

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»
Институт естествознания
Кафедра химии

УТВЕРЖДАЮ:

Директор института



Е. В. Скрипникова
«04» июля 2022 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

по дисциплине Б1.В.9 Высокомолекулярные соединения

Направление подготовки/специальность: 04.03.01 - Химия

Профиль/направленность/специализация: Химия твёрдого тела и химия материалов

Уровень высшего образования: бакалавриат

Квалификация: Бакалавр

год набора: 2022

Тамбов, 2022

Автор программы:

Кандидат химических наук, Урядникова Марина Николаевна

Рабочая программа составлена в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 - Химия (уровень бакалавриата) (приказ Министерства образования и науки РФ от «17» июля 2017 г. № 671).

Рабочая программа принята на заседании Кафедры химии «28» июня 2022 г. Протокол № 2

Рассмотрена и одобрена на заседании Ученого совета Института естествознания, Протокол от «04» июля 2022 г. № 12.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Цели и задачи дисциплины.....	4
2. Место дисциплины в структуре ОП бакалавра.....	5
3. Объем и содержание дисциплины.....	5
4. Контроль знаний обучающихся и типовые оценочные средства.....	21
5. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля).....	33
6. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины.....	35
7. Материально-техническое обеспечение дисциплины, программное обеспечение, профессиональные базы данных и информационные справочные системы.....	36

1. Цели и задачи дисциплины

1.1 Цель дисциплины – формирование компетенций:

ПК-6 Способен использовать основные закономерности химической науки и фундаментальные химические понятия при решении конкретных производственных задач

1.2 Типы задач профессиональной деятельности, к которым готовятся обучающиеся в рамках освоения дисциплины:

- организационно-управленческий
- технологический

1.3 Дисциплина ориентирована на подготовку обучающихся к профессиональной деятельности в сферах: 26 Химическое, химико-технологическое производство (в сфере оптимизации существующих и разработки новых технологий, методов и методик получения и анализа продукции, в сфере контроля качества сырья, полуфабрикатов и готовой продукции, в сфере паспортизации и сертификации продукции), 40 Сквозные виды профессиональной деятельности в промышленности (в сфере научнотехнических, опытно-конструкторских разработок и внедрения химической продукции различного назначения, в сфере метрологии сертификации и технического контроля качества продукции)

1.4 В результате освоения дисциплины у обучающихся должны быть сформированы:

Обобщенные трудовые функции / трудовые функции / трудовые или профессиональные действия (при наличии профстандарта)	Код и наименование компетенции ФГОС ВО, необходимой для формирования трудового или профессионального действия	Индикаторы достижения компетенций	
	ПК-6 Способен использовать основные закономерности химической науки и фундаментальные химические понятия при решении конкретных производственных задач		Экспериментально определяет физико-химические характеристики растворов полимеров, прогнозирует свойства полимерных материалов, исходя из их состава, способа получения, строения и структуры, а также рассчитывает среднюю степень полимеризации и состав сополимера, строит и анализирует термомеханические кривые

1.5 Согласование междисциплинарных связей дисциплин, обеспечивающих освоение компетенций:

ПК-6 Способен использовать основные закономерности химической науки и фундаментальные химические понятия при решении конкретных производственных задач

№ п/п	Наименование дисциплин, определяющих междисциплинарные связи	Форма обучен ия		
			Очная (семест р)	
		6	7	
1	Промышленная экология		+	
2	Технологическая практика	+		
3	Химическая технология	+		

2. Место дисциплины в структуре ОП бакалавриата:

Дисциплина «Высокомолекулярные соединения» относится к части, формируемой участниками образовательных отношений, учебного плана ОП по направлению подготовки 04.03.01 - Химия.

Дисциплина «Высокомолекулярные соединения» изучается в 7 семестре.

3.Объем и содержание дисциплины

3.1.Объем дисциплины: 6 з.е.

Очная: 6 з.е.

Вид учебной работы	Очная (всего часов)
Общая трудоёмкость дисциплины	216
Контактная работа	168
Лекции (Лекции)	60
Лабораторные (Лаб. раб.)	48
Практические (Практ. раб.)	60
Самостоятельная работа (СР)	12
Экзамен	36

3.2.Содержание курса:

№ темы	Название раздела/темы	Вид учебной работы, час.				Формы текущего контроля	
		Лек ции	Лаб . раб.	Пра кт. раб.	СР		
		O	O	O	O		
7 семестр							
1	Особенности высокомолекулярных соединений	8	-	8	2	Тестирование	
2	Основные методы синтеза полимеров.	10	Пп 16	10	2	Тестирование; Выполнение лабораторных работ; Практическое задание для практической подготовки	
3	Строение и физико-механические свойства полимерных тел.	12	-	10	2	Контрольная работа; коллоквиум	
4	Природа и свойства растворов полимеров	10	Пп 16	10	2	Контрольная работа; Выполнение лабораторных работ; Практическое задание для практической подготовки	

5	Химические превращения полимеров.	10	16	12	2	Тестирование; Выполнение лабораторных работ
6	Важнейшие представители природных и синтетических полимеров	10	-	10	2	Тестирование; коллоквиум

Тема 1. Особенности высокомолекулярных соединений (ПК-6)

Лекция.

Критерии разграничения высокомолекулярных соединений и низкомолекулярных веществ. Понятия "высокомолекулярные соединения", "полимер", "олигомер", "мономерное звено", "степень полимеризации". Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна и пленки, покрытия). Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях (полимерах). Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических наук. Ее роль в научно-техническом прогрессе и основные исторические этапы ее развития. Вклад русских и советских ученых в зарождение и развитие науки о полимерах.

Важнейшие свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами и цепным строением молекул. Макромолекула и ее химическое звено. Переход от мономеров к полимерным цепям - проявление закона перехода количественных изменений в качественные. Полимерное состояние как особая форма существования вещества. Влияние межмолекулярных сил на свойства высокомолекулярных соединений.

Классификация полимеров В.В. Коршака. Гомоцепные и гетероцепные полимеры. Природные, искусственные и синтетические высокомолекулярные соединения. Линейные, разветвленные и сетчатые полимеры. Конфигурационная изомерия и конфигурация макромолекулы. Стереорегулярные макромолекулы. Сополимеры, их классификация.

Понятия «полидисперсность», «полимергомологи», «полимергомологический ряд», «средняя молярная масса». Среднечисловая и среднемассовая молярные массы. Методы определения молярных масс высокомолекулярных соединений: осмометрия, эбулиоскопия и криоскопия, вискозиметрия, метод светорассеяния, химическое определение концевых групп. Интегральные и дифференциальные кривые распределения по молярным массам (уни- и полимодальные). Нормальное (наиболее вероятное) распределение. Экспериментальное определение полидисперсности полимеров путем фракционирования. Препаративные и аналитические методы фракционирования. Роль усредненных характеристик при описании строения и свойств полимеров.

Практическое занятие.

1. Решение задач на определение состава и структуры полимеров
2. Определение полидисперсности полимеров
3. Построение интегральных и дифференциальных кривых распределения.

Лабораторные работы.

не предусмотрено

Задания для самостоятельной работы.

1. Перечислите основные особенности свойств высокомолекулярных соединений, отличающие их от низкомолекулярных веществ.
2. Раскройте сущность мицеллярной и макромолекулярной теорий строения ВМС.
3. Какие методы используют для установления строения ВМС?
4. Почему высокомолекулярные соединения не существуют в парообразном состоянии?
5. Перечислите основные классы ВМС, исходя из классификации, основанной на химическом строении полимеров.

6. Какие полимеры называют стереорегулярными? У какого из полимеров - изотактического полипропилена или синдиотактического полипропилена - больше период идентичности?
7. Изобразите структурные формулы возможных стереорегулярных полимеров на основе следующих мономеров: а) 2-бутен; б) 2-метил-1-бутен, в) оксид пропилена. Какие из них могут проявлять оптическую активность?
8. Что такое сополимеры? Дайте классификацию сополимеров и приведите различные типы синтетических и природных сополимеров.
9. Что понимают под полидисперсностью полимеров? Какие вещества называют полимергомологами?
10. Почему для высокомолекулярных соединений вводят понятие о среднечисловой и среднемассовой молекулярных массах?
11. Перечислите методы определения молекулярной массы полимеров.
12. Охарактеризуйте существующие типы графического изображения молекулярно-массового и молекулярно-числового распределения.
13. Что такое фракционирование полимеров? Какие существуют типы фракционирования?
14. Расскажите о физико-химических основах фракционирования.

Тема 2. Основные методы синтеза полимеров. (ПК-6)

Лекция.

Основные этапы синтеза полимеров – получение мономеров и превращение их в полимер. Наиболее важные виды сырья для синтеза мономеров. Получение мономеров в промышленности. Схемы переработки природных источников углеводородов в полимеры. Основные методы синтеза ВМС: полимеризация и поликонденсация. Их особенности, сравнительная характеристика.

A. Полимеризация. Определение, классификация.

а) Радикальная полимеризация. Признаки цепной реакции. Сравнение цепных реакций низкомолекулярных веществ и радикальной полимеризации. Основные стадии процесса. Инициирование радикальной полимеризации. Факторы, вызывающие образование радикалов. Химическое инициирование. Типы инициаторов. Эффективность инициирования. «Клеточный эффект». Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Механизм действия ингибиторов и регуляторов. Теломеризация. Кинетика радикальной полимеризации при малых и высоких степенях превращения. Понятие о квазистационарном состоянии. Молярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся при радикальной полимеризации. Термодинамика полимеризации. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Реакционная способность мономеров и радикалов. Влияние концентраций реагирующих веществ, температуры, давления, глубины превращения мономера на протекание процесса.

б) Ионная полимеризация. Разновидности ионной полимеризации. Характерные особенности. Образование полимеров регулярного строения. Влияние полярности, сольватирующей способности и диэлектрической проницаемости растворителя на протекание процесса. Причины протекания ионной полимеризации с высокой скоростью при низких температурах. Понятие «живущий полимер».

Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в катионную полимеризацию. Катализаторы: протонные и апротонные. Сокатализаторы. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при катионной полимеризации. Кинетика процесса.

Анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в анионную полимеризацию. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при анионной полимеризации. Кинетика процесса.

Ионно-координационная полимеризация в присутствии катализаторов Циглера – Натта, оксидно-металлических катализаторов, металлоорганических соединений. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров.

в) Сополимеризация.

Радикальная сополимеризация. Элементарные стадии процесса. Уравнение состава сополимеров. Константы сополимеризации. Относительная реакционная способность мономеров. «Q – e» - схема Т. Алфрея и К. Прайса. Особенности катионной и анионной сополимеризации. Методы установления образования сополимеров.

Практические способы проведения полимеризации: в массе (блоке), в суспензии, в эмульсии, в растворе, в газообразном состоянии, в твердой фазе, в жидких кристаллах, в мономолекулярных слоях.

Б. Поликонденсация.

Классификация реакций поликонденсации: по числу и природе участвующих в реакции мономеров, по форме образующихся макромолекул, по обратимости процесса. Термодинамика поликонденсации и поликонденсационное равновесие. Кинетика необратимой поликонденсации. Факторы, определяющие степень поликонденсации при обратимом и необратимом протекании реакции. Связь между степенью поликонденсации, глубиной протекания процесса и функциональностью. Уравнение Карозерса. Влияние стехиометрии, присутствия монофункциональных примесей, протекания побочных реакций, температуры, концентрации реагентов на скорость процесса и молярную массу продуктов. Особенности трехмерной поликонденсации. Точка гелеобразования. Молярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации. Статистический анализ П. Флори. Сополиконденсация. Практические способы проведения поликонденсации: в расплаве, в растворе, в твердой фазе, на границе раздела фаз.

В. Другие методы синтеза полимеров.

a) Полиприсоединение (ступенчатая, или миграционная полимеризация).

Мономеры, катализаторы. Механизм процесса. Сравнение с полимеризацией и поликонденсацией, сходства и отличия. Превращение циклов в линейные полимеры. Ионная полимеризация циклических мономеров. Ониевая полимеризация (Берлин).

б) Особые типы полимеризационных реакций: электрохимическая полимеризация, полимеризация по механизму метатезиса, полимеризация с переносом подвижных групп, диеновый синтез, циклополимеризация (Батлер), полирекомбинация. Полихелатные (клешневидные) полимеры, свойства. Реакция поликоординации. Селективные иониты.

