

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФИО: Смирнов Сергей Николаевич

Должность: врио ректора

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Дата подписания: 16.09.2022 15:34:42

Уникальный программный ключ:

69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

Утверждаю:

Руководитель ООП

Феофанова М.А.

8 апреля 2021 г.



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Высокомолекулярные соединения

Направление подготовки

04.03.01 Химия

Направленность (профиль)

Перспективные материалы: синтез и анализ

Для студентов 4 курса очной формы обучения

Составитель: к.х.н., доцент Веролайн Н.В. _____

Тверь, 2021

I. Аннотация

1. Цель и задачи дисциплины:

Цель изучения дисциплины: формирование знаний основных особенностей свойств высокомолекулярных соединений, методов синтеза полимеров их структуры и области применения.

Задачи изучения дисциплины:

- формирование базовых знаний о классификации полимеров в зависимости от происхождения, химического состава и строения основной цепи, в зависимости от топологии макромолекул;
- формирование представлений об основных свойствах полимерных веществ, обусловленных большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул.
- приобретение навыков владения экспериментальными и теоретическими методами синтеза и анализа полимеров;
- формирование у студентов умений, позволяющих использовать полученные знания для решения конкретных задач получения полимеров с заданными свойствами, в технологии переработки полимеров, определении молекулярной массы и др. физико-химических характеристик полимеров.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Высокомолекулярные соединения» входит в обязательную часть Блока 1. «Дисциплины» учебного плана.

Уровень начальной подготовки обучающегося для успешного освоения дисциплины «Высокомолекулярные соединения»: курс опирается на знания, полученные в ходе изучения «Неорганической химии», «Аналитической химии», «Органической химии». Студент должен владеть основными методами органического синтеза, уметь планировать возможные пути синтеза органических соединений, владеть методами анализа и идентификации органических соединений.

Освоение понятий и методов, используемых в курсе «Высокомолекулярные соединения» будут применены при изучении дисциплин «Химическая технология», «Современная химия и химическая безопасность».

3. Объем дисциплины: 6 зачетных единиц, 216 академических часов, в том числе:

контактная аудиторная работа: лекции 34 часов, лабораторные работы 34 часа, практические занятия 44 часа;

контактная внеаудиторная работа: контроль самостоятельной работы – 20 часов;

самостоятельная работа: 57 час, контроль - 27 часов.

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

| Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции) | Планируемые результаты обучения по дисциплине |
|---|--|
| ОПК-1 Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений | ОПК-1.3 Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности |
| ОПК-2 Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием | ОПК-2.1 Работает с химическими веществами с соблюдением норм техники безопасности |
| ОПК-6 Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе | ОПК-6.1 Представляет результаты работы в виде отчета по стандартной форме на русском языке |

5. Форма промежуточной аттестации и семестр:

зачет в 7-м семестре,
экзамен в 8-м семестре.

6. Язык преподавания русский.

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

| Учебная программа - наименование разделов и | Всего | Контактная работа (час) | Э | М | ОС |
|---|-------|-------------------------|---|---|----|
|---|-------|-------------------------|---|---|----|

| тем | час | лекции | практич занятия | лаборат. работы | Контроль самост. работы | |
|---|-----------|-----------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------|
| <p>Тема 1. Синтез полимеров</p> <p>1. Основные понятия и определения. Важнейшие свойства полимерных веществ. Классификация полимеров в зависимости от происхождения, химического состава и строения основной цепи, в зависимости от топологии макромолекул. Природные и синтетические полимеры. Органические, элементоорганические и неорганические полимеры.</p> <p>2. Классификация основных методов получения полимеров. Полимеризация. Классификация цепных полимеризационных процессов. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся при радикальной полимеризации.</p> <p>3. Радикальная полимеризация. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Радикальная сополимеризация.</p> <p>4. Способы проведения полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и эмульсии. Полимеризация акрилонитрила в растворе и эмульсии. Зависимость состава кристаллической фазы полиакрилонитрила от условий полимеризации.</p> <p>5. Ионная полимеризация. Катионная полимеризация. Рост и ограничение роста цепи при катионной полимеризации. Влияние природы растворителя. Анионная полимеризация. Катализаторы.</p> <p>6. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Основные отличия полимеризационных и поликонденсационных процессов. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при</p> | 80 | 16 | 16 | 20 | 4 | 15/9 |

