



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ФГБОУ ВО «ИГУ»
Химический факультет
Кафедра теоретической и прикладной органической химии и
полимеризационных процессов

УТВЕРЖДАЮ
декан, А.Г. Пройдаков
“06” апреля 2018 г.

Рабочая программа дисциплины

Индекс дисциплины по УП: **Б1.В.ОД.5**

Наименование дисциплины: **«Высокомолекулярные соединения»**

Направление подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре:
04.06.01 «Химические науки»

Направленность программы подготовки кадров высшей квалификации (программы аспирантуры): **Высокомолекулярные соединения**

Форма обучения: **очная**

Согласовано с УМК
химического факультета

Протокол № 5 от «09» апреля 2018 г.

Председатель _____
Пройдаков А.Г.

Рекомендовано кафедрой теоретической и
прикладной органической химии и
полимеризационных процессов

Протокол № 4 от «06» марта 2018 г.

Зав. кафедрой _____
Эдельштейн О.А.

Иркутск 2018 г.

Содержание

1	Цели и задачи дисциплины	3
2	Место дисциплины в структуре ОПОП	3
3	Требования к результатам освоения дисциплины	3
4	Объем дисциплины и виды учебной работы	4
5	Содержание дисциплины	4
5.1	Содержание разделов и тем дисциплины	4
5.2	Разделы дисциплины и междисциплинарные связи с обеспечиваемыми (последующими) дисциплинами.	
5.3	Разделы и темы дисциплин и виды занятий	9
6	План самостоятельной работы аспирантов	9
7	Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины: а) основная литература; б) дополнительная литература; в) программное обеспечение;	10
8	Материально-техническое обеспечение дисциплины	11
9	Образовательные технологии	11
10	Оценочные средства (ОС)	11
10.1	Примеры контрольных заданий и методические рекомендации аспирантам по самостоятельной работе	11
10.2	Примерный перечень вопросов к экзамену	14

1. ЦЕЛИ ОСВОЕНИЯ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Цель дисциплины – получение аспирантами необходимых теоретических знаний о структуре и свойствах высокомолекулярных соединений и практических навыков о методах синтеза, модификации, исследованию физико-химических свойств и структуры полимеров.

2. МЕСТО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП ВПО

Необходимым требованиям к «входным» знаниям, умениям и готовностям аспиранта при освоении данной дисциплины и приобретенными в результате освоения предшествующих дисциплин являются:

Знание:

- основ курса общей и неорганической, органической, физической, аналитической химии,
- свойств химических элементов и их соединений, свойств органических соединений, составляющих основу естественнонаучного мировоззрения;
- основы строения вещества, химической термодинамики, учения о растворах и растворах электролитов, низкомолекулярных веществ, кинетики химических реакций, особенности коллоидного состояния вещества.

Умение:

- применять полученные знания по неорганической, органической, аналитической, физической химии при изучении состава и свойств высокомолекулярных соединений;
- анализировать литературные данные по структуре и свойствам органических веществ.

Владение:

- навыками в области применения специальных и прикладных программных средств для анализа органических соединений;
- навыками классического органического синтеза.
- элементами математического анализа, теории вероятности и математической статистики, способами математической обработки результатов измерений и приемами работы на персональных компьютерах.

3. Требования к результатам освоения дисциплины.

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

3.1 Выпускник, освоивший программу аспирантуры, должен обладать следующими общекультурными компетенциями:

- готовностью к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК – 3);

3.2 Выпускник, освоивший программу аспирантуры, должен обладать следующими универсальными компетенциями:

- способностью к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1).

3.3 Выпускник, освоивший программу аспирантуры, должен обладать следующими профессиональными компетенциями:

- уметь собирать и анализировать научную литературу с целью выбора направления исследования и самостоятельно составлять план исследования в рамках выбранного направления подготовки (ПК-1);
- знать основные приемы и методы получения веществ, методы их идентификации, определения структуры и свойств с помощью уникального и серийного научного оборудования (ПК-4).

В результате освоения дисциплины аспирант должен:

Знать:

- основы науки о полимерах и области ее практического использования, современные представления о полимерном состоянии, как особой форме существования веществ, основные физические и химические проявления качественных отличий от низкомолекулярных веществ;
- основные подходы синтеза высокомолекулярных соединений.

Уметь:

- анализировать литературные и экспериментальные данные.
- логически мыслить.

Владеть навыками:

- использования химического и физико-математического аппарата, необходимого для профессиональной деятельности;
- практическими навыками синтеза, модификации, исследования физико-химических свойств и структуры.

4. ОБЪЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И ВИДЫ УЧЕБНОЙ РАБОТЫ

Вид учебной работы	Всего часов / зачетных единиц	Семестры			
		7			
Аудиторные занятия (всего)	48/1.33	48/1.33			
В том числе:	-	-			
Лекции	24/0.67	24/0.67			
Практические работы	24/0.67	24/0.67			
Самостоятельная работа (всего)	168/4.67	168/4.67			
КСР					
Контактная работа (всего)	48/1.33	48/1.33			
Экзамен	36	36			
Общая трудоемкость часы	252	252			
зачетные единицы	7	7			

5. СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ И ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

5.1. Содержание тем и разделов

1. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях (1 час)

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 ученых в зарождение и развитие науки о полимерах. Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях (полимерах). Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, волокна и пленки, покрытия).

Основные понятия и определения: полимер, олигомер, соотношение понятий "полимеры" и "высокомолекулярные соединения". Макромолекула и ее химическое звено. Степень (коэффициент) полимеризации и контурная длина цепи. Критерии разграничения высокомолекулярных соединений и низкомолекулярных веществ. Переход от мономеров к полимерным цепям возрастающей длины. Полимерное состояние как особая форма существования веществ. (ОПК-3; УК-1, ПК-1,4)

2. Классификация полимеров и их важнейшие представители (2 часа)

Классификация полимеров в зависимости от происхождения, химического состава и строения звеньев и макромолекулярной цепи. Природные, синтетические и искусственные полимеры. Органические (элементоорганические) и неорганические полимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры. Линейные, разветвленные и сшитые полимеры. Гомополимеры, сополимеры, блок- и привитые сополимеры.

Основные представители. Способы получения. Свойства и области применения.

Карбоцепные полимеры. Полимеры и сополимеры моноолефинов и их производных: полиэтилен, полипропилен и их сополимеры, полистирол, поливинилхлорид, полимеры акрилового и метакрилового рядов. Полимеры и сополимеры диолефинов (диенов) и их производных: полибутадиен и его сополимеры, полиизопрен, полихлорпрен. Карбоциклические полимеры: фенолформальдегидные смолы, полифенилены, поли-*n*-ксилилен.

Карбогетероцепные полимеры. Полимеры, содержащие кислород в основной цепи: полиэфиры простые (полиэтиленоксид), полиэфиры сложные (полиэтилентерефталат, глифталевые смолы), полиацетали (полиоксиметилен, целлюлоза и ее производные).

Полимеры, содержащие азот в основной цепи: полиамиды (поликапролактам, полигексаметиленадипамид), полиуретаны, полипептиды, белки, понятие об их биологических функциях.

Полимеры, содержащие фосфор в основной цепи: нуклеиновые кислоты, понятие об их биологических функциях.

Полимеры, содержащие серу в основной цепи: простые политииоэфиры, полисульфиды, полисульфоны.

Элементогетероцепные полимеры. Полисилоксаны (силоксановые каучуки и покрытия). Полифосфаты. Полифосфазены. (ОПК-3; УК-1, ПК-1,4)

3. Структура и свойства макромолекул (4 часа)

Важнейшие свойства высокомолекулярных соединений. Роль усредненных характеристик при описании строения и свойств полимеров. Молекулярно-массовые характеристики полимеров: усредненные молекулярные массы, понятие о функциях молекулярно-массового распределения (ММР).

Конфигурационная изомерия и конфигурация макромолекулы. Локальные конфигурационные изомеры в макромолекулах полимеров монозамещенных этиленов и диенов. Стереорегулярные макромолекулы.

Конформационная изомерия и конформация макромолекулы. Конформационные переходы в молекулах полиэтилена и монозамещенных полиэтиленов. Внутримолекулярное вращение и гибкость макромолекулы. Энергетические барьеры внутреннего вращения. Поворотные изомеры и гибкость реальных цепей. Среднее расстояние между концами цепи как характеристика, чувствительная к конформационному состоянию цепи. Модель свободно-сочлененной цепи и цепи с заторможенным вращением. Связь между средними размерами идеализированного клубка и контурной длиной цепи. Понятие о статическом сегменте. Величина сегмента как эквивалентное выражение гибкости макромолекулы. Энтропийная (молекулярно-кинетическая) упругость гибкой изолированной цепи. (ОПК-3; УК-1, ПК-1,4)

4. Растворы полимеров (6 часов)

Общее представление о растворах полимеров. Истинность полимерных растворов. Правило фаз и применение его к растворам полимеров. Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель. Понятие о верхних и нижних критических температурах смешения. Особенности процесса растворения полимеров. Механизм набухания. Ограниченное и неограниченное набухание. Термодинамический критерий растворимости. Эндотермическое, экзотермическое и атермическое растворение полимеров.