в) Методы синтеза блок-сополимеров и привитых сополимеров: использование концевых функциональных групп, введение групп, способных к радикальному распаду, частичная деструкция полимеров. Состав продуктов сополимеризации. Прививка макромолекул на поверхность твердых тел. Физические свойства привитых и блок-сополимеров.

Практическое занятие.

1. Расчет скорости и средней степени полимеризации для различных типов инициирования процесса.

2. Определение состава сополимера

3. Оценка кинетики поликонденсации

4. Расчет степени поликонденсации с использованием уравнения Карозерса.

Лабораторные работы.

1. Полимеризация стирола

Цель работы: синтез полистирола, изучение свойств полученного полимера, определение выхода продукта.

План работы:

А) Получение полистирола

Б) Проведение необходимых расчетов

В) Оформление и защита отчета

Опыт 1. Полимеризация стирола в массе

Оборудование и реактивы: пробирка-реактор, обратный холодильник, водяная баня, электрическая плитка, пробирки, часовое стекло, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, стирол, перекись бензоила, бензол, этанол.

Для проведения полимеризации стирола в массе берут пробирку-реактор, в которую помещают 6 мл стирола и 0,2 - 0,3 г инициатора - перекиси бензоила. Присоединяют обратный холодильник и помещают в водянную баню.

Выдерживают реактор на кипящей водяной бане в течение 1,5 часов. Отмечают происходящие изменения. По окончании реакции извлекают из пробирки полученный полимер, взвешивают его. Растворяют небольшую часть полимера при нагревании в 1 - 2 мл бензола. Половину полученного раствора выливают на часовое стекло. После испарения бензола образуется прозрачная пленка, которая хорошо отделяется от стекла, если залить ее водой на несколько минут.

К оставшейся части бензольного раствора добавляют понемногу 1 - 2 мл спирта. Полимер выпадает из раствора в виде смолы.

Измельченный полимер помещают в пробирку с газоотводной трубкой, опущенной в пробирку-приемник, охлаждаемую водой. Верхнюю часть реакционной пробирки и изгиб газоотводной трубы желательно обернуть асбестом. Нагревают пробирку, отмечая происходящие изменения. Нагревание прекращают, когда остаток полистирола превратится в густую черную жидкость.

Задание: определить выход полимера в % от теоретического. Записать уравнения всех протекающих реакций.

Опыт 2. Полимеризация стирола в растворе

Оборудование и реагенты: круглодонная колба на 100 мл, обратный холодильник, водяная баня, электрическая плитка, стирол, изопропиловый спирт, перекись бензоила.

В круглодонную колбу объемом 100 мл помещают 6 мл стирола, 50 мл изопропилового спирта и перемешивают. В полученном растворе стирола в спирте растворяют 0,3 г перекиси бензоила, используемой в качестве инициатора полимеризации. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают на водяной бане.

Через некоторое время из раствора начинает выпадать осадок полимера. Нагревание продолжают в течение 1,5 часов, затем реактор охлаждают. Полимер выделяют декантацией, промывают чистым растворителем, сушат на воздухе.

Задание: определить выход полимера в % от теоретического. Записать уравнения всех протекающих реакций.

2. Получение глифталевых и анилино-альдегидных смол

Цель работы получить глифталевые и анилино-альдегидные смолы методом поликонденсации и изучить их свойства.

План работы:

А) Получение глифталевых и анилино-альдегидных смол

Б) Изучение их физико-химических свойств

В) Оформление и защита отчета

Оборудование и реагенты: пробирки, спиртовка, кипятильные камешки, стеклянная палочка, стеклянная пластинка, фильтровальная бумага, стакан на 50 - 100 мл, фталевый ангидрид, глицерин, анилин, формалин, соляная кислота (10%-ный раствор), ледяная уксусная кислота, этанол.

Опыт 1. Получение глифталевой смолы

В пробирку помещают 2 г фталевого ангидрида, 1 мл глицерина и вносят кипятильный камешек. Укрепив пробирку наклонно в держателе, нагревают на пламени спиртовки, поддерживая непрерывное кипение, 8 - 10 мин. Отмечают происходящие изменения, запах выделяющихся паров. В ходе нагревания через каждые 2 минуты берут стеклянной палочкой пробу и помещают на стеклянную пластинку. Проводят опыт до полного затвердения смолы. Сравнивают консистенцию и липкость промежуточных проб и конечного продукта. Испытывают растворимость смолы в спирте при комнатной температуре и при нагревании.

Опыт 2. Получение анилино-альдегидной смолы

а) Растворяют 1 - 2 капли анилина в 5 - 7 мл воды и разливают в 2 пробирки. В одну из них добавляют 1 каплю соляной кислоты. Затем в обе пробирки приливают по 3 - 5 капель формалина. Сравнивают внешний вид реакционной смеси сразу и через 5 - 10 минут.

6) К 1 мл анилина добавляют 2 мл воды и соляную кислоту по каплям до полного растворения анилина. Приливают равный объем формалина и встряхивают смесь. Отмечают особенности протекания реакции, внешний вид и свойства полученного продукта.

в) Смешивают в пробирке 1 мл анилина, 1 мл формалина и 0,2 мл ледяной уксусной кислоты. Сильно встряхивают 1 - 2 минуты. Через 3 - 5 минут сливают жидкость, комок образовавшейся смолы отжимают в фильтровальной бумаге. Помещают в сухую пробирку,

добавляют 3 - 5 капель ледяной уксусной кислоты, кипятильный камешек и нагревают на спиртовке 4 - 5 минут. Отмечают происходящие изменения. Полученный плав выливают в стаканчик с холодной водой.

Задание: Записать уравнения всех протекающих реакций. Объяснить наблюдаемые явления.

3. Получение феноло-формальдегидных смол

Цель работы: получить феноло-формальдегидные смолы методом поликонденсации и изучить их свойства.

План работы:

А) Получение феноло-формальдегидных смол

Б) Изучение их физико-химических свойств

В) Оформление и защита отчета

Оборудование и реагенты: пробирки, кипятильные камешки, спиртовка, часовое стекло, фильтровальная бумага, фенол, формалин, конц. соляная кислота², конц. раствор амиака, этанол, 10%-ный раствор NaOH.

Опыт 1. Получение новолачной смолы

Смесь 2,5 г фенола и 3 мл формалина нагревают в пробирке с кипятильным камешком до образования однородной жидкости и осторожно кипятят 1 - 2 минуты. Затем добавляют 0,2 - 0,3 мл концентрированной соляной кислоты. При встряхивании реакционная смесь начинает кипеть. Если реакция не идет, смесь осторожно подогревают. Через 1 - 2 минуты жидкость мутнеет, отслаивается тяжелое густое масло. Сливают верхний мутный слой, добавляют в пробирку равный объем воды, кипятят 1 - 2 минуты. Воду сливают, образовавшуюся смолу выливают на часовое стекло. Остывшую смолу снимают со стекла, сушат фильтровальной бумагой.

Опыт 2. Получение резола

Повторяют опыт 1, но вместо соляной кислоты в качестве катализатора вводят в слегка остывшую смесь фенола и формалина 1,5 мл концентрированного раствора амиака. Сравнивают образовавшиеся в опытах 1 и 2 продукты. Испытывают растворимость полученных продуктов в спирте и разбавленном растворе щелочи при нагревании.

Опыт 3. Получение резита

Часть полученного резола осторожно нагревают в сухой пробирке, держа пробирку горизонтально. При этом удаляется избыток воды, а смола плавится. Прекращают нагревание, отмечают происходящие изменения. Вновь нагревают пробирку. Что происходит с полимером? Охладив пробирку, испытывают растворимость полученного продукта в спирте и щелочи при нагревании.

Задание: Записать уравнения всех протекающих реакций. Объяснить наблюдаемые явления.

4. Кинетика поликонденсации

Цель работы: изучить кинетику поликонденсации глицерина и фталевого ангидрида

План работы:

А) Проведение эксперимента

Б) Проведение необходимых расчетов

В) Оформление и защита отчета

Оборудование и реагенты: двухгорлая круглодонная колба, ловушка Дина-Старка, обратный холодильник, термометр, воздушная баня, электрическая плитка, адипиновая кислота, этиленгликоль, ксилол, ортофосфорная кислота.

В колбу помещают 7,3 г адипиновой кислоты, 4,8 мл этиленгликоля, 50 мл ксилола и кипятильные камешки. Присоединяют через ловушку Дина-Старка обратный холодильник и через его верхний отвод заливают в ловушку растворитель до края сливной трубы. Начинают нагревание на воздушной бане. Через 15 минут от начала кипения отмечают количество воды в ловушке (испаряется вода, присутствовавшая в реактивах). Немного охладив смесь, вносят в колбу 2 капли ортофосфорной кислоты. Продолжают нагревание смеси. Систематически производят замеры объемов выделяющейся воды через 5 минут. Отсчет производят в течение 1,5 часов.

Записывают уравнение протекающей реакции поликонденсации. Рассчитывают максимально возможный объем воды, который мог бы выделиться при полном протекании поликонденсации. Рассчитывают степень конверсии мономера x для каждого измерения и среднюю степень поликонденсации n :

Задания для самостоятельной работы.

1. Укажите основные методы получения синтетических полимеров и приведите несколько примеров их синтеза.
2. Сформулируйте основные особенности реакций поликонденсации в сравнении с реакциями цепной полимеризации.
3. Перечислите виды инициирования радикальной полимеризации. Какой из них широко применяется на практике? Приведите примеры.
4. Какие основные стадии включает в себя процесс радикальной полимеризации?
5. От каких факторов зависит реакционная способность мономеров при радикальной полимеризации? Приведите примеры.
6. Как влияют на протекание радикальной полимеризации температура, давление, концентрации мономера и инициатора, присутствие кислорода и примесей?
7. Что такое константы сополимеризации? Какие факторы определяют состав и структуру сополимера на начальных стадиях радикальной сополимеризации?
8. Каковы основные различия между радикальной и ионной полимеризацией?
9. Охарактеризуйте влияние температуры, полярности растворителя и его сольватирующей способности на протекание ионной полимеризации.
10. Какие вещества используются в качестве катализаторов катионной и анионной полимеризации?
11. Что такое «живущие полимеры»? Охарактеризуйте их основные свойства.
12. Как получают стереорегулярные полимеры? Приведите примеры.
13. В чем разница между гомополиконденсацией, гетерополиконденсацией, сополиконденсацией? Приведите примеры реакций.
14. Какие факторы определяют величину средней молярной массы полимера при обратимом и необратимом характере поликонденсации?
15. Зависит ли структура полимера от соотношения исходных реагентов?
16. Каковы отличительные черты ступенчатой, или миграционной полимеризации? Приведите примеры реакций.
17. Какие существуют способы регулирования молекулярной массы полимеров при их синтезе?

Тема 3. Строение и физико-механические свойства полимерных тел. (ПК-6)

Лекция.

Конформационная изомерия и конформация макромолекулы. Внутримолекулярное вращение и гибкость макромолекулы. Среднее расстояние между концами цепи и радиус инерции макромолекулы как характеристики, чувствительные к конформационному состоянию цепи. Свободно-сочлененная цепь как идеализированная модель гибкой молекулы. Энергетические барьеры внутреннего вращения. Поворотные изомеры и гибкость реальных цепей. Понятие о статистическом сегменте. Связь гибкости с химическим строением молекул.

Б. Специфика полимерного состояния вещества.

a) Полимерные тела. Структурообразование в полимерах. Аморфные полимеры. Надмолекулярная организация аморфных полимеров. Условия, необходимые для кристаллизации. Температура кристаллизации и температура плавления. Структура кристаллических полимеров. Мезоморфные полимеры.

Свойства аморфных полимеров. Три физических состояния. Высокоэластическое состояние. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластических деформаций. Нижний предел молярных масс, необходимых для проявления высокоэластичности. Температура стеклования. Переход в стеклообразное состояние. Особенности полимерных стекол. Упругие деформации стекол. Вязкотекущее состояние. Кривые течения полимеров. Закон Оствальда – Де-Вила. Зависимость температуры текучести и вязкости расплава от молекулярной массы. Вязкостные аномалии.