| | | | | | | |
|---|----|----|----|---|---|-------|
| <p>поликонденсации.</p> <p>7. Получение полиамидов. Основные способы получения</p> <p>8. Термическая полимеризация. Синтез полистирола и полиметилметилметакрилата (ПММА) радикальной полимеризацией в массе.</p> <p>9. Синтез полимеров. Радикальная и ионная полимеризация. Решение задач по кинетике полимеризации.</p> <p>10. Полимеризация в суспензии. Синтез полистирола и ПММА радикальной полимеризацией в суспензии.</p> <p>11. Сополимеризация. Способы проведения полимеризации (блочная, в растворе, эмульсионная и суспензионная).</p> <p>12. Полимеризация в растворителе. Синтез ПММА в растворителе.</p> <p>13. Синтез полимеров методом поликонденсации. Механизм равновесной поликонденсации.</p> <p>14. Синтез полимеров методом поликонденсации. Получение резольной смолы неравновесной поликонденсацией фенола и формальдегида.</p> <p>15. Основное уравнение равновесной поликонденсации. Способы проведения поликонденсации.</p> | | | | | | |
| <p>Тема 2. Макромолекулы и их поведение в растворах</p> <p>1. Гибкость цепных макромолекул. Конфигурация макромолекулы. Конформация макромолекулы. Внутримолекулярное вращение и гибкость макромолекул.</p> <p>2. Макромолекула в растворах. Термодинамический критерий растворимости.</p> <p>3. Второй вириальный коэффициент. θ-температура и θ-условия. «Невозмущенные» макромолекулы.</p> <p>4. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов полимеров.</p> | 72 | 16 | 14 | 8 | 6 | 18/10 |

| | | | | | |
|---|----|--|---|---|-----|
| <p>Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы.</p> <p>5. Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения. Усредненные молекулярные массы (среднечисловая, средневесовая). Определение среднечисловой молекулярной массы из данных по осмотическому давлению растворов полимеров. Светорассеяние как метод определения средневесовой молекулярной массы полимеров. Другие методы определения.</p> <p>6. Химический метод определения молекулярной массы полимеров. Анилиновый метод определения карбоксильных групп.</p> <p>7. Способы определения молекулярных масс полимеров.</p> <p>8. Вискозиметрический способ определения молекулярной массы полимеров.</p> <p>9. Растворы полимеров. Теория Флори-Хаггинса. Вириальные коэффициенты. Фазовой равновесие. Решение задач с использованием уравнения Флори-Хаггинса.</p> | | | | | |
| <p>Тема 3. Полимерные тела</p> <p>1. Структура и основные физические свойства полимерных тел. Особенности молекулярного строения полимеров и принципов упаковки макромолекул. Аморфные и кристаллические полимеры</p> <p>2. Три физических состояния аморфных полимеров. Высокоэластическое состояние. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластических деформаций. Релаксационные явления в полимерах. Стеклообразное состояние. Вязкотекучее состояние. Механизм вязкого течения. Свойства кристаллических полимеров. Механизм «холодного течения»</p> | 14 | | 4 | 4 | 4/2 |

| | | | | | | |
|--|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| кристаллических полимеров. | | | | | | |
| Тема 4. Химические свойства и химические превращения полимеров 1. Полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции. Деструкция полимеров. Механизм цепной и случайной деструкции. Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов. Основные принципы синтеза привитых и блок-сополимеров. 2. Химические превращения полимеров. Полимераналогичные превращения, привитая и блок сополимеризация, деструкция. | 24 | 2 | 4 | 2 | 4 | 8/4 |
| Тема 5. Аналитический контроль полимеров 1. Качественный анализ полимеров. Определение принадлежности к ВМС. Специфические цветные реакции. 2. Количественный анализ полимеров. Элементарный анализ состава полимера. 3. Идентификация полимеров. Поведение полимеров в пламени газовой горелки, цветная реакция с фуксином, реакция Шторха-Моравского и др. 4. Качественный анализ полимеров по продуктам пиролиза. Анализ сырья для синтеза полимеров (определение перманганатного числа капролактама). 5. Качественный анализ полимеров. Анализ полимеров по группам. | 20 | | | 14 | 2 | 2/2 |
| ИТОГО | 216 | 34 | 34 | 44 | 20 | 57/27 |

III. Образовательные технологии

| Учебная программа – наименование разделов и тем | Вид занятия | Образовательные технологии |
|---|-------------|-----------------------------------|
| Введение. Предмет и задачи курса. Тема 1. Синтез полимеров 1. Основные понятия и определения. | Лекция | Традиционные (фронтальная лекция) |

| | | |
|--|--|--|
| <p>Важнейшие свойства полимерных веществ. Классификация полимеров</p> <p>2. Классификация основных методов получения полимеров.</p> <p>3. Радикальная полимеризация. Радикальная сополимеризация.</p> <p>4. Способы проведения полимеризации</p> <p>5. Ионная полимеризация. Катионная полимеризация. Анионная полимеризация. Катализаторы.</p> <p>6. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. 7. Получение полиамидов. Основные способы получения</p> <p>8. Термическая полимеризация. Синтез полистирола и полиметилметилметакрилата (ПММА) радикальной полимеризацией в массе.</p> <p>9. Синтез полимеров. Радикальная и ионная полимеризация. Решение задач по кинетике полимеризации.</p> <p>10. Синтез полистирола и ПММА радикальной полимеризацией в суспензии.</p> <p>11. Сополимеризация.</p> <p>12. Полимеризация в растворителе. Синтез ПММА в растворителе.</p> <p>13. Синтез полимеров методом поликонденсации. Механизм равновесной поликонденсации.</p> <p>14. Синтез полимеров методом поликонденсации. Получение резольной смолы неравновесной поликонденсацией фенола и формальдегида.</p> <p>15. Основное уравнение равновесной поликонденсации.</p> | <p>Практические занятия</p> <p>Лабораторные работы</p> | <p>Цифровые (показ презентаций)</p> <p>Технология проблемного обучения</p> <p>Групповая работа</p> |
| <p>Тема 2.</p> <p>1. Макромолекулы и их поведение в растворах</p> <p>Макромолекула в растворах. Термодинамический критерий</p> | <p>Лекция</p> <p>Практические занятия</p> | <p>Традиционные (фронтальная лекция)</p> <p>Цифровые (показ презентаций)</p> |