Особенности термодинамического поведения макромолекул в растворе по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений. Идеальные растворы (определение). Энтропия смешения, химический потенциал. Закон Рауля, закон Вант-Гоффа. Положительные и отрицательные отклонения от идеальности реальных растворов. Отклонения от идеальности в случае полимерных растворов. Теория Флори-Хаггинса. Решеточная модель раствора полимера. Эн-

тропия смещения и изобарно-изотермический потенциал раствора полимера.

Разбавленные растворы полимеров. Осмотическое давление раствора полимера. Уравнение состояния полимера в растворе. Второй вириальный коэффициент. Факторы, влияющие на величину второго вириального коэффициента. Тэта-температура и тэта-растворитель (тэта-условия). Термодинамическое качество растворителя. Поведение макромолекул в "хороших", "плохих" и тэта-растворителях. Понятие об исключенном объеме макромолекулы. Невозмущенные размеры макромолекулы. Термодинамический сегмент как мера гибкости макромолекулы. Понятие о коэффициенте набухания.

Фазовые равновесия в растворах полимеров и основы фракционирования полимеров. Критические явления в растворах полимеров. Термодинамические критерии критических температур смещения. Зависимость критической температуры смещения от молекулярной массы полимера. Определение тэта-температуры из фазовых диаграмм полимер-растворитель. Полидисперсность полимеров и функции молекулярно-массового распределения. Физико-химические основы фракционирования полимеров.

Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Природа вязкости разбавленных растворов полимеров. Вязкостные аномалии в разбавленных растворах полимеров. Наибольшая и наименьшая ньютоновская вязкость. Уравнение Пуазейля. Абсолютная вязкость, единицы измерения вязкости. Относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкости. Определение характеристической вязкости (уравнение Хаггинса). Связь характеристической вязкости с молекулярной массой полимера (уравнение Марка-Куна-Хаувинка). Связь характеристической вязкости со средними размерами макромолекул (уравнение Флори-Фокса). Определение невозмущенных размеров макромолекул в тэта-условиях. Коэффициент набухания макромолекул. Влияние природы растворителя на вязкость разбавленных растворов полимеров и оценка степени полидисперсности полимеров. Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы.

Методы оценки средних молекулярных масс полимеров: среднечисловой и среднемассовой. Методы определения среднечисловой молекулярной массы: осмометрия, криоскопия, эбуллиоскопия, метод концевых групп, электронная микроскопия. Методы определения среднемассовой молекулярной массы: светорассеяние, седиментация в ультрацентрифуге. Методы фракционирования полимеров: фракционное осаждение, фракционное растворение, турбидиметрическое титрование, гель-проникающая хроматография. Физические основы методов и основные формулы. (ОПК-3; УК-1, ПК-1,4)

5. Полиэлектролиты (4 часа)

Общее представление о полиэлектролитах. Классификация полиэлектролитов. Поликислоты, полиоснования, полиамфолиты. Сильные и слабые полиэлектролиты. Полиэлектролиты линейного и сетчатого строения. Природные полиэлектролиты: белки, нуклеиновые кислоты. Ионизирующиеся полипептиды. Общая характеристика свойств, отличие полиэлектролитов от низкомолекулярных электролитов и неионогенных полимеров.

Ионизационное равновесие в растворах полиэлектролитов. Понятие степени ионизации и константы диссоциации для низкомолекулярного и высокомолекулярного электролита. Определение константы диссоциации полиэлектролита по результатам потенциометрического титрования его раствора. Зависимость константы диссоциации от степени диссоциации для полиэлектролита. Величина pK . Факторы, влияющие на величину pK . Определение характеристической константы диссоциации полиэлектролита. Понятие об электростатической составляющей свободной энергии макроиона. Влияние ионной силы раствора на электрохимическое поведение полиэлектролитов в растворе.

Гидродинамические свойства линейных полиэлектролитов в растворе.

Зависимость вязкости раствора полиэлектролита от концентрации и величины pH раствора. Полиэлектролитное набухание. Влияние ионной силы на вязкость полиэлектролита в растворе.

Конформационные превращения полиэлектролитов в растворах. Вторичная структура макромолекул природных и синтетических полиэлектролитов. Факторы, вызывающие конфор-

мационные превращения в растворах полиэлектролитов. Кооперативный характер конформационных переходов по данным потенциометрического титрования полиэлектролита (на примере полиметилметакриловой кислоты).