Свойства кристаллических полимеров. Термомеханические кривые кристаллических и кристаллизующихся аморфных полимеров. Ориентированные структуры полимеров. Изотермы растяжения. Анизотропия механических свойств. Способы ориентации. Формование ориентированных волокон и пленок из расплавов и растворов.

б) Понятие о релаксации. Релаксационные явления и кинетика структурных перестроек в полимерных телах. Моделирование релаксационных процессов в полимерах. Релаксационные явления в высокоэластическом состоянии полимеров. Петля гистерезиса. Принцип температурно-временной суперпозиции. Упругие деформации стекол и вынужденно-эластическая релаксация. Механическое стеклование. Механизм вынужденно-эластических деформаций стеклообразных полимеров. Релаксационные явления в кристаллических полимерах.

Пластификация полимеров. Правила объемных и молярных долей. Композиционные полимерные материалы. Армированные материалы. Наполненные полимеры.

Практическое занятие.

1. Оценка размеров макромолекул
2. Построение термомеханической кривой
3. Расчет релаксационных процессов в полимерах

Лабораторные работы.

не предусмотрено

Задания для самостоятельной работы.

1. Как происходит переход макромолекул из одной конформации в другую?
2. Какие величины характеризуют размеры макромолекул?
3. Что такое кинетическая и термодинамическая гибкость полимерной цепи?
4. Как связана гибкость макромолекул с величиной сегмента Куна? Какие факторы оказывают влияние на гибкость макромолекул?
5. В каких фазовых и агрегатных состояниях могут существовать полимеры?
6. Дайте краткую характеристику трех физических состояний аморфных полимеров.
7. Как изменяется интервал $T_t - T_c$ с ростом молекулярной массы полимера и почему?
8. От каких факторов зависят физические свойства стеклообразных полимеров, образующихся при охлаждении расплавов?
9. Каков характер деформаций полимеров в высокоэластическом состоянии?
10. Как происходит течение полимеров?
11. Каковы условия образования кристаллических структур полимеров?
12. Охарактеризуйте основные стадии процесса кристаллизации полимеров.
13. Какие надмолекулярные структуры характерны для аморфных и кристаллических полимеров?
14. Дайте определения понятиям «релаксация» и «время релаксации»?
15. Какие факторы влияют на время релаксации?
16. Какие элементы используются для моделирования релаксационных свойств полимеров и почему?
17. Дайте краткую характеристику моделей Максвелла и Кельвина - Фойгта.
18. В чем заключается релаксационный характер деформаций полимеров в высокоэластическом состоянии?

Тема 4. Природа и свойства растворов полимеров (ПК-6)

Лекция.

Термодинамический критерий растворимости. Фазовые диаграммы систем полимер - растворитель. Критические температуры растворения. Явления расслаивания. Неограниченное и ограниченное набухание. Степень и скорость набухания. Контракция. Особенности термодинамического поведения макромолекул в растворе. Причины отклонения от идеальности. Уравнение состояния макромолекул в растворе. Осмотрия как метод определения среднечисловых молярных масс. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Вириальные коэффициенты. Зависимость растворимости от молярной массы. Определение молярной массы и радиуса инерции молекул из данных по рассеянию света. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость растворов полимеров. Уравнение Пуазейля. Относительная, приведенная и характеристическая вязкость растворов ВМС. Уравнения Марка – Куна – Хаувинка, Хаггинса, Флори - Фокса. Вискозиметрия как метод определения молярных масс полимеров. Диффузия макромолекул в растворах. Седиментация макромолекул. Определение молярных масс методами центрифугирования.

Б. Переход от разбавленных растворов макромолекул к концентрированным. Ассоциация и структурообразование. Жидкокристаллическое состояние жесткоцепных полимеров. Структура концентрированных растворов и гелей. Особенности течения концентрированных растворов. Механические свойства гелей. Хемомеханические свойства гелей полиэлектролитов. Термообратимые и термонеобратимые студни. Синерезис. Разновидности коллоидных дисперсий и их гидродинамические свойства. Превращение дисперсий в монолиты.

В. Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты). Классификация. Химические и физико-химические особенности поведения их молекул. Количественные характеристики силы поликислот и полиоснований. Электростатическая энергия. Распределение ионной атмосферы. Специфическое связывание противоионов. Амфотерные полиэлектролиты. Изоэлектрическая и изоионная точки. Зависимость свойств растворов полиамфолитов от pH среды. Ионообменные смолы. Образование полимер-полимерных комплексов и их роль в стабилизации биологических структур.

Практическое занятие.

1. Оценка степени и скорости набухания полимеров.
2. Определение осмотического давления растворов полимеров и осмотрия.
3. Оценка вязкости растворов полимеров. Вискозиметрия.
4. Определение изоэлектрической и изоионной точки растворов полиамфолитов.

Лабораторные работы.

1. Определение характеристической вязкости раствора полимера и его молекулярной массы.

Цель работы: определить характеристическую вязкость полимера и его молекулярную массу вискозиметрическим методом

План работы:

- А) Обучение работе с вискозиметром
- Б) Проведение эксперимента
- В) Обработка результатов
- Г) Оформление и защита отчета

Оборудование и реактивы: вискозиметр Оствальда-Пинкевича, мерные пипетки, стеклянный бюкс, аналитические весы, электрическая плитка, резиновая груша, секундомер, полистирол, толуол.

Для выполнения работы используется вискозиметр Оствальда-Пинкевича.

Опыт 1. Определение концентрации стартового раствора по методу сухого остатка.

Готовят раствор полимера стартовой концентрации С1, растворяя 0,3 - 0,4 г полистирола в 30 мл толуола. Раствор не должен содержать взвешенных частиц, которые могут засорить капилляр. Для их удаления раствор фильтруют через складчатый фильтр в колбу емкостью 50 - 100 мл с подогнанной пробкой. Концентрацию полученного раствора определяют по методу «сухого остатка». Для этого 2 мл раствора мерной пипеткой переносят в предварительно взвешенный на аналитических весах стеклянный бюкс, а затем осторожно нагревают последний на слабо нагретой плитке (под тягой!) до почти полного испарения растворителя, не допуская сильного нагрева сухого остатка. Это приводит к термодеструкции полимера и связанным с ней ошибкам определения. Затем бюкс переносят в воздушный термостат и доводят до постоянного веса при 80 - 100 °C. На основании величины сухого остатка рассчитывают концентрации стартового и всех последующих растворов, выраженные в граммах полимера на 100 мл раствора (г/Дл).

Опыт 2. Определение вязкости стартового раствора.

Вискозиметр тщательно промывают органическим растворителем (диоксан, ацетон) и сушат эфиром, просасывая для этого растворитель через капилляр с помощью груши. Прибор устанавливают строго вертикально. 8 мл растворителя мерной пипеткой вносят в широкое колено вискозиметра. С помощью груши растворитель всасывают в нижний шарик прибора выше верхней метки (примерно на половину объема верхнего шарика). Используя секундомер, измеряют время истечения растворителя от верхней метки до нижней. Необходимо получить не менее 3-х сходящихся результатов. Из полученных результатов вычисляют среднее время истечения растворителя (t_0) в секундах. Вискозиметр извлекают из термостата, выливают растворитель и высушивают. Измерение времени истечения стартового раствора производят аналогично, помещая в вискозиметр такой же объем этого раствора. Рассчитывают относительную вязкость стартового раствора по формуле:

$$h_{отн} = h/h_0 = t/t_0,$$

где t и t_0 - времена истечения соответственно раствора и чистого растворителя.

Далее рассчитывают удельную вязкость:

$$h_{уд} = (h - h_0)/h_0.$$

и приведенную вязкость:

$$h_{пр.} = h_{уд}/C,$$

имеющую размерность, обратную размерности концентрации раствора, т.е. Дл/г.

Опыт 3. Определение характеристической вязкости раствора полимера и .

Для определения характеристической вязкости стартового раствора полимера необходимо определить приведенную вязкость для растворов нескольких концентраций (не менее 4-х). Эти растворы готовят из стартового следующим образом. В сухой вискозиметр помещают 6 мл стартового раствора, 2 мл толуола и перемешивают их, просасывая воздух через вискозиметр грушей. Измеряют среднее время истечения этого раствора через капилляр (t_2), рассчитывают его концентрацию (C_2) и его вязкостные характеристики ($h_{отн2}$, $h_{уд2}$, $h_{пр2}$).

Третий и четвертый растворы готовят, смешивая в вискозиметре 5 мл стартового раствора и 3 мл толуола, 4 мл стартового раствора и 4 мл толуола, соответственно. Также измеряют среднее время истечения этих растворов через капилляр, рассчитывают их концентрацию и вязкостные характеристики.

Результаты измерений сводят в таблицу

Характеристическую вязкость раствора полимера можно определить графически, исходя из того, что:

Для этого на миллиметровой бумаге строится график $h_{уд}/C = f(C)$ и экстраполируется до пересечения с осью ординат ($C = 0$). Отсекаемый отрезок этой оси представляет собой величину , имеющую размерность дл/г.

Найденное значение характеристической вязкости используется для расчета средней молекулярной массы полимера по уравнению Марка - Куна - Хаувинка:

, где K - константа, зависящая от природы полимера, растворителя, температуры; a - константа, связанная с конформацией макромолекул. Величины K и a для полистирола при разных температурах приведены в таблице 2:

Задание. Дать определение характеристической вязкости. Как зависит вязкость растворов от температуры?

2. Оценка полидисперсности макромолекул полимера вискозиметрическим методом

Цель работы: оценить полидисперсность полимера вискозиметрическим методом

План работы:

А) Проведение эксперимента

Б) Обработка результатов

В) Оформление и защита отчета

Оборудование и реактивы: вискозиметр Оствальда-Пинкевича, мерные пипетки, стеклянный бюкс, аналитические весы, электрическая плитка, резиновая груша, секундомер, полистирол, толуол4, этанол.

Для выполнения работы используется вискозиметр Оствальда-Пинкевича..

В качестве хорошего растворителя используют толуол, плохим растворителем служит смесь толуола с этанолом, содержащая 25 % (об.) этанола.

Опыт 1. Определение стартовой концентрации растворов.

По методу сухого остатка определяют концентрацию стартового растворов в г/Дл. Для этого мерной пипеткой переносят 2 мл раствора в стеклянный бюкс, взвешенный на аналитических весах. Бюкс осторожно нагревают на плитке. Когда растворитель почти полностью испарится, бюкс переносят в воздушный термостат и доводят до постоянного веса. Определяют массу сухого остатка и по нему концентрацию исходного раствора.

Опыт 2. Определение вязкости раствора полистирола в толуоле.

Мерной пипеткой вносят в резервуар 8 мл толуола. При помощи груши всасывают растворитель до середины верхнего шарика вискозиметра и измеряют время истечения растворителя от верхней метки до нижней при помощи секундомера. Повторяют измерения до получения трех сходящихся результатов. Вычисляют среднее значение. Повторяют процедуру, используя стартовый раствор полистирола в толуоле. Рассчитывают относительную, удельную и приведенную вязкость раствора.

3. Определение молекулярной массы полимера.

Готовят растворы концентраций С2, С3 и С4, для чего в вискозиметре смешивают 6 мл стартового раствора полистирола в толуоле и 2 мл толуола, 5 мл и 3 мл; 4 мл и 4 мл соответственно.

Перемешивают, просасывая воздух через вискозиметр грушей, и измеряют вязкость полученных растворов. Рассчитывают их характеристики. Результаты измерений заносят в таблицу.

Опыт 4. Определение вязкости раствора полистирола в смеси толуола и этанола и молекулярной массы полимера.

Определяют вязкость раствора полистирола в плохом растворителе. Для разбавления используют смесь толуола и этанола. Методика эксперимента и форма записи результатов такая же, как в п.п. 2 и 3.

Строят графики зависимости приведенной вязкости от концентрации для растворов полистирола в хорошем и плохом растворителях. Экстраполяцией полученных зависимостей к нулевой концентрации находят значение характеристических вязкостей. По уравнению Марка -

Куна - Хаувинка рассчитывают молекулярные массы полистирола и соответственно в хорошем и плохом растворителях. Для расчета используют константы К и а, приведенные в таблице 3.

