриллярных белков
5. Структура глобулярных белков

Реактивы и оборудование: белок, 10–20% раствора гидроксида натрия, 1% раствора сульфата меди, раствора ацетата свинца, влажной лакмусовой бумажки, концентрированной азотной кислоты.

Опыт 1. Биуретовая реакция

К 1 мл исследуемого 1% раствора белка добавляют равный объем 10% раствора гидроксида натрия (NaOH) и затем 2–3 капли 1% раствора сульфата меди (CuSO₄). При положительной реакции появляется фиолетовая окраска с красным либо синим оттенком. Сделать вывод и написать уравнение реакции.

Опыт 2. Реакция на «слабосвязанную серу»

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

Опыт 3. Ксантопротеиновая реакция белков

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

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

В пробирку наливают несколько капель неразбавленного белка и прибавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты и несколько капель глиоксиловой кислоты. Смесь слегка нагревают до растворения образующегося осадка, охлаждают и, сильно наклонив пробирку, осторожно по стенке приливают концентрированную H₂SO₄ так, чтобы обе жидкости не смешивались. Через 5–10 минут на границе раздела двух слоев наблюдают образование красно-фиолетового кольца. Сделать вывод и написать уравнение реакции.

Опыт 5. *Нингидриновая реакция*

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

Опыт 6. *Реакция Сакагучи*

К 2 мл 1% разбавленного раствора белка куриного яйца добавляют 2 мл 10% гидроксида натрия (NaOH) и несколько капель 0,2% спиртового раствора α -нафтола. Содержимое пробирки хорошо перемешивают. Затем приливают 0,5 мл гипобромита натрия (NaBrO) или гипохлорита натрия (натрий хлорноватистокислый – NaOCl), перемешивают. Тотчас появляется красное, постепенно усиливающееся окрашивание. Немедленно добавляют 1 мл 40% раствора мочевины для стабилизации быстро развивающегося оранжево-красного окрашивания. Эта реакция характерна для соединений, содержащих остаток гуанидина, и указывает на присутствие в белковой молекуле аминокислоты-аргинина. Сделать вывод и написать уравнение реакции.

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 9. Выделение крахмала и исследование его свойств

Цель работы: выделение крахмала и исследование его свойств.

Контрольные вопросы:

1. Олиго- и полисахариды Природные углеводы и их производные.
2. Олигосахариды, структура и свойства.
3. Полисахариды, структура, классификация, свойства.
4. Биологическая роль полисахаридов, структурные и резервные полисахариды.
5. Гликопротеины и протеогликаны. Мукополисахариды.

Реактивы и оборудование: картофель, марля, раствор йода в йодистом калии, 10% раствор серной кислоты.

Ход работы.

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

1. Проверить растворимость крахмала в воде (горячей и холодной). Сделать вывод.
2. Проверить реакцию йода с крахмалом. Для этого капнуть раствора йода в йодистом калии. на выделенный крахмал.
3. Кислотный гидролиз крахмала.

В пробирку наливают 2 мл крахмального клейстера и добавляют 2 мл 10% раствора серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и через равные промежутки времени (2 минуты) пипеткой отбирают пробы раствора (по 0,5 мл) в 5–6 пробирок. В охлажденные пробы добавляют по 1–2 капли раствора йода в йодистом калии. Нагревание раствора прекращают, когда проба раствора с йодом становится слабожелтой (не изменяет цвета). После охлаждения с гидролизатом проводят качественную реакцию на глюкозу (нейтрализуют по каплям 10% раствором гидроксида натрия и добавляют 0,5 мл 1% раствора сульфата меди (II). Верхнюю часть пробирки осторожно нагревают до кипения).

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 10. Получение препарата уреазы и исследование ферментной активности

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

Контрольные вопросы:

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

Реактивы и оборудование: семена арбуза семечки кабачка, 1 %-ного раствора мочевины фенолфталеин, ступке водяную баню

Ход работы.

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

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

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

Влияние некоторых токсикантов на активность уреазы

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

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

Сделайте вывод по лабораторной работе.

III. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Примеры тестовых заданий

1. Цепная молекула полимера это:
а) макромолекула; б) мономер; в) мегамолекула; г) изомер.
2. Процесс образования высокомолекулярного вещества путем соединения друг с другом исходных низкомолекулярных веществ, называется:
а) полимеризация; б) диспропорционирование; в) сополимеризация; г) поликонденсация.
3. Реакцию, в которую вступают смеси полимеров называют смешанной полимеризацией или:
а) димеризацией; б) тримеризацией; в) сополимеризацией; г) ионизацией.
4. Процесс образования полимера из низкомолекулярного соединения, содержащего две или несколько функциональных групп с выделением простого вещества, называется:
а) поликонденсация; б) олигомеризация; в) полимеризация; г) димеризация.
5. Практически невозможно растворить макромолекулы полимеров:
а) линейных; б) разветвленных; в) пространственных (сшитых); г) термопластичных.
6. Структура с беспорядочным взаимным расположением макромолекул, называется:
а) упорядоченная; б) кристаллическая; в) аморфная; г) смешанная.
7. Для улучшения механических свойств полимеров в их состав вводят:
а) разрыхлители; б) наполнители; в) катализаторы; г) стабилизаторы.
8. Процесс, позволяющий получить изделия с большей эластичностью и меньшей хрупкостью, называется:
а) «сшивание»; б) пластификацией; в) наполнением; г) стабилизацией.
9. Укажите свойства, общие для как для коллоидных растворов, так и для растворов ВМС:
а) небольшая величина осмотического давления; б) гомогенность; в) растворы образуются самопроизвольно; г) светорассеяние.
10. Процесс, образования растворов сопровождается:
а) ограниченным набуханием; б) неограниченным набуханием; в) уменьшением свободной энергии Гиббса; г) увеличением свободной энергии Гиббса.
11. Набухание – это
а) самопроизвольное слияние жидких капель; б) равномерное распределение частиц в объеме; в) самопроизвольный процесс поглощения полимером растворителя; г) изменение конформации макромолекул.
12. Примером неограниченного набухания является:
а) набухание желатина в горячей воде; б) набухание желатина в холодной воде; в) набухание каучука в бензине; г) все варианты.
13. Ограниченно набухают полимеры, имеющие:
а) ионные связи между макромолекулами; б) химические связи —«мостики» между макромолекулами; в) водородные связи; г) донорно-акцепторные связи.
14. Укажите, какие ВМС являются биополимерами:
а) белки; б) крахмал; в) натуральный каучук; г) гликоген.
15. Раствор белка в изоэлектрической точке имеет максимальное значения:
а) вязкости; б) осмотического давления; в) скорости коагуляции; г) скорости желатинирования.

Вопросы для подготовки к экзамену

1. Общие представления о высокомолекулярных соединениях (ВМС), основные понятия и определения.
2. Понятия о полимерах, биополимерах, олигомерах, макромолекулах, мономерном звене, степени полимеризации, контурной длине цепи. Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения.
3. Особые физико-химические свойства полимерных веществ.
4. Классификация полимеров в зависимости от происхождения, строения основной цепи, топологии макромолекул.
5. Классификация полимеров по происхождению.
6. Классификация полимеров по строению главной цепи.
7. Понятие о гомо- и сополимерах.
8. Гомоцепные и гетероцепные полимеры.
9. Понятие о стереорегулярности полимеров. Примеры.
10. Стереоиomerия и стереорегулярные макромолекулы. Изотактические и синдиотактические, атактические полимеры.
11. Классификация полимеров по отношению к нагреванию. Примеры полимеров.
12. Способы полимеризации. Полимеризация. Классификация основных методов получения.
13. Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи.
14. Виды радикальной полимеризации. Реакционная способность мономеров и радикалов.
15. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в ионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при ионной полимеризации. Влияние природы растворителя.
16. Анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в ионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Инициирование, рост и обрыв цепи. Кинетика процесса.
17. Сополимеризация.
18. Получение статистических, привитых и блок-сополимеров. Относительные реакционные способности мономеров и радикалов.
19. Способы проведения полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии.
20. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Мономеры, элементарные стадии процесса.
21. Кинетика поликонденсации. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации.
22. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация.
23. Проведение поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз.
24. Сравнение процессов полимеризации и поликонденсации.
25. Классификация поликонденсационного типа: формальдегидные, сложноэфирные, амидные, эпоксидные.
26. Структура и основные физические свойства полимерных тел. Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул.
27. Свойства аморфных полимеров. Стеклообразное состояние. Высокоэластическое состояние. Вязко-текучее состояние.
28. кристаллические полимеры. Свойства кристаллических полимеров. Ориентированные структуры кристаллических полимеров.
29. Пластификация полимеров.
30. Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии.
31. Композиционные материалы.