| | | |
|---|--|---|
| <p>растворимости.</p> <p>2. Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы.</p> <p>3. Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения.</p> <p>4. Анилиновый метод определения карбоксильных групп.</p> <p>5. Способы определения молекулярных масс полимеров.</p> <p>6. Вискозиметрический способ определения молекулярной массы полимеров.</p> <p>7. Растворы полимеров. Теория Флори-Хаггинса.</p> | <p>Лабораторные работы</p> | |
| <p>Тема 3. Полимерные тела</p> <p>1. Структура и основные физические свойства полимерных тел.</p> <p>2. Три физических состояния аморфных полимеров.</p> | <p>Практические занятия</p> | <p>Технология проблемного обучения Групповая работа</p> |
| <p>Тема 4. Химические свойства и химические превращения полимеров</p> <p>1. Полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции.</p> <p>2. Химические превращения полимеров.</p> | <p>Лекция</p> <p>Практические занятия</p> | <p>Традиционные (фронтальная лекция)</p> <p>Цифровые (показ презентаций) Технология проблемного обучения Групповая работа</p> |
| <p>Тема 5. Аналитический контроль полимеров</p> <p>1. Качественный анализ полимеров. Определение принадлежности к ВМС. Специфические цветные реакции.</p> <p>2. Количественный анализ полимеров. Элементарный анализ состава полимера.</p> <p>3. Идентификация полимеров.</p> <p>4. Качественный анализ полимеров по продуктам пиролиза. 5. Качественный анализ полимеров. Анализ полимеров по группам.</p> | <p>Лабораторные работы</p> <p>Практические занятия</p> | <p>Технология проблемного обучения Групповая работа</p> <p>Групповая работа</p> |

IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

| Результат (индикатор) | Типовые контрольные задания | Показатели и критерии оценивания, шкала оценивания |
|--------------------------|--|---|
| ПК-1.3 | <p>1. Оптическая изомерия элементарных звеньев в молекулярной цепи влияет на пространственное строение полимеров. В связи с чем полимеры делят на атактические, изотактические и синдиотактические. Соотнесите названия с определениями.</p> <p>А. Полимеры, в которых беспорядочно чередуются ассиметрические атомы D- и L-конфигурации.</p> <p>Б. Полимеры в молекулярной цепи которых попеременно чередуются ассиметрические атомы углерода D - и L- конфигурации.</p> <p>В. Полимеры, в которых ассиметрические атомы углерода имеют какую-либо одну (D- или L-) конфигурацию.</p> <p>Какие полимеры объединяются под общими названиями стереорегулярных полимеров.</p> <p>2. Первой стадией радикальной и ионной полимеризации катионной и анионной является образование активного центра. Какой активный центр соответствует каждому виду полимеризации.</p> <p>А. Карбанион, Б. ион карбония, В. свободный радикал.</p> <p>Напишите один из механизмов полимеризации на конкретном примере.</p> | <p>Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 3 балла; Дано верное решение, но допущены несущественные ошибки, не искажающие общего смысла – 2 балла; Имеется верное решение только части задания – 1 балл. 1 балл – «3» 2 балла – «4» 3 балла – «5».</p> |

| | | |
|----------------|--|--|
| <p>ОПК 2.1</p> | <p>1. Какими методами можно определить среднемассовую молекулярную массу полимера:</p> <p>а) методами светорассеяния, ультрацентрифугирования, диффузионным;</p> <p>б) измеряя свойства, зависящие от числа частиц в растворе: осмотическое давление, эбулио- и криоскопия;</p> <p>в) измеряя вязкость растворов;</p> <p>г) химический метод по количеству концевых групп.</p> <p>2. Написать реакции полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированные пероксидами, протонными кислотами, щелочными металлами. Решить задачу по кинетике полимеризации.</p> <p>Во сколько раз изменится средняя степень полимеризации \bar{x} полимера при полимеризации метилакрилата в массе, инициированной разложением азо-бис-изобутиронитрила при 70°C, если увеличить концентрацию инициатора в 4 раза:</p> <p>а) не изменится;</p> <p>б) увеличиться в 2 раза;</p> <p>в) уменьшится в 2 раза;</p> <p>г) уменьшится в 4 раза;</p> <p>д) увеличиться в 4 раза.</p> | |
| | <p>1. Синтез стереорегулярных полимеров проводят анионно-координационной полимеризацией комплексным аталлизатором Циглера-Натта. Укажите какие соединения входят в состав катализатора Циглера-Натта.</p> <p>А. Металлоорганические соединения 1-3 группы.</p> <p>Б. Металлоорганические соединения алюминия и хлорида титана.</p> <p>В. Кислоты Льюиса.</p> <p>Г. Перекисные соединения.</p> <p>Приведите пример такого катализатора.</p> | <p>1. Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 3 балла; Дано верное решение, но допущены несущественные фактические ошибки, не искажающие общего смысла – 2 балла; Имеется</p> |