Рассчитывают отношение молекулярных масс полистирола в хорошем и плохом растворителях .

Таблица 3. Константы К и а в уравнении для вычисления молекулярной массы по характеристической вязкости.

Система полимер - растворитель $K \times 10^{-4}$ а Т, 0C

Полистирол - толуол 1,18 0,72 25

Полистирол - толуол (75%) + этанол (25%) 10,8 0,50 25

Задание. Объяснить влияние качества растворителя на вязкость раствора полимера и на измеряемую молекулярную массу полидисперсного полимера.

3. Определение изоэлектрической точки полиамфолита

Цель работы: Определить изоэлектрическую точку полиамфолита

План работы:

- А) Проведение эксперимента
- Б) Обработка результатов
- В) Оформление и защита отчета

Оборудование и реактивы: плоскодонная колба на 100 мл, химические стаканы на 50 мл, мерный цилиндр, стеклянные палочки, бюретки, водяной термостат, водяная баня, термометр, вискозиметр, резиновая груша, секундомер, желатин, 0,03 н раствор HCl, 0,02 н раствор NaOH, универсальная индикаторная бумага, вискозиметр Оствальда-Пинкевича.

Для выполнения работы используется вискозиметр Оствальда-Пинкевича.

Готовят 100 мл 1%-ного раствора желатина в воде, растворяя его при нагревании до температуры не выше 40°C на водяной бане и постоянно перемешивая. Определяют pH полученного раствора.

Часть приготовленного раствора (30 мл) заливают в вискозиметр, вискозиметр помещают в водяной термостат и определяют время истечения раствора при 40°C, проводя не менее 3 измерений. Затем раствор выливают в стакан и добавляют 0,03 н раствор HCl до изменения pH на 0,5. Вновь измеряют вязкость раствора. Измерения проводят при pH 5,0; 4,5; 4,0; 3,5.

Затем берут новую порцию раствора и измеряют вязкость раствора при pH 6,0; 7,0; 8,0; 9,0, регулируя pH добавлением 0,02 н раствора NaOH.

Вискозиметр промывают горячей водой и определяют время истечения чистого растворителя (дистиллированной воды) при 40°C.

Форма записи результатов:

Время истечения растворителя $t_0 =$

Объем добавленной кислоты или pH Время истечения раствора t , мс
щелочи, мл с

Строят кривую зависимости удельной вязкости раствора желатина от pH раствора. Отмечают изоэлектрическую точку желатина.

Задание: объяснить зависимость вязкости раствора полиамфолита от pH раствора.

4. Определение изоионной точки полиамфолита

Цель работы: определить изоионную точку полиамфолита

План работы:

- А) Проведение эксперимента
- Б) Обработка результатов
- В) Оформление и защита отчета

Оборудование и реактивы: 6 стаканчиков на 50 мл, водяная баня, стеклянные палочки, термометр, 0,02 н раствор HCl, 0,02 н раствор NaOH, желатин, универсальная индикаторная бумага.

Готовят 6 растворов со следующими значениями pH: 6,5; 6,0; 5,5; 5,0; 4,5; 4,0. Для этого в 6 пронумерованных стаканчиков наливают по 20 мл дистиллированной воды добавляют необходимое количество 0,01 н раствора HCl или 0,02 н раствора NaOH, чтобы получить заданные значения pH при 40°C. Затем в приготовленные растворы вносят такое количество желатина, чтобы получились 1%-ные растворы. Желатин растворяют при 40°C и перемешивании. Вновь измеряют pH растворов.

Строят график зависимости от . Находят изоионную точку желатина.

Задание: объяснить, от чего зависит изоионная точка полиамфолита и как ее можно оценить.

Задания для самостоятельной работы.

1. Каков характер растворов полимеров?
2. По какому критерию растворы ВМС разделяют на разбавленные и концентрированные?
3. Охарактеризуйте первую стадию процесса растворения - набухание.
4. Какие растворы называют атермическими, регулярными?
5. Что представляет собой параметр Флори - Хаггинса?
6. Какое уравнение характеризует осмотическое давление растворов полимеров?
7. Дайте краткое описание осмометрического метода определения молекулярной массы ВМС.
8. Перечислите способы выражения вязкости растворов.

9. Опишите вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров.
10. Почему концентрированные растворы полимеров имеют очень высокую вязкость?
11. Сравните свойства термообратимых и термонеобратимых студней.
12. Что такое пластификация? Как влияет введение пластификаторов на ТС и ТТ полимеров?
13. Дайте краткую характеристику межпачечной и внутривиниловой пластификации.
14. Что понимают под внутренней пластификацией полимеров?
15. Какие полимеры называются полиэлектролитами?
16. Почему полиэлектролиты являются более слабыми электролитами, чем их низкомолекулярные аналоги?
17. Каким образом свойства растворов полиамфолитов зависят от pH среды?
18. Как полиэлектролитное набухание влияет на вязкость растворов полиэлектролитов?
19. Что такое мембранные равновесия?
20. Какие полимеры относятся к полиамфолитам?
21. Дайте характеристику изоэлектрической и изоионной точек.
22. Какими свойствами обладают полиэлектролитные солевые комплексы?

Тема 5. Химические превращения полимеров. (ПК-6)

Лекция.

Особенности химических превращений полимеров. Влияние локального окружения, конфигурации, конформации макромолекул и надмолекулярной структуры полимера; конформационные и электростатические эффекты. Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и изделий.

А. Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул. Анхимерное содействие. Примеры использования полимераналогичных превращений и внутримолекулярных реакций для получения новых полимеров. Макромолекулярные катализаторы химических реакций. Основные принципы действия ферментов.

Б. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул.

а) Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации. Сшивание полимерных цепей за счет функциональных групп или двойных связей макромолекул. Использование сшивающих агентов. Вулканизация каучуков. Отверждение эпоксидных смол. Окислительное сшивание полиамидов.

б) Реакции, идущие с уменьшением степени полимеризации. Расщепление полимерных цепей под влиянием химических и физических воздействий. Деструкция. Степень деструкции. Механизм цепной и случайной деструкции. Деполимеризация. Термоокислительная, фотохимическая и механохимическая деструкция; деструкция под действием радиоактивного облучения.

Деградация полимеров в условиях эксплуатации и переработки. Старение полимеров. Механизм разрушения полимеров. Долговечность. Принципы стабилизации полимеров в целях их защиты от старения. Противостарители и антиоксиданты. Синергизм в действии антиоксидантов фенольного и аминного типов и антиоксидантов превентивного действия.

Практическое занятие.

1. Применение химических реакций модификации полимерных материалов и изделий
2. Принципы стабилизации полимеров в целях их защиты от старения

Лабораторные работы.

1. Термическая деполимеризация полистирола

Цель работы: провести термическую деполимеризацию полистирола и определить выход продукта.

План работы:

- A) Сбор установки для деполимеризации.
- B) Проведение эксперимента
- C) Обработка результатов
- D) Оформление и защита отчета

Оборудование и реагенты: колба Вюрца, водяной холодильник, воздушная баня, электрическая плитка, термометр, аллонж, колба-приемник, дефлегматор, кипятильные камешки, полистирол, песок, хлорид кальция, гидрохинон.

Собирают прибор по рисунку.

20 г полимера измельчают, смешивают с равным количеством сухого песка и помещают в колбу. Нагревают на воздушной бане. Образующийся конденсат собирают в приемник (первые 3 - 5 мл конденсата выбрасывают). К полученному сырому мономеру добавляют несколько гранул хлорида кальция для обезвоживания. Через 10 минут отфильтровывают и помещают в колбу с дефлегматором. Добавляют кипятильные камешки и 0,2 - 0,3 г гидрохинона, который является ингибитором полимеризации. Соединяют колбу с холодильником и перегоняют мономер при температуре около 1000°C, собирая основную фракцию в сухой предварительно взвешенный приемник. Нагревание прекращают, когда остаток полистирола превратится в густую черную жидкость.

Задание: Записать уравнение протекающей реакции. Определить выход метилметакрилата в %.

2. Синтез и свойства полиметакриловой кислоты

Цель: синтезировать полиметакриловую кислоту и изучить ее химические свойства.

План работы:

А) Изучение химических свойств полиметакриловой кислоты

Б) Оформление и защита отчета

Оборудование и реагенты: пробирки, водяная баня, электрическая плитка, стеклянная палочка, 10%-ный раствор HCl, универсальная индикаторная бумага, 10%-ный раствор NaOH, 30%-ный раствор H₂O₂, персульфат калия.

Опыт 1. Полимеризация метакриловой кислоты.

Метакриловую кислоту наливают в 2 пробирки по 2 мл. В первую добавляют равный объем 30%-ного раствора перекиси водорода, во вторую - 3 мл воды и 0,1 г персульфата калия. Пробирки помещают на водяную баню (80-90° C). Наблюдают за изменениями, происходящими в пробирках. Через 20-30 мин. вынимают пробирки из водяной бани и охлаждают.

Опыт 2. Образование соли полиметакриловой кислоты.

К полученным образцам полиметакриловой кислоты добавляют раствор щелочи и нагревают пробирки. Отмечают происходящие изменения. К образовавшимся растворам добавляют раствор HCl.

Задание: записать уравнения всех протекающих реакций, объяснить наблюдаемые явления.

3. Химические превращения целлюлозы

Цель работы: изучить химические реакции, характерные для целлюлозы.

План работы:

А) Проведение эксперимента

Б) Оформление и защита отчета

Оборудование и реагенты: пробирки, стаканы на 50 и 250 мл, водяная баня, электрическая плитка, стеклянные пластинки, фарфоровая чашка, воронка Бюхнера, фильтровальная бумага, вата, конц. раствор NaOH, 10%-ный раствор HCl, 70%-ный раствор H₂SO₄, разб. раствор аммиака, раствор Люголя, реактив Фелинга, реактив Швейцера, спирт, диэтиловый эфир 6,98% раствор H₂SO₄.

Опыт 1. Взаимодействие целлюлозы со щелочью.

Вырезают из фильтровальной бумаги две полоски шириной 1,5 см и длиной 10 см. Одну полоску опускают в пробирку с водой, другую - в пробирку с концентрированным раствором гидроксида натрия и оставляют на 5 минут. Бумажную полоску из пробирки с водой вынимают, отжимают в фильтровальной бумаге. Полоску из пробирки со щелочью промывают в воде, разбавленном растворе соляной кислоты и снова в воде. Дают полоскам просохнуть.

Целлюлоза частично поглощает щелочь из концентрированного раствора, при этом ее волокна утолщаются и укорачиваются. Подобная обработка хлопчатобумажной ткани называется мерсеризацией.

Сравнивают высохшие полоски фильтровальной бумаги по их внешнему виду и прочности.

Опыт 2. Превращение целлюлозы в амилоид.

В 10 мл 70%-ной серной кислоты погружают одним концом полоску фильтровальной бумаги на 10-15 мин. Бумагу вынимают, тщательно отмывают от кислоты в проточной воде, а затем в сильно разбавленном растворе аммиака. Сравнивают прочность необработанной и обработанной кислотой бумаги. Помещают на границу двух участков бумаги каплю раствора йода в йодистом калии, сравнивают окраску обработанного и необработанного участков.

Амилоид является продуктом частичного гидролиза целлюлозы и, подобно крахмалу, окрашивается йодом в синий цвет.

Опыт 3. Гидролиз целлюлозы кислотами.

В пробирку наливают 6 мл холодной 70%-ной серной кислоты и помещают кусок свернутой жгутом фил

Образуется густой бесцветный раствор. Половину его выливают в стаканчик с 15 мл воды. Наблюдают выделение хлопьев продуктов частичного гидролиза (амилоид, гидроцеллюлоза и т.д.). Оставшийся раствор нагревают в течение 5 минут в горячей воде, охлаждают и также выливают в воду. Выпадения хлопьев не наблюдается. Нагревание раствора способствует дальнейшему протеканию гидролиза и образованию более простых углеводов.

Полученные водные растворы нейтрализуют и проводят пробу с реагентом Фелинга. Сравнивают их реакционную способность.

Опыт 4. Растворение целлюлозы в медноаммиачном растворе.