32. Классификация волокон (с примерами).
33. Понятие о пластмассах. Норпласты.
34. истинные растворы и коллоидные системы.
35. Набухание Неограниченное и ограниченное набухание. Кинетика набухания полимеров. Степень набухания.
36. Седиментация макромолекул (ультрацентрифугирование).
37. Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты).
38. Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения.
39. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул.
40. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Сшивание полимеров (вулканизация каучуков, отверждение эпоксидных смол).
41. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Деструкция полимеров. Химическая деструкция. Физическая деструкция Радиационная деструкция. Термоокислительная и фотохимическая деструкция. Механодеструкция.
42. Общие представления о химии биополимеров. Биополимеры как структурная основа живых организмов.
43. Биологические функции биополимеров.
44. Роль нековалентных взаимодействий в функционировании биополимеров. Амфифильность биополимеров и способность к самоорганизации.
45. Строение, свойства и функции белков Структура белков, уровни структурной организации белковых молекул.
46. Первичная структура белка.
47. Вторичная и надвторичная структура белка.
48. Образование третичной структуры белка, связи, участвующие в ее создании. Доменная организация белков,
49. четвертичная структура белка.
50. Структура фибриллярных белков.
51. Структура глобулярных белков.
52. Олиго- и полисахариды Природные углеводы и их производные.
53. Олигосахариды, структура и свойства.
54. Полисахариды, структура, классификация, свойства.
55. Биологическая роль полисахаридов, структурные и резервные полисахариды.
56. Гликопротеины и протеогликаны.
57. Мукополисахариды.
58. Полинуклеотиды и нуклеиновые кислоты. Классификация и номенклатура. Роль нуклеиновых кислот в живом организме.
59. Первичная структура нуклеиновых кислот.
60. Вторичная структура нуклеиновых кислот, двойная спираль ДНК. Комплементарные взаимодействия нуклеиновых оснований.
61. Полиморфизм двойной спирали ДНК: А-, В-, и Z-формы ДНК.
62. Третичная структура ДНК (суперспирализация).
63. Макромолекулярная структура и функции РНК, типы РНК: рибосомная, транспортная, матричная.
64. Надмолекулярные структуры.
65. Белок-белковые взаимодействия. Особенности строения и функционирования олигомерных белков.
66. Комплексы белков с природными олигоаминами и синтетическими полиэлектролитами.
67. Надмолекулярные структуры внеклеточного матрикса.

IV. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Содержание учебного материала

Модуль 1. Физико-химия высокомолекулярных соединений

1.1 Основные понятия и определения. Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических дисциплин. Её роль в научно-техническом прогрессе и основные исторические этапы ее развития. Понятия о полимерах, биополимерах, олигомерах, макромолекулах, мономерном звене, степени полимеризации, контурной длине цепи. Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения. Важнейшие свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул. Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна и пленки, покрытия, клеи). Классификация полимеров в зависимости от происхождения, строения основной цепи, топологии макромолекул. Природные и синтетические полимеры. Органические, элементоорганические и неорганические полимеры. Линейные, разветвленные, лестничные и сшитые полимеры, дендримеры. Гомополимеры, сополимеры, блок-сополимеры, привитые сополимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры.стереоизомерия и стереорегулярные макромолекулы. Изотактические и синдиотактические полимеры.

