

ПРОГРАММА

курса “**Высокомолекулярные соединения**” для студентов-нанобиотехнологов,
VII семестр, 2009 учебный год (24 часа).

Лекции читает доцент каф. ВМС Лысенко Е.А.

I РАЗДЕЛ: «Общие представления о высокомолекулярных соединениях. Строение и свойства изолированных макромолекул. Полимеры как материалы».

Лекция № 1. Введение. Основные понятия химии высокомолекулярных соединений. Особенности полимеров как особого класса химических соединений.

Основные понятия и определения: высокомолекулярное соединение, макромолекула, полимер, мономер, олигомер, мономерное звено, полимеризация, деполимеризация, деструкция. Понятие о молекулярной массе и степени полимеризации макромолекул.

Основные отличия свойств полимеров от свойств низкомолекулярных соединений (суммирование или нивелирование свойств с ростом молекулярной массы, анизотропность, отсутствие газообразного состояния, адгезивность, структурирование), обусловленность этих отличий высокими значениями молекулярной массы и цепочечным строением полимерных молекул.

Среднемассовая и среднечисленная молекулярные массы полимеров. Понятия о молекулярно-массовом распределении (ММР), интегральной и дифференциальной функциях распределения полимеров по молекулярным массам, коэффициенте полидисперсности. Полидисперсность синтетических и природных полимеров.

Лекция № 2. Принципы синтеза, классификация и основные классы высокомолекулярных соединений. Изомерия полимеров.

Принципы синтеза полимеров: цепная полимеризация и поликонденсация. Причины появления полидисперсности у полимерных образцов. Химическая классификация полимерных соединений: природные и синтетические, карбоцепные и гетероцепные, гомополимеры и сополимеры. Номенклатура.

Важнейшие представители синтетических полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полиизопрен, тефлон, полиамиды, полиэферы и полисилоксаны). Роль полимеров как материалов (пластмассы, эластомеры, волокна, адгезивные материалы). Белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды как важнейшие представители биополимеров. Роль макромолекул в структурной организации и функционировании живой материи.

Изомерия макромолекул. Понятие о конфигурации. Линейные, разветвленные, лестничные, звездообразные и сшитые полимеры. Особенности конфигурационной изомерии синтетических полимеров: голова-голова, голова-хвост, цис-, транс-. Стереорегулярные синтетические полимеры (изо- и синдиотактические), примеры, описание с использованием проекций Фишера.

Лекция № 3 Гибкость как фундаментальное свойство макромолекул. Качественное и количественное описание.

Понятие о гибкости макромолекул и конформации. Представления о форме и размерах изолированной полимерной цепи, способах их количественного описания. Характеристики статистического клубка - среднее квадратичное расстояние между концами цепи, среднее квадратичный радиус инерции.

Модель свободно-сочлененной цепи. Контурная длина макромолекулы и среднее квадратичное расстояние между концами цепи. Степень свернутости макромолекулы. Модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением.

Невалентные взаимодействия боковых заместителей и заторможенность внутреннего вращения в основной цепи макромолекулы. Связь гибкости макромолекул с их химическим строением: факторы, влияющие на гибкость реальных цепей.

Применение модели свободно-сочлененной цепи для описания реальных макромолекул. Понятие о статистическом сегменте Куна. Его физический смысл. Использование сегмента Куна для расчета контурной длины и среднее квадратичного расстояния между концами реальной полимерной цепи. Понятие персистентной длины жесткоцепной макромолекулы, ее связь с сегментом Куна.

Лекция № 4 Структура и механические свойства полимеров в твердом состоянии. Полимеры как материалы.

Кристаллические и аморфные полимеры. Термодинамические и кинетические условия кристаллизации полимеров, структура полимерных кристаллов. Стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния полимеров. Деформационные и прочностные свойства полимеров, связь с агрегатным состоянием и молекулярной структурой. Вязкость и особенности течения полимерных расплавов.

Особенности полимеров как материалов, связь с цепным строением макромолекул. Долговечность полимерных материалов. Основные классы полимерных материалов: пластмассы (стекла), волокна, каучуки, адгезивы - особенности структуры и механических свойств. Сравнение полимеров с другими классами современных материалов, перспективы и направления развития полимерных технологий.

II РАЗДЕЛ: “Растворы полимеров и полиэлектролиты. Методы исследования полимеров в растворах. Белки и нуклеиновые кислоты как полиэлектролиты”.

Лекция № 5. Основные понятия физической химии растворов полимеров.

Растворы полимеров. Особенности процесса растворения полимеров. Равновесное и неравновесное набухание Разбавленные, полуразбавленные и концентрированные растворы. Термодинамические условия растворимости полимеров, понятие о верхней и нижней критической температурах растворимости. Типы фазовых диаграмм системы полимер-растворитель, примеры.

Понятие об уравнении состояния, его физический смысл. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение состояния идеального раствора. Причины неидеального поведения растворов полимеров. Вириальное уравнение состояния полимера в растворе. Параметр взаимодействия Флори-Хаггинса (χ), второй вириальный коэффициент (A_2) и его

термодинамический смысл. Понятие термодинамического качества растворителя: хорошие, плохие и псевдоидеальные (θ)-растворители, θ -температура. Невозмущенный полимерный клубок. Понятие о коэффициенте набухания макромолекул (α).

Концентрированные растворы полимеров. Ассоциация макромолекул в концентрированных растворах и структурообразование. Полимерные гели: строение, условия образования, физико-химические свойства, значение в промышленности и в природе.

Лекция № 6. Экспериментальные методы исследования растворов полимеров и наночастиц. 1. Общая методология, коллигативные и гидродинамические методы.