В пробирку помещают кусочки фильтровальной бумаги и приливают 3 мл реактива Швейцера. При встряхивании наблюдается растворение целлюлозы с образованием густой вязкой жидкости.

Разбавляют полученный раствор водой и делят на 2 части. Одну часть выливают в стаканчик с 10%-ной соляной кислотой, другую - с концентрированным раствором щелочи. Наблюдают происходящие изменения.

Подобным методом в промышленности получали «каммиачный шелк».

Опыт 5. Получение нитратов целлюлозы.

Готовят нитрующую смесь, добавляя к 4 мл конц. азотной кислоты 8 мл конц. серной кислоты при охлаждении. Погружают в нее кусочек ваты и нагревают в водяной бане (60-70° С) в течение 5 мин., осторожно помешивая. Извлекают вату стеклянной палочкой и хорошо промывают, затем сушат фильтровальной бумагой и в фарфоровой чашке на водяной бане. Полученный светло-желтый волокнистый продукт называется коллоксилином.

При взаимодействии целлюлозы с нитрующей смесью протекает этерификация гидроксильных групп остатков глюкозы. Получаемый в данных условиях продукт содержит главным образом динитрат целлюлозы. Кусочек коллоксилина помещают в сухую пробирку и добавляют к нему 2 мл смеси спирта и диэтилового эфира. Наблюдают набухание и растворение его с образованием раствора - коллодия. Выливают раствор на стеклянную пластинку и осторожно подсушивают на теплой плитке. Что образуется после испарения растворителя?

4. Гидролитическая деструкция крахмала

Цель работы: оценить факторы, влияющие на гидролитическую деструкцию крахмала.

План работы:

А) Проведение эксперимента

Б) Оформление и защита отчета

Оборудование и реактивы: пробирки, стаканы на 50 мл, водяная баня, электрическая плитка, стеклянные пластиинки, стеклянные палочки, воронка, вата, термометр, мерный цилиндр, спиртовка, 2 н раствор HCl, 10%-ный раствор H₂SO₄, раствор Люголя, дистиллированная вода, крахмальный клейстер.

Опыт 1. Приготовление раствора амилазы.

Ополоснуть рот дистиллированной водой. Затем отмерить 20 мл воды, ополоскать ею рот 1-2 минуты, слить в стакан, профильтровать. Часть раствора амилазы (5 мл) прокипятить 1-2 минуты на спиртовке.

Опыт 2. Проведение гидролиза крахмала.

Подготовьте 2 водяные бани с температурой 37-40 и 100° С. Приготовьте в пробирках растворы в соответствии с таблицей. Поместите пронумерованные пробирки в бани. По ходу эксперимента проводите пробы с раствором Люголя, для чего через каждые 2 минуты наносите на стеклянную пластинку стеклянной палочкой каплю раствора Люголя, а затем чистой палочкой - каплю раствора из пробирки. Отметьте окрашивание, возникшее при смешивании двух капель. Результаты опыта и выводы о наличии гидролиза занесите в таблицу.

Задание: Дайте объяснение наблюдаемым явлениям, сделайте выводы. Запишите уравнение гидролиза крахмала.

Задания для самостоятельной работы.

1. Перечислите особенности химических превращений полимеров.
2. Как классифицируют химические реакции полимеров?
3. Приведите примеры полимераналогических превращений.
4. Какие эффекты относят к специфическим эффектам химических реакций полимеров?
5. Какой специфический эффект может вызвать резкое изменение скорости ферментативной реакции?
6. Какой вид сшивания полимерных молекул является наиболее эффективным?
7. Каков механизм окислительной деструкции полимеров?
8. Приведите примера деструкции полимеров под действием физических факторов.
9. Что понимают под старением полимеров?
10. Как действуют антиоксиданты превентивного действия?

Тема 6. Важнейшие представители природных и синтетических полимеров (ПК-6)

Лекция.

А. Карбогомоцепные полимеры: полимеры и сополимеры моноолефинов и их производных. Краткие характеристики и области применения важнейших представителей: полиэтилен, полипропилен и их сополимеры, полистирол, поливинилхлорид, полимеры акрилового и метакрилового рядов. Полимеры и сополимеры диолефинов (диенов) и их производных. Краткие характеристики и области применения важнейших представителей: полибутадиен и сополимеры бутадиена, полизопрен, полихлоропрен. Карбоциклические полимеры (фенолоформальдегидные смолы, полифенилены). Полимеры ацетилена и его производных.

Б. Карбогетероцепные полимеры. Полимеры, содержащие кислород в основной цепи: простые и сложные полиэфиры, полиацетали (полиоксиметилен, целлюлоза и ее производные). Характеристика, области применения. Полимеры, содержащие азот в основной цепи: алифатические и ароматические полиамиды, полиамины, полипептиды. Белки. Основные биологические функции белков. Полимеры, содержащие фосфор в основной цепи: РНК и ДНК, их биологические функции. Полимеры, содержащие в основной цепи серу: простые политиоэфиры, полисульфиды, полисульfonyны.

В. Неорганические и органонеорганические полимеры: элементгомоцепные полимеры (полимерная сера и селен); элементгетероцепные полимеры: полисилоксаны, полиалюмоксаны, полифосфаты. Органонеорганические полимеры (полиорганосилоксаны) – синтез, свойства, применение.

Г. Новые направления синтеза полимеров. Термостойкие полимеры. Критерии термостойкости. Области применения. Физиологически активные полимеры. Полимеры с собственной физиологической активностью. Полимеры прививочного типа. Классификация, свойства, применение.

Практическое занятие.

1. Карбогомоцепные полимеры: строение, применение, технология синтеза
2. Карбогетероцепные полимеры: строение, применение, технология синтеза
3. Неорганические и органонеорганические полимеры: строение, применение, технология синтеза

Лабораторные работы.

не предусмотрено

Задания для самостоятельной работы.

1. Приведите примеры одноагрегатных и двухагрегатных неорганических полимеров.
2. Какие полимеры называют органонеорганическими? Каковы области их применения?
3. Перечислите известные вам карбогомоцепные полимеры. На примере полиэтилена охарактеризуйте свойства, области применения.
4. Какие полимеры относят к акрилатам?
5. Перечислите известные вам карбогетероцепные полимеры. Приведите схему образования аминопластов.
6. Какие полимеры используются для производства синтетических волокон?
7. Где находят применение эпоксидные смолы? Как происходит их отверждение?

4. Контроль знаний обучающихся и типовые оценочные средства

4.1. Распределение баллов:

7 семестр

- текущий контроль – 60 баллов
- контрольные срезы – 2 среза по 5 баллов каждый
- премиальные баллы – 10 баллов
- ответ на экзамене: не более 30 баллов

Распределение баллов по заданиям:

№ темы	Название темы / вид учебной работы	Формы текущего контроля / срезы	Макс. кол-во баллов	Методика проведения занятия и оценки
1.	Особенности высокомолекулярных соединений	Тестирование	4	Решение теста из 10 вопросов. 90 – 100% правильных ответов – 4 балла, 70 – 89 % - 3 балла 50 – 69 % - 2 балла 30 – 49 % - 1 балл менее 30% - 0 баллов
2.	Основные методы синтеза полимеров.	Тестирование Выполнение лабораторных работ	4 8	Решение теста из 10 вопросов. 90 – 100% правильных ответов – 4 балла, 70 – 89 % - 3 балла 50 – 69 % - 2 балла 30 – 49 % - 1 балл менее 30% - 0 баллов Выполнение лабораторной работы и оформление результатов в тетради – 1 балл, защита лабораторной работы – 1 балл
3.	Строение и физико-механические	Практическое задание для практической подготовки	5	5 баллов - студент самостоятельно может выполнять эксперимент по синтезу полимерных соединений, оценивать выход продукта. 2-4 балла. Студент может выполнять синтез под контролем преподавателя. Может испытывать затруднения на отдельных стадиях синтеза 0-1 балл. Студент слабо ориентируется в методах синтеза, допускает ошибки, не соблюдает технику безопасности.
3.	Контрольная работа	5	Решение 5 задач, по 1 баллу за верное решение задачи	

	свойства полимерных тел.	коллоквиум(контрольный срез)	5	Студент обнаруживает всестороннее, систематическое и глубокое знание программного материала. Ответ построен логично, материал излагается четко, ясно, хорошим языком, аргументировано. На вопросы отвечает кратко, аргументировано, уверенно, по существу – 5 баллов Студент обнаруживает достаточно глубокие знания программного материала, Ответ построен логично, материал излагается хорошим языком, но при ответе допускает некоторые погрешности. Вопросы, задаваемые преподавателем, не вызывают существенных затруднений – 4 балла Студент показывает не достаточный уровень знаний учебного и лекционного материала, чувствует себя неуверенно при ответе на вопросы. В ответе не всегда присутствует логика, аргументы привлекаются недостаточно веские. На поставленные вопросы затрудняется с ответами, показывает недостаточно глубокие знания – 2 – 3 балла Студент показывает слабый уровень профессиональных знаний. Неуверенно и логически непоследовательно излагает материал. Неправильно отвечает на поставленные вопросы или затрудняется с ответом – 0 – 1 балл
4.	Природа и свойства растворов полимеров	Контрольная работа	5	Решение 5 задач, по 1 баллу за верное решение задачи
		Выполнение лабораторных работ	8	Выполнение лабораторной работы и оформление результатов в тетради – 1 балл, защита лабораторной работы – 1 балл
		Практическое задание для практической подготовки	5	5 баллов - студент самостоятельно может выполнять эксперимент по оценке физико-химических характеристик полимера. 2-4 балла. Студент может выполнять необходимые эксперименты под контролем преподавателя. Может испытывать затруднения на отдельных стадиях анализа 0-1 балл. Студент слабо ориентируется в методах анализа, допускает ошибки, не соблюдает технику безопасности.
5.	Химические превращения полимеров.	Тестирование	4	Решение теста из 10 вопросов. 90 – 100% правильных ответов – 4 балла, 70 – 89 % - 3 балла 50 – 69 % - 2 балла 30 – 49 % - 1 балл менее 30% - 0 баллов
		Выполнение лабораторных работ	8	Верное решение задачи – 1 балл; неверное решение задачи – 0 баллов
6.	Важнейшие представители природных и	Тестирование	4	Решение теста из 10 вопросов. 90 – 100% правильных ответов – 4 балла, 70 – 89 % - 3 балла 50 – 69 % - 2 балла 30 – 49 % - 1 балл менее 30% - 0 баллов

	синтетических полимеров	коллоквиум(контрольный срез)	5	Студент обнаруживает всестороннее, систематическое и глубокое знание программного материала. Ответ построен логично, материал излагается четко, ясно, хорошим языком, аргументировано. На вопросы отвечает кратко, аргументировано, уверенно, по существу – 5 баллов Студент обнаруживает достаточно глубокие знания программного материала, Ответ построен логично, материал излагается хорошим языком, но при ответе допускает некоторые погрешности. Вопросы, задаваемые преподавателем, не вызывают существенных затруднений – 4 балла Студент показывает не достаточный уровень знаний учебного и лекционного материала, чувствует себя неуверенно при ответе на вопросы. В ответе не всегда присутствует логика, аргументы привлекаются недостаточно веские. На поставленные вопросы затрудняется с ответами, показывает недостаточно глубокие знания – 2 – 3 балла Студент показывает слабый уровень профессиональных знаний. Неуверенно и логически непоследовательно излагает материал. Неправильно отвечает на поставленные вопросы или затрудняется с ответом – 0 – 1 балл
7.	Премиальные баллы	10		Дополнительные премиальные баллы могут быть начислены за выполнение творческих заданий на выбор: 1. Создание обучающего ролика по тематике дисциплины 2. Разработка online-тренажера по тематике дисциплины
8.	Ответ на экзамене	30		10-17 баллов – студент раскрыл основные вопросы и задания билета на оценку «удовлетворительно» 18-24 баллов – студент раскрыл основные вопросы и задания билета на оценку «хорошо», 25-30 баллов – студент раскрыл основные вопросы и задания билета на оценку «отлично».
9.	Индивидуальные задания, с помощью которых можно набрать дополнительные баллы	50		Студент может предоставить все задания текущего контроля и контрольные срезы
10.	Итого за семестр	100		

Итоговая оценка по экзамену выставляется в 100-балльной шкале и в традиционной четырехбалльной шкале. Перевод 100-балльной рейтинговой оценки по дисциплине в традиционную четырехбалльную осуществляется следующим образом:

100-балльная система	Традиционная система
85 - 100 баллов	Отлично
70 - 84 баллов	Хорошо
50 - 69 баллов	Удовлетворительно
Менее 50	Неудовлетворительно

4.2 Типовые оценочные средства текущего контроля

Выполнение лабораторных работ

Тема 2. Основные методы синтеза полимеров.