1.2 Синтез полимеров. Полимеризация. Классификация основных методов получения полимеров. Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся при радикальной полимеризации. Полимеризация при глубоких степенях превращений. Обрыв цепи. Реакционная способность мономеров и радикалов. Радикальная сополимеризация. Получение статистических, привитых и блок-сополимеров. Относительные реакционные способности мономеров и радикалов. Роль стерических, полярных и других факторов. Способы проведения полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии. Ионная полимеризация. Катионная и анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в ионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при ионной полимеризации. Влияние природы растворителя. Кинетика процесса. «Живые цепи».

1.3 Синтез полимеров Поликонденсация. Поликонденсация (конденсационная полимеризация). Типы реакций поликонденсации. Основные различия полимеризационных и 6 поликонденсационных процессов. Мономеры, элементарные стадии процесса. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации. Кинетика поликонденсации. Проведение поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз. Синтез мономеров. Препаративные и промышленные методы синтеза мономеров, применяемых для получения полимеров по реакциям полимеризации и поликонденсации. Теоретические и технологические особенности этих методов. Технологические процессы производства базового сырья для мономеров (переработка нефти и угля, природного и попутного газов).

1.4 Полимерные тела и поведение полимеров в растворах. Структура и основные физические свойства полимерных тел. Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул. Аморфные и кристаллические полимеры. Свойства аморфных полимеров. Высокоэластическое состояние. Стеклообразное состояние. Особенности полимерных стекол. Хрупкость полимеров. Вязко-текучее состояние. Пластификация полимеров. Свойства кристаллических полимеров. Ориентированные структуры кристаллических и аморфных полимеров. Анизотропия механических свойств. Композиционные материалы.

1.5 Макромолекулы в растворах. Неограниченное и ограниченное набухание. Определение размеров макромолекул. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов. Диффузия макромолекул в растворах. Седиментация макромолекул (ультрацентрифугирование). Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты). Концентрированные растворы полимеров и гели.

1.6 Химические превращения полимеров. Получение изделий из полимеров. Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Деструкция полимеров. Механизм цепной и случайной деструкции. Деполимеризация. Термоокислительная и фотохимическая деструкция. Механодеструкция. Радиационная деструкция. Принципы стабилизации полимеров. Сшивание полимеров (вулканизация каучуков, отверждение эпоксидных смол). Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и изделий. Привитые и блок-сополимеры – основные принципы синтеза и физико-химические свойства. *Получение изделий из полимеров.* Однородные и композиционные пластмассы. Состав пластических масс и назначение отдельных компонентов композиций: полимер, наполнитель, краситель, отвердитель, стабилизатор, пластификатор, антиоксидант. Переработка полимеров: каландрование, литье, прямое прессование, формование, экструзия, вспенивание, армирование, прядение волокон. Вторичная переработка пластмасс.

Модуль 2. Химия биополимеров

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

2.2 Строение, свойства и функции белков. Структура белков, уровни структурной организации белковых молекул. Первичная структура белка. Зависимость биологических свойств белков от первичной структуры. Вторичная и надвторичная структура белка. Образование третичной структуры белка, связи, участвующие в ее создании. Доменная организация белков, четвертичная структура белка. Формирование трехмерной структуры белка.

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

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

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

Перечень основной и дополнительной литературы

Основная литература

1. Елисеев, С.Ю. Общая и неорганическая химия: введение в химический эксперимент: практикум для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по специальности 1-02 04 01 «Биология и химия» / С.Ю. Елисеев, Е.Н. Мицкевич; М-во образования Республики Беларусь, Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка. – Минск: БГПУ, 2020. – 195 с.
2. Химия элементов: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по медицинским направлениям / Э.Т. Оганесян [и др.]. – Москва: Юрайт, 2023. – 250 с.
3. Сироткин, О.С. Химия (основы единой химии): учебник для всех направлений бакалаврианта и магистратуры / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин. – Москва: КНОРУС, 2023. – 361 с.
4. Борщевский, А.Я. Физическая химия: учебник в 2 т.: для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 «Химия», 18.03.01 «Химическая технология», 03.03.01 «Прикладная математика и физика» (квалификация (степень) «бакалавр»). Т. 1: Общая и химическая термодинамика / А.Я. Борщевский. – Москва: ИНФРА-М, 2023. – 604 с.