| | | |
|--|---|--|
| | 2. Написать механизм синтеза фенолформальдегидной смолы. Описать синтез резольной смолы. Описать химизм отверждения резола. Какой реакцией доказать, что резит представляет собой пространственно сшитый полимер. | верное решение только части задания – 1 балл. 1 балл – «3» 2 балла – «4» 3 балла – «5». |
|--|---|--|

| Результат (индикатор) | Типовые контрольные задания | Показатели и критерии оценивания, шкала оценивания |
|------------------------------|--|--|
| ОПК 6.1 | 1. Перечислите признаки вредного воздействия фенола на организм человека: А. Труднозаживляющие ожоги на коже. Б. Разрушение эритроцитов. В. Отравление парами легких. Г. Падение температуры, давления, судороги. Д. Поражение сетчатки глаз. Назовите приемы первой помощи при ожогах и отравлении фенолом. 2. Перечислите признаки вредного воздействия формальдегида на организм человека: А. Проникает в виде паров через легкие и через кожу. Б. Вызывает конъюнктивит. В. Вызывает сильный отек кожи. Г. Вызывает насморк и кашель. Назовите приемы первой помощи отравлению формальдегидом. | Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 3 балла; Дано верное решение, но допущены несущественные фактические ошибки, не искажающие общего смысла – 2 балла; Имеется верное решение только части задания – 1 балл. 1 балл – «3» 2 балла – «4» 3 балла – «5» |
| | 1. В каком температурном интервале можно использовать бани (песчаная, водяная, электроплитка без бани, масляная) при синтезе высокомолекулярных органических соединений. А. до 100°C. Б. от 100°C до 250°C. В. 200°C до 250°C. | Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 3 балла; Дано верное решение, но допущены несущественные фактические |

| | | |
|--|----------------|---|
| | Г. Выше 250°C. | ошибки, не искажающие общего смысла – 2 балла; Имеется верное решение только части задания – 1 балл. 1 балл – «3» 2 балла – «4» 3 балла – «5» |
|--|----------------|---|

V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

1. Рекомендуемая литература

а) Основная литература

1. Шишенок М. В. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс]: учебное пособие. — Минск: Вышэйшая школа, 2012. — 535 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/20205>

б) Дополнительная литература

1. Бруяко М.Г. Химия и технология полимеров [Электронный ресурс]: учебное пособие. — М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. — 131 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/40956>

2. Программное обеспечение

а) Лицензионное программное обеспечение

б) Свободно распространяемое программное обеспечение

3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

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

1. <http://www.xumuk.ru/>
2. <http://nehudlit.ru/books/subcat283.html>
3. http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/BIOHIMIYA.html
4. <http://elibrary.ru/>
5. <http://www.medbook.net.ru/23.shtml>
6. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/kolman/index.htm>

VI. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины

Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля по разделам и темам:

Введение

Основные понятия и определения: полимер, олигомер, макромолекула, мономерное звено, степень полимеризации. Важнейшие свойства

полимерных веществ, обусловленные большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул. Отличие от низкомолекулярных соединений. Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических наук.

Классификация полимеров в зависимости от происхождения, химического состава и строения основной цепи, в зависимости от топологии макромолекул. Природные и синтетические полимеры. Органические, элементоорганические и неорганические полимеры. Линейные, разветвленные, лестничные и сшитые полимеры. Гомополимеры, сополимеры, привитые полимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры.

Тема 1. Синтез полимеров.

Классификация основных методов получения полимеров. Полимеризация. Классификация цепных полимеризационных процессов. Радикальная полимеризация. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся при радикальной полимеризации. Радикальная сополимеризация. Способы проведения полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в анионную полимеризацию. Рост и ограничение роста цепи при катионной полимеризации. Влияние природы растворителя. Анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в анионную полимеризацию. Катализаторы. Иницирование, рост и ограничение роста цепей при анионной полимеризации. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Основные отличия полимеризационных и поликонденсационных процессов. Термодинамика поликонденсации. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации. Поликонденсационные полимеры: полиамиды и полиэферы. Способы получения. Особенности состава. Области применения.

Тема 2. Макромолекулы и их поведение в растворах.