1. Укажите основные методы получения синтетических полимеров и приведите несколько примеров их синтеза.
2. Сформулируйте основные особенности реакций поликонденсации в сравнении с реакциями цепной полимеризации.
3. Перечислите виды инициирования радикальной полимеризации. Какой из них широко применяется на практике? Приведите примеры.

4. Какие основные стадии включает в себя процесс радикальной полимеризации?
5. От каких факторов зависит реакционная способность мономеров при радикальной полимеризации? Приведите примеры.
6. Как влияют на протекание радикальной полимеризации температура, давление, концентрации мономера и инициатора, присутствие кислорода и примесей?
7. Что такое константы сополимеризации? Какие факторы определяют состав и структуру сополимера на начальных стадиях радикальной сополимеризации?
8. Каковы основные различия между радикальной и ионной полимеризацией?
9. Охарактеризуйте влияние температуры, полярности растворителя и его сольватирующей способности на протекание ионной полимеризации.
10. Какие вещества используются в качестве катализаторов катионной и анионной полимеризации?

Тема 4. Природа и свойства растворов полимеров

1. По какому критерию растворы ВМС разделяют на разбавленные и концентрированные?
2. Какие растворы называют атермическими, регулярными?
3. Что представляет собой параметр Флори - Хаггинса?
4. Какое уравнение характеризует осмотическое давление растворов полимеров?
5. Перечислите способы выражения вязкости растворов.
6. Почему концентрированные растворы полимеров имеют очень высокую вязкость?
7. Что такое пластификация? Как влияет введение пластификаторов на ТС и ТТ полимеров?
8. Какие полимеры называются полиэлектролитами?
9. Почему полиэлектролиты являются более слабыми электролитами, чем их низкомолекулярные аналоги?
10. Каким образом свойства растворов полиамфолитов зависят от pH среды?
11. Дайте характеристику изоэлектрической и изоионной точек.

Тема 5. Химические превращения полимеров.

1. Каковы отличительные особенности химических превращений полимеров и в чем их причины?
 2. На какие основные группы можно разделить все химические превращения полимеров?
 3. Напишите уравнения реакций хлорирования полиэтилена, 1,4-полиизопрена; сульфохлорирования полиэтилена.
 4. Предложите способы синтеза анионообменных и ка-тионообменных смол на основе полистирола; сополимера стирола и дивинилбензола.
 5. Напишите уравнения реакций образования нитрата, ацетата, ксантогената целлюлозы, метилцеллюлозы. Какое применение в промышленности находят эти реакции?
 6. Напишите уравнения реакций циклизации 1,4-полиизопрена под действием HBr; полиакрилонитрила; полиметакриловой кислоты.
 7. Напишите уравнения реакций:
 - а) присоединения фтора к стиролу;
 - б) окислительного сшивания полиамидов;
 - в) алкоголиза полиэтилентерефталата;
 - г) гидролиза поливинилацетата.
 8. Рассмотрите механизм образования нелинейных полимеров и сеток на примере вулканизации бутадиенового каучука при помощи серы в присутствии меркаптанов.
 9. Какие реакции можно использовать для сшивания следующих полимеров:
 - а) сложного полиэфира на основе этиленгликоля и малеинового ангидрида;
 - б) сложного полиэфира на основе этиленгликоля, фталевой кислоты и олеиновой кислоты;
 - в) 1,4-полиизопрена;
 - г) полидиметилсилоксана?
- Напишите уравнения реакций сшивания.

10. С преимущественным образованием каких продуктов протекает термическая деструкция полиоксиметилена:

- а) уксусной кислоты;
- б) олигомерных циклов;
- в) этиленгликоля;
- г) формальдегида?

коллоквиум

Тема 3. Строение и физико-механические свойства полимерных тел.

1. Основные отличия ВМС от низкомолекулярных веществ. Развитие представлений о ВМС. Методы установления строения ВМС.
2. Классификация ВМС по составу и строению молекул.
3. Конформации макромолекул. Величины, характеризующие размеры макромолекул. Свободно-сочлененная цепь как идеализированная модель макромолекулы. Гибкость реальных цепей. Понятие о статистическом сегменте.
4. Полимеризация. Определение, классификация. Радикальная полимеризация. Виды инициирования. Основные стадии процесса.
5. Кинетика радикальной полимеризации.
6. Влияние температуры, давления, концентрации мономера и инициатора, присутствия кислорода и примесей на протекание процесса. Гель-эффект.
7. Радикальная сополимеризация. Уравнение состава сополимера. Константы сополимеризации.
8. Ионная полимеризация. Виды ионной полимеризации. Особенности ионной полимеризации.
9. Катионная полимеризация. Мономеры и катализаторы. Механизм процесса. Кинетика катионной полимеризации. Влияние температуры, полярности растворителя, его сольватирующей способности на протекание процесса.
10. Анионная полимеризация. Мономеры, катализаторы. Основные стадии. Кинетика анионной полимеризации.
11. Ионно-координационная полимеризация.
12. Поликонденсация. Определение, классификация. Мономеры. Основные стадии процесса.
13. Кинетика необратимой поликонденсации. Связь константы равновесия процесса с глубиной превращения и степенью поликонденсации.
14. Уравнение Карозерса. Влияние соотношения мономеров на степень поликонденсации.
15. Блоксополимеризация. Основные методы получения блоксополимеров - за счет концевых функциональных групп, в присутствии регуляторов или растворителей, синтезом перекисей, рекомбинацией радикалов, методом "живущих" цепей.
16. Привитые сополимеры. Методы синтеза. Схема образования привитого сополимера путем передачи цепи.

Тема 6. Важнейшие представители природных и синтетических полимеров

1. Конформации макромолекул. Величины, характеризующие размеры макромолекул.
2. Свободно-сочлененная цепь как идеализированная модель макромолекулы. Гибкость реальных цепей. Понятие о статистическом сегменте.
3. Фазовые и физические состояния полимеров. Термомеханические кривые. Температуры стеклования и текучести.
4. Высокоэластичное и стеклообразное состояния полимеров.
5. Вязкотекущее состояние. Кривые течения полимеров. Вязкостные аномалии. Свойства кристаллических полимеров.
6. Релаксация. Время релаксации. Закон релаксации.
7. Пластификация полимеров. Виды наполнителей. Способы проведения.

8. Особенности растворов ВМС. Набухание - ограниченное и неограниченное. Степень и скорость набухания.
9. Осмотическое давление растворов полимеров. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Осмометрическое определение молярной массы полимеров.
10. Вязкость растворов полимеров. Способы выражения вязкости. Вискозиметрическое определение молярной массы полимеров.
11. Концентрированные растворы. Структура концентрированных растворов и гелей. Термообратимые и термонеобратимые студни.
12. Полиэлектролиты. Классификация. Химические и физико-химические особенности поведения их молекул.
13. Амфотерные полиэлектролиты. Изоэлектрическая и изоионная точки. Зависимость свойств растворов полиамфолитов от pH среды.

Контрольная работа

Тема 3. Строение и физико-механические свойства полимерных тел.

Вариант 1

1. Вычислите среднюю степень полимеризации для образца полистирола с $M = 125000$.
2. При сжигании 2 г полимера образовалось 2,536 л CO₂, 0,422 л N₂ и 1,026 г H₂O. Установите формулу мономерного звена, если она соответствует простейшей формуле вещества.
3. Как изменяется начальная скорость и степень полимеризации при радикальной полимеризации, если реакционную смесь разбавить до увеличения объема на 40 % растворителем, не ингибирующим полимеризацию?
4. 3 М раствор стирола в дихлорэтане полимеризуется при 250°C в присутствии серной кислоты. Рассчитайте среднюю степень полимеризации, если константы скорости роста и обрыва цепи равны соответственно 7,6 л/моль·с и 4,9·10⁻² с⁻¹. Какова будет степень полимеризации, если раствор содержит изопропилбензол (1·10⁻³ моль/л), если $k_{\text{пер}}/k_{\text{р}}=4,5\cdot10^{-2}$.
5. Рассчитайте состав (по массе) сополимера, полученного на начальных стадиях превращения при сополимеризации 10 моль стирола с 45 моль бутадиена-1,3 в присутствии АИБН, если константы сополимеризации для данной бинарной смеси при 600°C равны соответственно 0,15 и 0,25.

Вариант 2

1. Вычислите среднюю молярную массу для образца полибутадиена, если среднее число звеньев в молекуле полимера составляет 630.
2. При проведении качественного анализа полимера установлено, что содержание углерода составляет 55,8%, водорода – 11,6%, азота – 32,6%. Установите формулу мономерного звена.
3. Во сколько раз изменится средняя молярная масса полимера при полимеризации акриловой кислоты в массе в присутствии перекиси бензоила, если уменьшить концентрацию инициатора в 5 раз?
4. Вычислите скорость полимеризации 1,5 М раствора стирола в тетрагидрофуране в присутствии натрий-нафталинового комплекса, концентрация которого 1,5·10⁻⁵ моль/л, при глубине превращения 25%.
5. Рассчитайте состав (по массе) сополимера, полученного на начальных стадиях превращения при сополимеризации 33,7 моль стирола с 66,3 моль акриловой кислоты в присутствии АИБН, если константы сополимеризации для данной бинарной смеси при 600°C равны соответственно 0,15 и 0,25.

Тема 4. Природа и свойства растворов полимеров

Вариант 1

1. Средний диаметр латексных частиц сополимера изопрена и стирола составляет 1,5·10⁻⁴ мм, их плотность 0,9 г/см³. Вычислить среднее число латексных частиц в 1 мл латекса, если латекс содержит 60% (мас.) этих частиц.

2. Определите среднюю степень поликонденсации для полимера, полученного при взаимодействии 2 моль гексаметилендиамина и 3 моль адипиновой кислоты, если глубина превращения 60%.
3. Рассчитайте коэффициент вязкости раствора полимера, если время истечения его через капилляр радиусом 0,3 мм и длиной 10 см составляет 60 с. Объем раствора в шарике вискозиметра 5 мл. Высота столба жидкости в приборе 15 см. Плотность раствора принять равной 1,2 г/см³.
4. Для синтетического каучука, растворенного в толуоле, определены константы в уравнении Марка-Куна-Хаувинка: $a = 0,86$; $K = 1,15 \cdot 10^{-5}$. Определить характеристическую вязкость раствора, если средняя молярная масса каучука $3 \cdot 10^6$ г/моль.
5. К какому из электродов будут двигаться в электрическом поле макромолекулы полиамфолита если его изоионная точка составляет 5,02?

Вариант 2

1. Каково содержание полимера в латексе (в %), если известно, что в 1 мл латекса содержится $4,5 \cdot 10^6$ полимерно-мономерных частиц со средним диаметром $5 \cdot 10^{-6}$ см? Плотность полимера 1,12 г/см³.
2. Определите начальное соотношение терефталевой кислоты и этиленгликоля для получения полимера с молекулярной массой 10000 при глубине превращения 95%.
3. При вискозиметрическом определении молекулярной массы ВМС время истечения раствора составило 100 с, объем жидкости, протекающей по капилляру, - 10 см³, длина капилляра - 0,2 м. Жидкость с вязкостью 10^{-3} н.м/с² протекает под действием собственного веса, причем высота столба жидкости равна 0,27 м, а плотность раствора 1,03 г/см³. Какой радиус имеет капилляр?
4. Определить молекулярную массу полимера, параметры уравнения Марка-Куна-Хаувинка для которого равны: $K = 0,00012$, $a = 0,8$, характеристическая вязкость раствора равна 0,45 дL/g.
5. Желатин помещен в буферный раствор с pH = 3. Определите знак заряда частиц желатина, если изоэлектрическая точка наблюдается для него при pH = 4,7.

Практическое задание для практической подготовки

Тема 2. Основные методы синтеза полимеров.