Дополнительная литература

1. Ступень, Н.С. Основы химии полимеров: учебно-методический комплекс для студентов специальности 1-02 04 01 «Биология и химия» / Н.С. Ступень; Учреждение образования «Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина». – Брест: БрГУ имени А.С. Пушкина, 2020. – 214 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

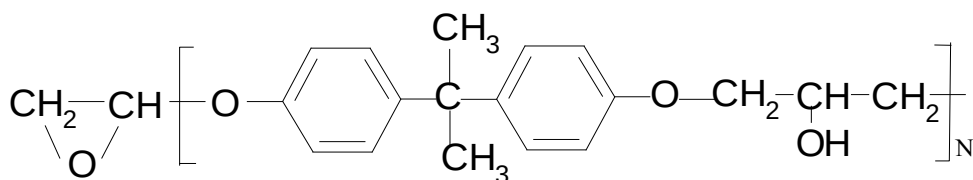
Полимеры, получаемые реакцией полимеризации

Название полимеров	Мономеры	Получение, строение	Свойства	Применение
Полиэтилен	Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ <i>Низкого давления:</i> – ионная полимеризация; – низкое и нормальное давление; – катализаторы Циглера – Натта; <i>Высокого давления:</i> – радикальная полимеризация; – высокое давление; – высокая температура	Линейная структура, высокая степень кристалличности, большая плотность. Средняя $M_r = 50-800$ тыс. Твердость незначительная, неустойчив к высоким температурам. В тонком слое полиэтилен прозрачен	Пленка используется для упаковки, теплиц, трубы для воды и агрессивных жидкостей, шланги, декоративные плитки и покрытия против коррозии и атмосферных воздействий, предметы быта
Полипропилен	Пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ CH_3 – ионная полимеризация; – катализаторы Циглера – Натта	Средняя $M_r = 300-700$ тыс. Отличается значительно большей прочностью, чем полиэтилен, линейная структура, способен кристаллизоваться, термопластичен	Водопроводные трубы, облицовочный материал с антикоррозионными свойствами. Пленка применяется в качестве упаковки, гидроизоляционного материала. При добавлении порошка в асфальт последний становится более прочным, износостойким, термостойким. Для получения канатов, деталей и др.
Поливинилхлорид (ПВХ)	Винилхлорид (моноклорэтан) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ Cl – радикальная полимеризация; – в эмульсии (эмульгаторы: поливиниловый, спирт, желатин, полиакриловая кислота и др.)	Средняя $M_r = 62-155$ тыс. Обладает высокой прочностью, устойчивостью к агрессивным средам, электроизоляционными свойствами (винипласт, непластифицированный ПВХ). Пластифицированный ПВХ – пластикат – мягкий, морозостойкий материал	Линолеум, гидрои газоизоляционные пленки и листы для емкостей и бассейнов, обои, трубы, не боящиеся коррозии, поручни, пенопласт (на бумажной основе), искусственная кожа, плащи и др.

Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ – радикальная полимеризация; – блочный или эмульсионный метод; – инициаторы	Блочный полистирол имеет среднюю $M_r = 60\text{--}200$ тыс. Характеризуется высокой чистотой, пропускает до 90% излучения видимой части спектра. Сополимер с синтетическим каучуком ударопрочный материал.	Декоративные плитки, стекла, изоляция холодильников, тепло- и звукоизоляция, канализационные трубы, санитарно-техническое оборудование, лаки, краски, пленки для гидроизоляции, бытовые изделия и др.
------------	---	---	---	---