Конфигурация макромолекулы и конфигурационная изомерия. Локальные конфигурационные изомеры. Конформация макромолекулы и конформационная изомерия. Внутримолекулярное вращение и гибкость макромолекулы. Количественные характеристики гибкости макромолекул (среднее расстояние между концами цепи, статистический сегмент). Свободносочлененная цепь как идеализированная модель гибкой макромолекулы. Функция распределения расстояний между концами свободносочлененной цепи. Энергетические барьеры внутреннего вращения; понятие о природе тормозящего потенциала. Связь гибкости макромолекул с их химическим строением. Факторы, влияющие на гибкость реальных цепей. Макромолекула в растворах. Термодинамический критерий растворимости. Равновесие в растворах полимер-растворитель, диаграммы фазового равновесия. Критические температуры растворения. Термодинамическое поведение макромолекул в растворе и его особенности по сравнению с

поведением молекул низкомолекулярных веществ. Отклонения от идеальности и их причины. Второй вириальный коэффициент и θ -температура. θ -условия. «Невозмущенные» макромолекулы в растворе и оценка гибкости. Зависимость растворимости от молекулярной массы.

Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов. Приведенная и характеристическая вязкость. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы.

Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения. Нормальное (наиболее вероятное) распределение. Усредненные молекулярные массы (среднечисловая, средневесовая). Определение среднечисловой молекулярной массы из данных по осмотическому давлению растворов полимеров. Физико-химические основы фракционирования полимеров. Светорассеяние, как метод определения средневесовой молекулярной массы полимеров. Другие методы определения молекулярной массы.

Тема 3. Полимерные тела.

Структура и основные физические свойства полимерных тел. Особенности молекулярного строения полимеров и принципов упаковки макромолекул. Аморфные и кристаллические полимеры. Условия, необходимые для кристаллизации полимеров. Температура кристаллизации и температура плавления. Структура и надмолекулярная организация кристаллических полимеров. Различия и сходство в структурной организации кристаллических и аморфных полимеров. Свойства аморфных полимеров. Три физических состояния. Термохимические кривые аморфных полимеров.

Высокоэластическое состояние. Стеклообразное состояние. Особенности полимерных стекол. Вязкотекучее состояние. Свойства кристаллических полимеров.

Тема 4. Химические свойства и химические превращения полимеров.

Полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул. Деструкция полимеров. Механизм цепной и случайной деструкции. Термоокислительная и фотохимическая деструкция. Принципы стабилизации полимеров. Сшивание полимеров. Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов. Основные принципы синтеза привитых и блок-сополимеров.

Тема 5. Анализ полимеров.

Качественный анализ (идентификация полимеров) и количественный анализ полимеров: физико-химические свойства полимеров, растворимость, элементарный анализ, функциональный анализ, анализ мономеров, олигомеров и примесей в полимерах. Технический анализ полимеров: физические свойства, механические свойства, старение и химическая стойкость.

Рекомендации по выполнению работ на занятиях

| Тема занятия | Рекомендация |
|--|--|
| <p>Лабораторная работа №1. Термическая полимеризация. Синтез полистирола и полиметилметакрилата радикальной полимеризацией в массе.</p> | <p>Исследовать влияние условий полимеризации на свойства полимера. Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс получения полимера.</p> |
| <p>Синтез полимеров. Радикальная и ионная полимеризации.</p> | <p>Написать реакции полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированные пероксидами, протонными кислотами, щелочными металлами. Решить задачи по кинетике полимеризации.</p> |
| <p>Лабораторная работа №2. Полимеризация в суспензии. Синтез полистирола радикальной полимеризацией в суспензии.</p> | <p>Представить кинетические уравнения, описывающие процесс полимеризации в суспензии. Определить выход полимера.</p> |
| <p>Способы проведения полимеризации. Сополимеризация.</p> | <p>Сравнить способы проведения полимеризации: в блоке, в растворе, эмульсии и суспензии. Решить задачи по определению состава сополимеров.</p> |
| <p>Лабораторная работа №3. Полимеризация в растворителе.</p> | <p>Синтезировать полистирол в растворителе. Сделать выводы об особенностях процесса. Определить выход и молекулярную массу полимера.</p> |
| <p>Синтез полимеров методом поликонденсации.</p> | <p>Изложить основные моменты теории Карозерса. Вывести уравнение для расчета молекулярной массы поликонденсационных полимеров. Объяснить механизм равновесной поликонденсации.</p> |
| <p>Лабораторная работа №4. Синтез полимеров методом поликонденсации.</p> | <p>Провести синтез резольной смолы. Изучить механизм образования полимера. Описать химизм отверждения резола.</p> |
| <p>Основные отличия поликонденсационных процессов от полимеризационных. Синтез полиамидов и полиэфиров.</p> | <p>Написать реакции гидролитической поликонденсации капролактама, реакции синтеза полиэтилентерефталата. Решить задачи по уравнениям Карозерса и</p> |