Синтезировать полимер по предложенной методике, оценить выход продукта и описать стадии его производства

Тема 4. Природа и свойства растворов полимеров

Экспериментально оценить вязкость растворов полимеров в хорошем и плохом растворителе, использовать полученные результаты для оценки рацмеров и конформаций макромолекул

Тестирование

Тема 1. Особенности высокомолекулярных соединений

1. ВМС - это соединения с молярной массой:
 - а) >500,
 - б) >1000;
 - в) >5000;
 - г) >10000.
2. Полимергомологи - это:
 - а) вещества с одинаковой молекулярной массой;
 - б) полимеры, отличающиеся по составу на одну или несколько групп -CH₂-;
 - в) полимеры, мономерные звенья которых являются гомологами;
 - г) полимеры, отличающиеся на одно или несколько мономерных звеньев.
3. Какое из свойств не является характерным только для ВМС:

- а) образование пленок и волокон;
 б) протекание химических реакций по функциональным группам без участия углеводородного радикала;
 в) резкое изменение свойств при добавлении небольших количеств химических веществ;
 г) растворение с набуханием.

4. Кто из ученых впервые правильно определил размеры макромолекул:

- а) Мейер;
 б) Лэнгмюр;
 в) Штаудингер;
 г) Марк.

5. Какой метод используется для определения среднемассовой молярной массы:

- а) светорассеяния;
 б) турбидиметрическое титрование;
 в) осмометрия;
 г) вискозиметрия.

6. Какой из методов не используется для получения кривых распределения:

- а) фракционное осаждение;
 б) ультрацентрифугирование;
 в) гель-проникающая хроматография;
 г) вискозиметрия.

7. Какие полимеры являются стереорегулярными.

- а) построенные по типу «голова к хвосту»;
 б) построенные по типу «голова к голове»;
 в) атактические;
 г) синдиотактические.

8. К какому типу сополимеров относится структура —А—В—А—В—А—В—А— ?

- а) статистический
 б) альтернантный
 в) привитой
 г) блок-сополимер

9. Полимеры, изделия из которых получаются в результате химического формования за счет образования сшитой структуры относятся к

- а) термопластам
 б) реактопласти
 в) эластомеры
 г) волокнообразующие

10. Чем обусловлены характерные свойства ВМС?

- а) сильным межмолекулярным взаимодействием
 б) образованием сшитых структур внутри полимера
 в) ограниченным поглощением растворителя
 г) образованием водородных связей

Тема 2. Основные методы синтеза полимеров.

1. Полимеризация - это:

- а) процесс образования полимеров из низкомолекулярных соединений за счет раскрытия двойных связей или неустойчивых циклов;
 б) процесс образования полимеров из низкомолекулярных соединений за счет раскрытия двойных связей или неустойчивых циклов, сопровождающийся гомолитическим разрывом связей;

- в) процесс образования полимеров из низкомолекулярных соединений за счет раскрытия двойных связей или неустойчивых циклов, сопровождающийся гетеролитическим разрывом связей;
 г) процесс образования полимеров, протекающий с образованием побочного высокомолекулярного продукта.

2. В ряду виниловых мономеров $\text{CH}_2=\text{CHX}$ с разными заместителями $\text{X} = \text{A}, \text{B}, \text{V}, \Gamma$ энергия сопряжения заместителя X с р-электронами двойной связи возрастает в ряду: $\text{A} < \text{B} < \text{V} < \Gamma$. Укажите верное заключение об изменении активности мономеров и соответствующих им радикалов.

- а) $M(\text{A}) < M(\text{B}) < M(\text{V}) < M(\Gamma)$, $R(\text{A}) > R(\text{B}) > R(\text{V}) > R(\Gamma)$;
 б) $M(\text{A}) < M(\text{B}) < M(\text{V}) < M(\Gamma)$, $R(\text{A}) < R(\text{B}) < R(\text{V}) < R(\Gamma)$;
 в) $M(\text{A}) > M(\text{B}) > M(\text{V}) > M(\Gamma)$, $R(\text{A}) > R(\text{B}) > R(\text{V}) > R(\Gamma)$;
 г) $M(\text{A}) > M(\text{B}) > M(\text{V}) > M(\Gamma)$, $R(\text{A}) < R(\text{B}) < R(\text{V}) < R(\Gamma)$.

3. Скорость обрыва цепи при радикальной полимеризации описывается уравнением:

- а) $V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[M][]$;
 б) $V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[]^2$;
 в) $V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[]$;
 г) $V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[M]/[]$.

4. Какие факторы определяют соотношение присоединений по типу «голова к голове» и «голова к хвосту» при радикальной полимеризации метилметакрилата в растворе:

- А. концентрация мономера, Б. тип и концентрация инициатора, В. температура полимеризации?
 а) А, Б;
 б) А, В;
 в) Б, В;
 г) только В.

5. Увеличение скорости полимеризации изобутилена в присутствии кислот Льюиса с понижением температуры реакции обусловлено:

- а) меньшей энергией активации роста по сравнению с энергией активации обрыва;
 б) увеличением вязкости системы («гель-эффект»);
 в) меньшим расходом инициатора на активные примеси;
 г) антибатным ходом зависимостей скоростей обрыва и роста от температуры.

6. В чем основное преимущество ионно-координационной полимеризации:

- а) образование альтернативных сополимеров;
 б) образование полимеров регулярного строения;
 в) образование полимеров стереорегулярного строения;
 г) синтез полимеров с широким молекулярно-массовым распределением.

7. Какой метод является универсальным для определения образования сополимера:

- а) турbidиметрическое титрование;
 б) вискозиметрия;
 в) ультрацентрифугирование;
 г) потенциометрическое титрование.

8. Раздельная радикальная полимеризация стилюбена (1) и малеинового ангидрида (2) практически не может быть осуществлена из-за пространственных затруднений на стадии роста, а их совместная полимеризация происходит. Какими величинами констант сополимеризации r_1 и r_2 можно охарактеризовать процесс сополимеризации этих мономеров?

- а) $r_1 < 1, r_2 > 1$;
 б) $r_1 = r_2 = 1$;
 в) $r_1 > 1, r_2 < 1$;
 г) r_1 и $r_2 \neq 0$.

9. При рассмотрении кинетики равновесной поликонденсации предполагается, что константа скорости поликонденсации:

- а) не зависит от длины цепи;
- б) растет с длиной цепи;
- в) уменьшается с длиной цепи;
- г) проходит через максимум в зависимости от длины цепи.

10. Какие из нижеперечисленных систем приводят к реакциям неравновесной поликонденсации:

- А. гомополиконденсация 6-аминогексановой кислоты,
- Б. гексаметилендиамин + дихлорангидрид терефталевой кислоты,
- В. 1,2,3-пропантриол + 1,2-бензодиоловая кислота + 1,2-этандиол,
- Г. гексаметилендиол + гексаметилендиизоцианат:

- а) А, Б;
- б) Б, Г;
- в) А, В;
- г) В, Г.

Тема 5. Химические превращения полимеров.

1. В каком состоянии полимеров химические реакции протекают наиболее медленно:

- а) кристаллическом;
- б) вязкотекучем;
- в) в концентрированных растворах;
- г) в разбавленных растворах.

2. Для какого из нижеприведенных полимеров при термической деструкции наблюдается преимущественное образование мономера?

- а) полибутилакрилата;
- б) полиизопрена;
- в) полиметилакрилата;
- г) полиэтилена.

3. Какой полимер легче подвергается кислотному гидролизу: полиэтиленоксид (ПЭО) или полиэтилентерефталат (ПЭТФ)?

- а) ПЭТФ;
- б) ПЭО;
- в) в одинаковой степени;
- г) зависит от молекулярной массы.

4. Как изменяется скорость кислотного гидролиза с увеличением молекулярной массы поливинилацетата:

- а) уменьшается
- б) увеличивается
- в) не изменяется
- г) зависит от ММР

5. Какой из нижеперечисленных полимеров гидролизуется в кислой среде с разрывом основной цепи?

- а) целлюлоза;
- б) поликарбонитрил;
- в) политетрафторэтилен;
- г) поливинилацетат.

6. Какой из приведенных ниже полимеров нельзя синтезировать из мономера, название которого получается отбрасыванием частицы «поли»:

- а) поли-*α*-метилстирол
- б) поливинилацетат
- в) поливиниловый спирт

г) полиакриламид?

7. Какие реакции полимеров не относятся к полимераналогическим:

- а) внутримолекулярной циклизации;
- б) внутримолекулярного отщепления;
- в) сшивания;
- г) присоединения.

8. Какой метод сшивания полимеров наиболее эффективен:

- а) за счет функциональных групп самого полимера;
- б) под действием радиоактивного облучения;
- в) при нагревании;
- г) при использовании сшивающих агентов.

9. Как сказывается на протекании химических реакций полимеров «эффект соседа»:

- а) увеличивает скорость реакции;
- б) уменьшает скорость реакции;
- в) не влияет на скорость реакции;
- г) однозначно ответить нельзя.

10. Какой метод применяется для сшивания полиамидов:

- а) вулканизация серой;
- б) с использованием дигалогенопроизводных;
- в) с использованием окислителей;
- г) сшивание невозможно.

Тема 6. Важнейшие представители природных и синтетических полимеров

1. Синтетический каучук получают полимеризацией...

- а) метилакрилата
- б) стирола
- в) бутадиена-1,3
- г) акрилонитрила

2. Реагентом, который применяется для вулканизации каучука, является...

- а) мел
- б) графит
- в) сажа
- г) сера

3. Получение ацетатного шёлка из целлюлозы возможно благодаря наличию в ней...

- а) циклических фрагментов
- б) метиленовых групп
- в) гидроксильных групп
- г) альдегидных групп

4. Для получения синтетического каучука по Лебедеву в качестве исходного вещества используется...

- а) пропиловый спирт
- б) бутиловый спирт
- в) этиловый спирт
- г) метиловый спирт

5. К синтетическим органическим полимерам относится...

- а) протеин
- б) крахмал
- в) целлюлоза
- г) тефлон

6. Основой синтетического волокна капрон является остаток...

- а) аминокапроновой кислоты
 б) оксиакапроновой кислоты
 в) ангидрида капроновой кислоты
 г) эфира капроновой кислоты
7. К карбоцепным полимерам, цепь которых состоит только из атомов углерода, относится...
 а) полипропилен
 б) капрон
 в) нейлон
 г) крахмал
8. Натуральный каучук представляет собой полимер, мономером которого является...
 а) изопрен
 б) дивинил
 в) стирол
 г) пропен
9. Неорганической кислотой, имеющей полимерное строение, является...
 а) кремниевая
 б) хлорная
 в) сернистая
 г) угольная
10. Полимер, которому соответствует формула $(-\text{CF}_2\text{-CF}_2-)_n$, называется...
 а) фторопласт
 б) фтороуглерод
 в) дифторметан
 г) фторэтан

4.3 Промежуточная аттестация по дисциплине проводится в форме экзамена

Типовые вопросы экзамена (ПК-6)

Типовые вопросы экзамена

- Полидисперсность полимеров. Методы установления средней молярной массы.
- Ионная полимеризация. Виды ионной полимеризации. Особенности.
- Конформационная изомерия и конформация макромолекулы. Величины, характеризующие размеры макромолекул.
- Вязкотекущее состояние. Кривые течения полимеров. Вязкостные аномалии.
- Амфотерные полиэлектролиты. Изоэлектрическая и изоионная точки. Зависимость свойств растворов полиамфолитов от pH среды.

Типовые задания для экзамена

- Средний диаметр латексных частиц сополимера изопрена и стирола составляет $1,3 \cdot 10^{-4}$ мм, их плотность $0,9$ г/см 3 . Вычислить среднее число латексных частиц в 1 мл латекса, если латекс содержит 50% (мас.) этих частиц.
- Желатин помещен в буферный раствор с pH = 3. Определите знак заряда частиц желатина, если изоэлектрическая точка наблюдается для него при pH = 4,7.
- До какой конверсии прошло бромирование непредельных связей полизопрена, если начальная масса полимера была 350 г, а ее увеличение составило 165 г?
- Определите среднее число мономерных звеньев в молекуле полимера при поликонденсации 80 г фталевой кислоты и 31 г этиленгликоля, если глубина превращения равна 80%.
- Рассчитайте состав (по массе) сополимера, полученного на начальных стадиях превращения при сополимеризации 99,2 моль стирола с 0,8 моль акриловой кислоты в присутствии АИБН, если константы сополимеризации для данной бинарной смеси при 600C равны соответственно 0,15 и 0,25.