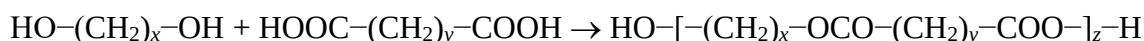
Полимеры, получаемые реакцией поликонденсации

Эпоксидные полимеры – полимеры эпихлоргидрина глицерина и 4,4-дигидроксидифенилпропана



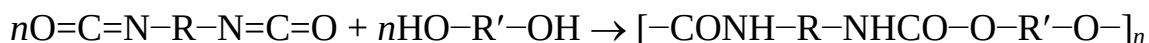
Высокие атмосферо- и водостойкие качества. Обладают инертностью ко многим химическим и агрессивным явлениям, проявляют высокие электроизоляционные свойства. Легко совмещаются с другими полимерами, образуя композиты с антикоррозионными свойствами.

Полиэфирные полимеры – образуются при взаимодействии гликолей или многоатомных спиртов с двухосновными кислотами или их ангидридами.



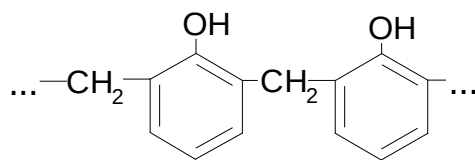
Материалы на их основе обладают высокой атмосферо- и водостойкостью. Волокна не мнутся, не истираются, прочны. Используются при производстве белья, тканей, ковров, лаков, эмалей, грунтовок, материалов для внутренней отделки помещений.

Полиуретаны – полимеры ди- или полиизоцианатов с многоатомными спиртами.

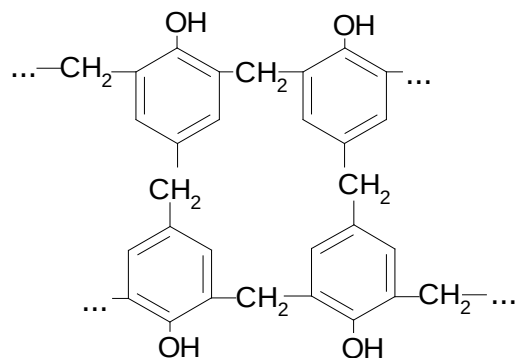


Высокие газо- и атмосферостойкие, тепло- и звукоизоляционные материалы, эластичные и каучукоподобные. Антикоррозионные лаки и клеи, пленкообразующие материалы в лакокрасочной промышленности, изоляционные плиты в строительстве, склеивание резины с металлом и т. д.

Фенолформальдегидные полимеры – продукты поликонденсации фенола или его производных с формальдегидом. Новолачные (линейные) термопластичны и растворимы, резит (пространственные), термореактивны нерастворимы, резитол – эластичные, резиноподобные соединения, набухающие в органических растворителях. Обладают высокой износо- и коррозионноустойчивостью, электроизоляторы, устойчивы к нагрузкам.

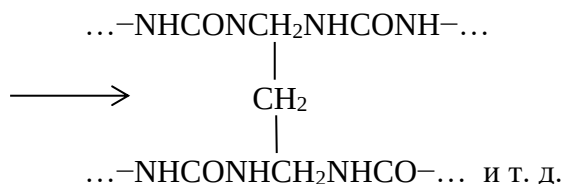


новолачная смола



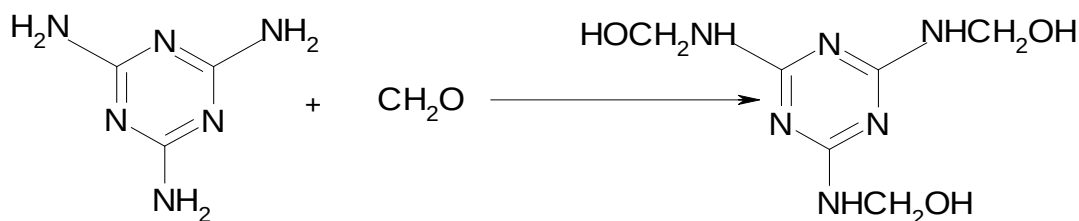
резольная смола

Мочевино-формальдегидные полимеры – получают поликонденсацией мочевины и формальдегида.