| | |
|---|---|
| | Коршака. |
| Лабораторная работа №5. Химический метод определения молекулярных масс полимеров. | Освоить анилиновый метод определения карбоксильных групп и рассчитать среднюю молекулярную массу полиэтилентерефталата. |
| Способы определения молекулярных масс полимеров. | Изложить основные методы определения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс полимеров. |
| Лабораторная работа №6. Вискозиметрический способ определения молекулярной массы полимеров. | Измерить вязкость растворов полимеров и вычислить молекулярную массу полимеров по результатам эксперимента в соответствии с уравнением Марка - Хаувинка. |
| Растворы полимеров. | Изложить теорию разбавленных растворов полимеров. Решить задачи с использованием уравнения Марка-Куна-Хаувинка. Сделать выводы из уравнения Флори - Хаггинса. Решить задачи с использованием классической теории растворов. |
| Химические превращения полимеров. | Написать уравнения, иллюстрирующие полимераналогичные превращения полимеров. Привести примеры привитой и блоксополимеризации. |
| Лабораторная работа №7. Идентификация полимеров. | Провести качественный анализ полимеров с целью идентификации. Проверить поведение полимеров в пламени газовой горелки, взаимодействия полимеров с щелочным раствором фуксина, реакцию Шторха-Моравского. |
| Лабораторная работа №8. Качественный анализ полимеров. | Провести идентификацию полимеров по продуктам пиролиза и по растворимости в органических растворителях. |
| Аналитический контроль полимеров. | Изложить методы качественного и количественного анализа полимеров: физико-химические свойства, растворимость, элементарный анализ, функциональный анализ. |

Примеры рейтинговых заданий по дисциплине

Контрольная работа №1

1. Что является катализатором анионной полимеризации:
 - а) вещества основного, электродонорного характера, щелочные металлы, их гидриды и амиды;
 - б) органические соединения металлов 1 и 2 групп периодической системы Д.И. Менделеева;
 - в) органические пероксиды, гидроперекиси, азотсоединения;
 - г) протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$) и кислоты Льюиса (соединения формулы MeX_n , где Me - металл, X - галоген: BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$)?
2. Во сколько раз изменится средняя степень полимеризации x полимера при полимеризации метилакрилата в массе, инициированной разложением азо-бис-изобутиронитрила при $70^\circ C$, если увеличить концентрацию инициатора в 4 раза (влиянием реакции передачи цепи пренебречь):
 - а) не изменится;
 - б) увеличиться в 2 раза;
 - в) уменьшится в 2 раза;
 - г) уменьшится в 4 раза;
 - д) увеличиться в 4 раза.
3. При радикальной сополимеризации стирола (А) и винил ацетата (В) константы сополимеризации равны $r_A=55$ и $r_B=0,01$. Сополимер какой структуры образуется, если мономерная смесь имела состав 1:1?
 - а) АААА В АААА;
 - б) ВВВВ А ВВВВ;
 - в) АВАВАВАВ;
 - г) ААААВВВВ.

Контрольная работа №2

1. Какие мономеры нужно выбрать для получения полимера класса полиамидов?
 - а) $NH_2-(CH_2)_5-COOH$;
 - б) $HO-R-OH + HOOC-R-COOH$;
 - в) $NH_2-R-NH_2 + HOOC-R-COOH$;
 - г) $NaO-R-ONa + HOOC-R-COOH$.
2. Как можно повысить молекулярную массу полимера, получаемого методом обратимой поликонденсации при данной степени превращения «Р»?
 - а) повышением температуры;

- б) повышением концентрации катализатора;
- в) удалением выделяющегося НМС;
- г) введением монофункционального мономера.

3. Как изменится молекулярная масса поликонденсационного полимера, если в мономерную смесь ввести монофункциональный мономер?

- а) не изменится;
- б) увеличится;
- в) уменьшится.

Контрольная работа №3

1. Какими методами можно определить среднемассовую молекулярную массу полимера:

- а) методами светорассеяния, ультрацентрифугирования, диффузионным;
- б) измеряя свойства, зависящие от числа частиц в растворе: осмотическое давление, эбулио- и криоскопия;
- в) измеряя вязкость растворов;
- г) химический метод по количеству концевых групп.

2. Что можно сказать о качестве растворителя, если зависимость приведенной вязкости раствора полимера от концентрации описывается уравнением:

$$\eta_{прив} = [\eta] + 0,6 \cdot [\eta]^2 \cdot C$$

- а) хороший растворитель;
- б) 9-растворитель;
- в) плохой растворитель;
- г) однозначно ответить нельзя.

3. Зависимость осмотического давления от молекулярной массы полимера и природы растворителя в соответствии с выводами Флори-Хаггинса

выражается уравнением:

$$\frac{\Pi}{C_2} = RT \cdot (A_1 + A_2 \cdot C_2).$$

Как графически можно представить эту зависимость для полимергомологов в одном растворителе:

- а) веер прямых, пересекающихся в одной точке $\left(\frac{RT}{M_2}\right)$;
- б) параллельные прямые с наклоном в зависимости от константы Хаггинса;
- в) прямые, параллельные оси абсцисс ($A_2=0$).