Типовые задания для экзамена (ПК-6)

Типовой вариант контрольной работы

- При проведении анализа полимерной смолы, полученной поликонденсацией этиленгликоля и фталевой кислоты, обнаружено, что навеска полимера массой 30 г содержит 0,002 моль карбоксильных групп. Найдите среднюю степень полимеризации.
- При проведении качественного анализа полимера установлено, что содержание углерода составляет 29,3%, водорода - 1,2%, фтора - 69,5%. Установите формулу мономерного звена.
- Во сколько раз изменится полимера при полимеризации метилметакрилата в массе, инициированной разложением АИБН при 700С, если увеличить концентрацию инициатора в 4 раза (влиянием реакции передачи цепи пренебречь)?
- 1,5 М раствор стирола в тетрагидрофуране полимеризуется при 250С под влиянием натрий-нафталинового комплекса (3,2·10⁻⁵ моль/л). Вычислите начальную скорость и степень полимеризации при конверсии мономера 100%, если константа скорости роста цепи равна 550 л/моль·с.
- Определите среднее число мономерных звеньев в молекуле полимера при поликонденсации 80 г фталевой кислоты и 31 г этиленгликоля, если глубина превращения равна 80%.
- Рассчитайте состав (по массе) сополимера, полученного на начальных стадиях превращения при сополимеризации 99,2 моль стирола с 0,8 моль акриловой кислоты в присутствии АИБН, если константы сополимеризации для данной бинарной смеси при 600С равны соответственно 0,15 и 0,25.

4.4. Шкала оценивания промежуточной аттестации

Оценка	Компетенции	Дескрипторы (уровни) – основные признаки освоения (показатели достижения результата)
«отлично» (85 - 100 баллов)	ПК-6	Свободно владеет системой фундаментальных химических понятий, лежащих в основе современной химии высокомолекулярных соединений, а также способов их применения для решения теоретических и практических задач. На вопросы отвечает кратко, аргументировано, уверенно, по существу.
«хорошо» (70 - 84 баллов)	ПК-6	Умеет применять основные положения химии высокомолекулярных соединений для решения практических и теоретических задач по синтезу высокомолекулярных соединений и анализу их свойств. Вопросы, задаваемые преподавателем, не вызывают существенных затруднений.
«удовлетворительно» (50 - 69 баллов)	ПК-6	Способен применять отдельные положения химии высокомолекулярных соединений для решения теоретических и практических задач. Владеет базовыми стандартными операциями по проведению синтеза полимеров и анализу их свойств.
«неудовлетворительно» (менее 50 баллов)	ПК-6	Не ориентируется в основных теоретических концепциях, лежащих в основе химии высокомолекулярных соединений, в результате чего не способен решать практические задачи дисциплины. Неправильно отвечает на поставленные вопросы или затрудняется с ответом.

5. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)

5.1 Методические указания по организации самостоятельной работы обучающихся:

Приступая к изучению дисциплины, в первую очередь обучающимся необходимо ознакомиться содержанием рабочей программы дисциплины (РПД), которая определяет содержание, объем, а также порядок изучения и преподавания учебной дисциплины, ее раздела, части.

Для самостоятельной работы важное значение имеют разделы «Объем и содержание дисциплины», «Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины» и «Материально-техническое обеспечение дисциплины, программное обеспечение, профессиональные базы данных и информационные справочные системы».

В разделе «Объем и содержание дисциплины» указываются все разделы и темы изучаемой дисциплины, а также виды занятий и планируемый объем в академических часах.

В разделе «Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины» указана рекомендуемая основная и дополнительная литература.

В разделе «Материально-техническое обеспечение дисциплины, программное обеспечение, профессиональные базы данных и информационные справочные системы» содержится перечень профессиональных баз данных и информационных справочных систем, необходимых для освоения дисциплины.

5.2 Рекомендации обучающимся по работе с теоретическими материалами по дисциплине

При изучении и проработке теоретического материала необходимо:

- просмотреть еще раз презентацию лекции в системе MOODLe, повторить законспектированный на лекционном занятии материал и дополнить его с учетом рекомендованной дополнительной литературы;
- при самостоятельном изучении теоретической темы сделать конспект, используя рекомендованные в РПД источники, профессиональные базы данных и информационные справочные системы;
- ответить на вопросы для самостоятельной работы, по теме представленные в пункте 3.2 РПД.
- при подготовке к текущему контролю использовать материалы фонда оценочных средств (ФОС).

5.3 Рекомендации по работе с научной и учебной литературой

Работа с основной и дополнительной литературой является главной формой самостоятельной работы и необходима при подготовке к устному опросу на семинарских занятиях, к дебатам, тестированию, экзамену. Она включает проработку лекционного материала и рекомендованных источников и литературы по тематике лекций.

Конспект лекции должен содержать реферативную запись основных вопросов лекции, в том числе с опорой на размещенные в системе MOODLe презентации, основных источников и литературы по темам, выводы по каждому вопросу. Конспект может быть выполнен в рамках распечатки выдачи презентаций лекций или в отдельной тетради по предмету. Он должен быть аккуратным, хорошо читаемым, не содержать не относящуюся к теме информацию или рисунки.

Конспекты научной литературы при самостоятельной подготовке к занятиям должны содержать ответы на каждый поставленный в теме вопрос, иметь ссылку на источник информации с обязательным указанием автора, названия и года издания используемой научной литературы. Конспект может быть опорным (содержать лишь основные ключевые позиции), но при этом позволяющим дать полный ответ по вопросу, может быть подробным. Объем конспекта определяется самим студентом.

В процессе работы с основной и дополнительной литературой студент может:

- делать записи по ходу чтения в виде простого или развернутого плана (создавать перечень основных вопросов, рассмотренных в источнике);
- составлять тезисы (цитирование наиболее важных мест статьи или монографии, короткое изложение основных мыслей автора);
- готовить аннотации (краткое обобщение основных вопросов работы);
- создавать конспекты (развернутые тезисы).

5.4. Рекомендации по подготовке к отдельным заданиям текущего контроля

Собеседование предполагает организацию беседы преподавателя со студентами по вопросам практического занятия с целью более обстоятельного выявления их знаний по определенному разделу, теме, проблеме и т.п. Все члены группы могут участвовать в обсуждении, добавлять информацию, дискутировать, задавать вопросы и т.д.

Устный опрос может применяться в различных формах: фронтальный, индивидуальный, комбинированный. Основные качества устного ответа подлежащего оценке:

- правильность ответа по содержанию;
- полнота и глубина ответа;
- сознательность ответа;
- логика изложения материала;
- рациональность использованных приемов и способов решения поставленной учебной задачи;
- своевременность и эффективность использования наглядных пособий и технических средств при ответе;
- использование дополнительного материала;
- рациональность использования времени, отведенного на задание.

Устный опрос может сопровождаться презентацией, которая подготавливается по одному из вопросов практического занятия. При выступлении с презентацией необходимо обращать внимание на такие моменты как:

- содержание презентации: актуальность темы, полнота ее раскрытия, смысловое содержание, соответствие заявленной темы содержанию, соответствие методическим требованиям (цели. ссылки на ресурсы. соответствие содержания и литературы), практическая направленность, соответствие содержания заявленной форме, адекватность использования технических средств учебным задачам, последовательность и логичность презентуемого материала;
- оформление презентации: объем (оптимальное количество), дизайн (читаемость, наличие и соответствие графики и анимации, звуковое оформление, структурирование информации, соответствие заявленным требованиям), оригинальность оформления, эстетика, использование возможности программной среды, соответствие стандартам оформления;
- личностные качества: ораторские способности. соблюдение регламента, эмоциональность, умение ответить на вопросы, систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам программы;
- содержание выступления: логичность изложения материала, раскрытие темы, доступность изложения, эффективность применения средств ИКТ, способы и условия достижения результативности и эффективности для выполнения задач своей профессиональной или учебной деятельности, доказательность принимаемых решений, умение аргументировать свои заключения, выводы.

6. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

6.1 Основная литература:

1. Синютина С.Е. Свойства высокомолекулярных соединений : В 2ч.Ч.1:Учеб.пособие;Науч.ред.В.И.Вигдорович. - Тамбов: Изд-во ТГУ, 2007. - 2007 с.
2. Свойства высокомолекулярных соединений : учеб. пособие для вузов, Ч.2. - Тамбов: Изд-во ТГУ, 2009. - 55 с.
3. Синютина С.Е., Можаров А.В., Шель Н.В. Синтез высокомолекулярных соединений : Учеб. пособие для студ.. - Тамбов: Изд-во ТГУ, 2006. - 108 с.

6.2 Дополнительная литература:

1. Синютина С.Е. Методические указания к лабораторному практикуму по химии высокомолекулярных соединений. - Тамбов: Изд-во ТГУ, 2001. - 52 с.
2. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения : Учебник Для академического бакалавриата. - Москва: Юрайт, 2015. - 602 с. - Текст : электронный // ЭБС «ЮРАЙТ» [сайт]. - URL: <https://urait.ru/bcode/384098>
3. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 1 : Учебник для вузов. - Москва: Юрайт, 2020. - 365 с. - Текст : электронный // ЭБС «ЮРАЙТ» [сайт]. - URL: <https://urait.ru/bcode/451520>
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения : учеб. для студентов. - 5-е изд., стер.. - М.: Академия, 2010. - 367 с.

6.3 Иные источники:

1. Интернет-энциклопедии - <http://www.rubicon.com/>
2. Химическая энциклопедия на сайте «Химик.ру» - <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/>
3. учебные материалы на сайте химического факультета МГУ - <http://www.chem.msu.su/rus/chemistry>
4. ЭБС «Znanius.com» - <http://www.znanius.com/index.php?item=main>
5. Университетская библиотека онлайн: электронно-библиотечная система - <http://www.biblioclub.ru>

7. Материально-техническое обеспечение дисциплины, программное обеспечение, профессиональные базы данных и информационные справочные системы

Для проведения занятий по дисциплине необходимо следующее материально-техническое обеспечение: учебные аудитории для проведения занятий лекционного и семинарского типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации, помещения для самостоятельной работы.

Учебные аудитории и помещения для самостоятельной работы укомплектованы специализированной мебелью и техническими средствами обучения, служащими для представления учебной информации большой аудитории.

Помещения для самостоятельной работы укомплектованы компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду Университета.

Для проведения занятий лекционного типа используются наборы демонстрационного оборудования, обеспечивающие тематические иллюстрации (проектор, ноутбук, экран/ интерактивная доска).

Лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение:

Kaspersky Endpoint Security для бизнеса - Стандартный Russian Edition. 1500-2499 Node 1 year Educational Renewal Licence

Операционная система Microsoft Windows 10

Adobe Reader XI (11.0.08) - Russian Adobe Systems Incorporated 10.11.2014 187,00 MB 11.0.08

7-Zip 9.20

Microsoft Office Профессиональный плюс 2007

Профессиональные базы данных и информационные справочные системы:

1. Научная электронная библиотека Российской академии естествознания. – URL: <https://www.monographies.ru>
2. Электронный каталог Фундаментальной библиотеки ТГУ. – URL: <http://biblio.tsutmb.ru/elektronnyij-katalog>
3. Университетская библиотека онлайн: электронно-библиотечная система. – URL: <https://biblioclub.ru>
4. Научная электронная библиотека eLIBRARY.ru. – URL: <https://elibrary.ru>
5. Цифровой образовательный ресурс IPR SMART. – URL: <http://www.iprbookshop.ru>
6. Юрайт: электронно-библиотечная система. – URL: <https://urait.ru>

Электронная информационно-образовательная среда

https://auth.tsutmb.ru/authorize?response_type=code&client_id=moodle&state=xyz

Взаимодействие преподавателя и студента в процессе обучения осуществляется посредством мультимедийных, гипертекстовых, сетевых, телекоммуникационных технологий, используемых в электронной информационно-образовательной среде университета.