Светлоокрашены или бесцветны, светостойки, тверды, термостойки. Отделочные материалы, лаки, клеи, пористые и композиционные материалы.

Меламиноформальдегидные полимеры – продукты взаимодействия меламина с формальдегидом.



Высокие водо- и атмосферостойкие свойства, механически прочны при высокой температуре. В качестве композиционной добавки используются для производства прессматериалов, декоративных бумажно-слоистых пластиков, лаков, красок, водостойкой бумаги и др.

Полиамидные полимеры – продукт поликонденсации ω-аминокарбоновых кислот (см. стр. 50–51). Шелкоподобные, прочные, устойчивые к истиранию ткани.

Полиэфирные волокна (например, полиэтилентерефталатное) – лавсан, терилен, дакрон. Продукт реакции поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты. Немнущееся прочное, устойчивое к истиранию волокно. Ткани на его основе применяются в производстве верхней и нижней одежды, ковровых покрытий (в смеси с шерстью).

Полиакрилонитрильные волокна (нитрон, пан, орлон, крилон, акрил) – продукт полимеризации нитрила акриловой кислоты ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$). Шерстеподобное, прочное и теплопроводное волокно, не требует глажения, легко электризуется.

Приложение 2

Таблица 2.1 – Поведение пластмасс при нагревании и горении

Вид пластмассы	Отношение к горению	Характер горения	Окраска пламени	Запах продуктов горения
Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$	Размягчается, можно вытянуть в нить	Горит слабым пламенем без копоти с оплавлением и подтеканием полимера. Горит вне пламени	Верх пламени желтый, у основания синевато-голубой	Горящей парафиновой свечи
Полипропилен $[-CH_2-CH-]_n$ CH_3	Размягчается, можно вытянуть в нить	Горит слабым пламенем без копоти с оплавлением и подтеканием полимера. Горит вне пламени	Верх пламени желтый, у основания синевато-голубой	Жженой резины или горячего сургуча
Поливинилхлорид $[-CH_2-CH-]_n$ Cl	Размягчается при 60-70°С, выше 110-120°С разлагается	Загорается не сразу, при удалении из пламени гаснет	У основания зеленоватая	Резкий, хлористого водорода
ПММК CH_3 $[-CH_2-C-]_n$ $COOCH_3$	Размягчается	Горит медленно, пламя слегка коптящее, с потрескиванием и искрами	Пламя желтое с синей каймой у краев	Острый, цветущей герани или фруктовой эссенции
Полистирол $[-CH_2-CH-]_n$ C_6H_5	Размягчается и легко вытягивается в нить	Загорается быстро, пламя слегка коптящее, с потрескиванием и искрами. Горит вне пламени	Пламя желтое	Сладковатый, напоминающий цветущие геацинты

Таблица 2.2 – Растворимость полимеров

Полимер	Вода дистиллированная	Этиловый спирт	Ацетон	Хлороформ или дихлорэтан	Бензол	Этил-ацетат
Полиэтилен	—	—	—	Р	Р	—
Полипропилен	—	—	—	Р	Р	—
Полистирол	—	—	Р	Р	Р	—
Поливинилхлорид	—	—	Ограниченно набухает	Р	Ограниченно набухает	—
Полиметилметакрилат	—	—	Р	Р	Р	Р
Поливинилацетат	—	Р	Р	Р	Р	Р
Поливиниловый спирт	Р	—	—	—	—	—