Вопросы к зачету

1. Получение ВМС методом полимеризации. Мономеры для синтеза. Механизмы полимеризации.
2. Радикальная полимеризация. Инициаторы. Влияние различных факторов на радикальную полимеризацию. Стадии процесса.
3. Катионная полимеризация. Катализаторы. Стадии процесса. Кинетика полимеризации.
4. Анионная полимеризация. Инициирование, рост цепи и обрыв цепи.
5. Анионно-координационная полимеризация. Катализатор Циглера-Нагта. Механизм полимеризации.
6. Способы проведения полимеризации (в блоке, в растворе, суспензии, эмульсии).
7. Теория сополимеризации. Различие между радикальной и ионной сополимеризацией.
8. Получение полистирола радикальной и ионной полимеризацией. Химические превращения полистирола.
9. Особенности образования полимеров методом поликонденсации. Теория Карозерса.
10. Классификация процессов поликонденсации. Равновесная поликонденсация. Деструкция и обрыв цепи при равновесной поликонденсации.
Синтез полиамидов. Гидролитическая полимеризация лактамов.
11. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вискозиметрия.
12. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка.
13. Методы определения средневесовой и среднечисловой молекулярной массы.
14. Классическая теория растворов полимеров Флори-Хаггинса. Константа Хаггинса, вириальные коэффициенты.
15. Равновесие в растворах полимер-растворитель. Термодинамический критерий растворимости.
16. θ -условия, θ -растворитель, θ -температура. Физический смысл θ -температуры.
17. гибкость цепных молекул и ее связь с физико-механическими свойствами полимеров.
18. Конформация полимерных цепей. Условия, допускающие полное «свободное» вращение.
19. Тепловое движение в полимерных телах. Статистический сегмент. Свободно-сочлененная цепь.

Физика полимеров

20. Свойства аморфных и кристаллических полимеров. Термомеханические кривые аморфных полимеров.

21. Высокоэластическое состояние полимеров. Нижний предел молекулярной массы, необходимый для проявления высокоэластической деформации.
22. Кристаллические полимеры. Влияние ориентации на механические свойства полимеров.
23. Химические превращения полимеров (полимераналогичные превращения, сшивание, блок- и привитая сополимеризация).
24. Надмолекулярная структура полимеров.

Вопросы к экзамену

1. Классификация полимеров по химическому составу, по величине молекулярной массы, по происхождению, по строению основной цепи.
2. Классификация полимеров по химической природе основной цепи, по форме макромолекул, по способу получения, по отношению к нагреву.
3. Полимеризация. Гетеролитический и гомолитический разрыв валентных связей. Радикальная полимеризация. Механизм и стадии радикальной полимеризации. Инициаторы радикальной полимеризации.
4. Кинетика радикальной полимеризации. Реакции передачи цепи. Рекомбинация. Рост макрорадикалов и обрыв цепи. Влияние различных факторов на радикальную полимеризацию (температуры, природы катализатора, концентрации мономера, давления). Радикальная сополимеризация. Теория сополимеризации.
5. Каталитическая полимеризация. Отличительные черты по сравнению с радикальной. Инициирование, рост макроионов, прекращение роста.
6. Катионная полимеризация. Возникновение активного центра. Катализаторы. Пример каталитической полимеризации в присутствии SnCl_4 .
7. Кинетика катионной полимеризации (зависимость скорости полимеризации от количества катализатора, степени полимеризации от количества инициатора и мономера). Роль сокатализатора в катионной полимеризации.
8. Анионная полимеризация. Катализаторы. Механизм анионной полимеризации в присутствии амида калия в среде жидкого аммиака.
9. Способы осуществления процесса полимеризации (блочная, в растворе, эмульсионная и суспензионная).
10. Ионная сополимеризация. Различия между радикальной и ионной сополимеризацией. Теория сополимеризации.
11. Полимеры непредельных ароматических углеводородов. Полистирол. Сырье, механизм полимеризации.
12. Способы получения полистирола. Химические превращения полистирола. Получение ионообменных смол.
13. Поликонденсация. Особенности образования полимера. Теория Карозерса. Классификация процессов поликонденсации.