Задачи и особенности исследования макромолекул в растворах, классификация методов исследования.

Осмотическое давление растворов полимеров. Использование метода осмометрии для определения молекулярной массы полимеров и второго вириального коэффициента.

Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Физические основы метода вискозиметрии. Модель Эйнштейна для плотных сферических частиц (глобулярные белки). Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров: определение молекулярной массы, размеров и формы макромолекул в растворе (уравнения Хаггинса, Марка-Куна-Хаувинка и Флори-Фокса).

Скоростная седиментация. Коэффициент седиментации и его физический смысл. Изотермическая диффузия. Использование гидродинамических методов для определения размеров и молекулярной массы полимеров, термодинамического качества растворителя.

Лекция № 7. Экспериментальные методы исследования растворов полимеров и наночастиц. 2. Метод светорассеяния. (Доцент Литманович Е.А.)

Возможности и достоинства метода статического светорассеяния. Рассеяние света изолированной частицей. Рассеяние света ансамблем малых не взаимодействующих частиц. Рассеяние на флуктуациях. Уравнение Дебая. Рассеяние света большими частицами. Фактор внутримолекулярной интерференции. Метод двойной экстраполяции. Диаграмма Зимма. Определение молекулярной массы, радиуса инерции и 2-го вириального коэффициента. Исследование полидисперсных частиц.

Динамическое светорассеяние. Корреляционные функции. Распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии. Расчет гидродинамического радиуса частиц. Практические рекомендации по использованию метода светорассеяния.

Литература: В.Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул, Л., Наука, 1986.

Лекция № 8. Электролитическая диссоциация в растворах полимеров. Полиэлектролиты.

Полиэлектролиты и их классификация (сильные, слабые, поликислоты, полиоснования, полисоли, полиамфолиты). Примеры.

Особенности диссоциации полиэлектролитов. Отличия от диссоциации низкомолекулярных электролитов. Уравнение Хассельбаха-Гендерсона. Электростатическая составляющая свободной энергии Гиббса и ее экспериментальное определение из кривых потенциометрического титрования. Особенности диссоциации полиэлектролитов со вторичной структурой.

Осмотическое давление растворов полиэлектролитов, эффект Доннана.

Лекция № 9. Конформационные свойства полиэлектролитов. Белки и нуклеиновые кислоты как полиэлектролиты.

Основные отличия молекулярных свойств полиэлектролитов от неионогенных полимеров: эффект полиэлектролитного набухания; влияние рН, ионной силы и концентрации полиэлектролита на гидродинамические свойства его макромолекул.

Особенности диссоциации аминокислот и глобулярных белков. Полиамфолиты. Изоэлектрическое и изоионное состояние. Глобулярные белки как полиамфолиты. Методы определения изоэлектрической точки белков.

Нуклеиновые кислоты как полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка нуклеиновых кислот. рН и солевая чувствительность нуклеиновых кислот.

Лекция № 10. Решение задач.

Расчет основных параметров (молекулярной массы, размеров, заряда) макромолекул в растворах. Примеры решения типовых задач.

📖 Литература

1. Ю.Д. Семчиков. "Высокомолекулярные соединения" М: "Академия", 2003.
2. М.Б. Лачинов, В.С. Пшежецкий. "Общие представления о полимерах", МГУ, Химический ф-т, 1987. (<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/lachinov-basic/welcome.html>)
3. А.Д. Антипина, В.А. Касаикин, И.М. Паписов. "Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров", МГУ, Химический ф-т, 1983.
4. А.Д. Антипина, Н.М. Кабанов. "Методические разработки к практическим работам по полиэлектролитам", МГУ, Химический ф-т, 1983.
5. "Практикум по высокомолекулярным соединениям" (под ред. В.А. Кабанова), М.: "Химия", 1985.
6. А.М. Шур. "Высокомолекулярные соединения", М.: "Высшая школа", 1981.

III РАЗДЕЛ: "Наноструктуры на основе полимеров."

Лекция № 11. Интерполиэлектролитные и полимер-коллоидные комплексы. Комплексы с участием ДНК (к.х.н. Пышкина О.А.).

Интерполиэлектролитные комплексы, полимер-коллоидные комплексы, комплексы полиэлектролитов с белками. ДНК – природный полиэлектролит. Комплексы ДНК (получение, свойства, морфология) с полиэлектролитами, ПАВ, белками, металлами. Применение полиэлектролитных комплексов на основе ДНК.

Литература: 1 DNA interactions with polymers and surfactants”, Eds. R.S.Dias & B.Lindman, Wiley-Interscience, 2008.

2. К.Холмберг, Б.Йенссон, Б.Кронберг, Б.Линдман, Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах, Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.

Лекция № 12. Комплексы синтетических полиэлектролитов с биологическими мембранами (Проф. Ярославов А.А).

Искусственные биологические мембраны: монослой поверхностно-активных веществ; бислои, нанесенные на твердые поверхности; сферические бислойные везикулы (липосомы). Липосомы как носители биологически активных веществ. Биомедицинское применение полиэлектролитов. Адсорбция полиэлектролитов на поверхности биомембран. Обратимость комплексообразования полиэлектролит-биомембрана. Индуцированные полиэлектролитами структурные перестройки в биомембранах. Влияние полиэлектролитов на проницаемость и слияние биомембран.

Литература: 1. Л.Б.Марголис, Л.Д.Бергельсон, Липосомы и их взаимодействие с клетками. М., Наука, 1986.

2. D.D.Lasic, From physics to applications, Amsterdam, Elsevier, 1993.