Приложение 3

Таблица 3.1 – Поведение волокон в пламени

Тип волокна	Формула волокна и название	Размягчение	Плавление	Горение пламени	Горение вне пламени	Остаток горения	Запах продуктов горения
Хлопок	$C_6H_7O_2(OH)_3$ целлюлоза	–	–	горит быстро	–	серый пепел	жженой бумаги
Шерсть и натураль- ный шелк	белок	–	–	горит быстро	–	хрупкий шарик хруп- кого цвета	жженных перьев
Вискоза	целлюлоза	раз- лаг. при 180– 200°C	–	горит быстро	–	легко рассып- чат. се- рый пе- пел	жженой бумаги
Ацетатные волокна	$[CH_3COOCH_2CH_2O]$ диацетилцел- люлоза	размяг. при 170°C	плавится при 220°C– 240°C	быстро желтым пламе- нем	го- ре- ние пре- кра- ща- ется	нехруп- кий ша- рик темно- бурого цвета	уксуса
Полиамид	$[-NH-(CH_2)_5-CO-]$ капрон	размяг. при 200°C	плавится при 210°C– 225°C	–	–	твердый блестя- щий ша- рик тем- ного цвета	неприят- ный за- пах
Полиэфир	лавсан	–	плавится при 250°C– 265°C	горит копотью	го- рит	темный шарик с блеском	–
Полиакри- лонитрил	нитрон	–	не пла- вится, а разлаг. 267°C– 300°C	горит	го- рит	твердый темный не бле- стящий шарик	харак- терный запах

Таблица 3.2 – Растворимость волокон

Волокна или ткани	Аммиачный оксида меди	Концентриро- ванный р-р хлорида цинка	Ацетон	Фенол	Диметилфор- мамид	Муравьиная кислота	Уксусная кислота
Хлопок	Р	Р	Н	Н	–	–	–
Шерсть	–	–	–	–	–	–	–
Шелк	–	–	–	–	–	к Р	к Р
Вискоза	Н и Р	–	Н	Н	Р	–	–
Ацетатное	Н и Р	–	Р	Р	Р	Р	Р
Капрон	–	–	–	Р	Р	Р	–
Лавсан	–	–	–	Р	–	–	–
Нитрон	–	Р	–	–	Р	–	–

Обозначения в таблице: Р – растворяется, Н – набухает, к. Р – растворяется концентрированным раствором, Н и Р – набухает и медленно растворяется.

Таблица 3.3 – Действие минеральных кислот и щелочей на волокна (при комнатной температуре)

Вид	Основа во- локна, структур- ное звено	Разбав. H ₂ SO ₄	Концентр. H ₂ SO ₄	Разбав. HNO ₃	Концентр. HNO ₃	Разбав. NaOH	Концентр. NaOH
Хлопок	Целлю- лоза	У	Р		Р	У	Н
Шерсть и шелк	Белок	У	Разруша- ется		Сильно набухает и окрашива- ется в жел- тый	Р	Р
Вискоза	Целлю- лоза	Потеря прочно- сти	Р		Р	У	Р
Ацетатное	Диацетил- целлюлоза	Потеря прочно- сти при нагрева- нии	Р		Р	У	Р
Капрон	Полиамил	У	Р		Р	У	У
Анид (нейлон)	Полиамид	У	Р		Р	У	У
Энант	Полиамид	У	Р		У	У	У
Лавсан	Полиэфир	У	Р		У (при нед- лительном действие)	У	У
Нитрон	Полинит- риацети- ловой кис- лоты	У	Р		У (при нед- лительном действие)	У	Р

Обозначения в таблице: У – устойчиво; Р – растворяется; Н – набухает.

Учебное издание

**ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ
ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОСТИ 6-05-0113-03
ПРИРОДОВЕДЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
(ПО НАПРАВЛЕНИЮ БИОЛОГИЯ И ХИМИЯ)**

Учебно-методический комплекс по учебной дисциплине

Составители:

**ШАТОВА Елена Алексеевна
БАЛАЕВА-ТИХОМИРОВА Ольга Михайловна**

Технический редактор

Г.В. Разбоева

Компьютерный дизайн

Л.В. Рудницкая

Подписано в печать 10.10.2024. Формат 60х84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 4.65. Уч.-изд. л. 5.01. Тираж 40 экз. Заказ 137.

Издатель и полиграфическое исполнение – учреждение образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

Свидетельство о государственной регистрации в качестве издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/255 от 31.03.2014.

Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».
210038, г. Витебск, Московский проспект, 33.