14. Термодинамика поликонденсации. Механизм равновесной поликонденсации. Процессы деструкции и обрыва цепи при равновесной поликонденсации.
15. Способы получения полиэтилентерефталата. Сырье. Химизм процесса. Особенности получения из диметилтерефталата (ДМТ) и этиленгликоля, из терефталевой кислоты и этиленгликоля.
16. Синтез полиамидов. Сырье. Промышленные способы получения. Гидролитическая полимеризация лактамов.
17. Химические превращения полиамидов (замещение водорода в амидных группах, взаимодействие с формальдегидом в присутствии кислот).
18. Методы определения молекулярных масс полимеров. Средневесовая и среднечисловая молекулярные массы. Осмометрический метод.
19. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров. Определение степени свертутости и формы макромолекул вискозиметрически (значение показателя «а» в уравнении Марка-Куна-Хаувинка).
20. Диффузионный метод определения средневесовой молекулярной массы. Метод Ламма. Метод ультрацентрифугирования.
21. Светорассеяние как метод определения средневесовой молекулярной массы. Химический метод определения молекулярной массы.
22. Растворы полимеров. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров. Термодинамический критерий растворимости. Оценка гибкости цепи. Понятия «хороший» и «плохой» растворитель.
23. Классическая теория растворов полимеров Флори-Хаггинса. Зависимость осмотического давления от концентрации полимера в растворителе. Константа Хаггинса, вириальные коэффициенты и их физический смысл.
24. Равновесие в растворах полимер-растворитель. Возможные случаи расслоения системы аморфный полимер-растворитель. θ -условия, θ -растворитель, θ -температура. Физический смысл θ -температуры. «Невозмущенные» макромолекулы.
25. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов (относительная, удельная, приведенная, характеристическая).
26. Гибкость цепных молекул и ее связь с физико-механическими свойствами полимеров. Потенциальное значение энергии внутреннего вращения. Перемещение отдельных гибких участков макромолекул.
27. Конформация полимерных цепей. Основные виды конформаций. Внутреннее вращение макромолекул. Зависимость потенциальной энергии от угла поворота. Условия, допускающие полное «свободное» вращение.
28. Тепловое движение в полимерных телах. Понятие о статистическом сегменте. Термодинамическая гибкость цепи. Кинетическая гибкость цепи. Свободно-сочлененная цепь.

29. Наиболее вероятное среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы. Термодинамическая вероятность цепи. Параметр жесткости цепи. Факторы, определяющие гибкость цепи полимера (величина потенциального барьера вращения, молекулярная масса, частота пространственной сетки, размер заместителей, температура).
30. Способность полимеров к кристаллизации (строение цепи, энергия межмолекулярного взаимодействия, гибкость цепи, плотность упаковки молекул).
31. Свойства аморфных и кристаллических полимеров. Термомеханические кривые аморфных полимеров. Практическое значение учения о фазовых и физических состояниях полимеров.
32. Высокоэластическое состояние полимеров (термодинамика). Нижний предел молекулярной массы, необходимый для проявления высокоэластической деформации.
33. Вязкотекучее состояние полимеров. Кристаллические полимеры. Кривая растяжения кристаллического полимера. Влияние ориентации на механические свойства полимеров.
34. Структура и основные свойства полимерных тел. Аморфные и кристаллические полимеры. Температура стеклования. Механизм кристаллизации.
35. Химические превращения полимеров. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (сшивание, блок- и привитая сополимеризация).
36. Химические превращения полимеров. Полимераналогичные превращения (получение полимеров, сульфирование, модификация, сульфохлорирование и т.д.

Рейтинговая система

дисциплины «Высокомолекулярные соединения»

IV курс – (зачет, экзамен) 100 баллов

7 семестр- зачет

Модуль 1. Раздел I. Классификация полимеров. Синтез полимеров. Радикальная и ионная полимеризация. Способы проведения полимеризации.

Текущая работа студента – 15 баллов

Самостоятельная работа – 10 баллов

Итоговое тестирование – 25 баллов

I контрольная точка – 50 баллов

Модуль 2. Раздел 2. Синтез поликонденсационных полимеров. Уравнение Карозерса. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Синтез полиамидов. Молекулярная масса полимеров.

Текущая работа студента – 15 баллов

Самостоятельная работа – 10 баллов

Итоговое тестирование – 25 баллов

II контрольная точка – 50 баллов

Всего: 100 баллов

IV курс 8 семестр - экзамен

2 триместр. Модуль 1.

Лабораторные работы: №1 – 5 баллов
№2 – 5 баллов
№3 – 5 баллов
№4 – 5 баллов

Семинары по темам: синтез полимеров методом полимеризации и определение молекулярных масс полимеров – 5 баллов

I контрольная точка – 25 баллов

Модуль 2.

Лабораторные работы: №5 – 5 баллов
№6 – 5 баллов

Семинары по темам: поликонденсационные полимеры (синтез, свойства) и растворы полимеров – 5 баллов

II контрольная точка – 15 баллов

3 триместр. Модуль 1.

Лабораторные работы: №7 – 5 баллов
№8 – 5 баллов

I контрольная точка – 10 баллов

Модуль 2.

Семинары по темам: аморфные и кристаллические полимеры, термомеханические кривые аморфных полимеров, полимераналогичные превращения, гибкость цепных молекул – 5 баллов

Итоговая контрольная работа – 5 баллов

II контрольная точка – 10 баллов

Экзамен – 40 баллов

Всего: 100 баллов

VII. Материально-техническое обеспечение образовательного процесса по дисциплине:

1. (ауд. 411)

Столы, стулья, доска ученическая

Весы лабораторные ВЛ-120 с гирей калибровочной 100г E2

Весы лабораторные ВЛТЭ-1100г с гирей калибровочной 1кг F1

Доска классная большая

Лаборатория подготовительная

Горелка (M082-06990)

Шкаф вытяжной

Шкаф сушильный

2. (ауд. 311)

Столы, стулья, кафедра, доска ученическая.

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

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