Полиамфолиты синтетические и природные. Кривые потенциометрического титрования полиамфолитов. Изоэлектрическая и изоионная точки полиамфолитов. Способы их определения. Конформационные превращения в молекулах полиамфолитов. Вязкостные свойства полиамфолитов в растворе. Влияние ионной силы на поведение полиамфолитов в растворе. (ОПК-3; УК-1, ПК-1,4)

6. Структура и основные физические свойства полимерных тел (6 часов)

Агрегатные и фазовые состояния полимеров. Особенности ближнего и дальнего порядков в полимерных системах по сравнению с низкомолекулярными веществами. Рои низкомолекулярной жидкости и полимерного расплава.

Аморфное фазовое состояние. Молекулярная и надмолекулярная организация некристаллизующихся (аморфных) полимеров. Доменно-фибриллярная модель строения аморфных полимеров. Свойства аморфных полимеров. Три физических состояния. Термомеханические кривые (ТМК) аморфных полимеров.

Кристаллическое фазовое состояние полимеров. Условия, необходимые и достаточные для существования полимера в кристаллическом состоянии. Кристаллизация полимеров. Типы надмолекулярных структур закристаллизованных полимеров. Свойства кристаллических полимеров. Термомеханические кривые кристаллических и кристаллизующихся аморфных полимеров.

Ориентированное состояние полимеров. Ориентированные структуры кристаллических и аморфных полимеров. Анизотропия механических свойств. Способы ориентации. (ОПК-3; УК-1, ПК-1,4)

7. Синтез полимеров (8 часов)

Пути синтеза полимеров: полимеризация и поликонденсация. Понятие о цепном и ступенчатом механизмах роста цепи. Активные центры полимеризационного процесса. Влияние строения мономера на его склонность к полимеризации по определенному механизму.

Термодинамика полимеризации мономеров, содержащих кратные связи и циклических соединений. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Предельные температуры полимеризации.

Радикальная полимеризация и сополимеризация. Инициирование радикальной полимеризации (способы возбуждения мономеров). Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи (ингибиторы, регуляторы). Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Понятие о квазистационарном состоянии. "Гель-эффект". Средняя степень полимеризации. Принципы регулирования молекулярной массы полимера. Реакционная способность мономеров в реакциях радикальной полимеризации и связь ее со строением молекулы.

Радикальная сополимеризация. Уравнение состава сополимера для начальных стадий процесса. Константы сополимеризация, методы их определения. Диаграмма составов сополимеров. Понятие об относительной реакционной способности мономеров при радикальной сополимеризации. Роль полярных и пространственных факторов. Схема Алфрея-Прайса "Q-e". Сополимеры со случайным и регулярным чередованием звеньев.

Способы проведения полимеризации. Полимеризация в массе, растворе, суспензии, эмульсии.

Ионная полимеризация и сополимеризация. Мономеры, катализаторы и активные центры катионной и анионной полимеризации. Влияние строения мономера на его склонность к полимеризации по катионному или анионному механизмам. Кинетика катионной полимеризации. Рост и ограничение цепи при катионной полимеризации. Влияние температуры и природы растворителя на скорость катионной полимеризации и молекулярную массу полимера. Инициирование, рост и ограничение цепи при анионной полимеризации. "Живые цепи".

Ионная сополимеризация, ее основные отличия от радикальной сополимеризации. Влияние растворителя и комплексообразователей на состав сополимеров.

Координационно-ионная полимеризация. Стереорегулирование при радикальной полимеризации. Влияние температуры.

Стереоспецифическая ионная и координационно-ионная полимеризация. Влияние природы противоиона, растворителя, катализатора на стереорегулирование. Катализаторы Циглера-Натта.

Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов. Термодинамика поликонденсации и поликонденсационное равновесие. Влияние химической природы мономеров на равновесную степень превращения.

Кинетика линейной поликонденсации. Влияние концентрации мономера, температуры, катализатора на скорость поликонденсации.

Влияние концентрации мономера, эквивалентности концентраций функциональных групп, температуры, катализатора, примеси монофункциональных соединений, удаления низкомолекулярного вещества на молекулярную массу полимера (на предельную степень поликонденсации).

Особенности поликонденсации многофункциональных мономеров. Побочные реакции при поликонденсации: циклизация моно-, n-меров, деструкция мономеров и полимеров; обменные реакции между исходными веществами и макромолекулами. Примеры важнейших поликонденсационных реакций.

Способы проведения поликонденсации: в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз. (ОПК-3; УК-1, ПК-1,4)

8. Химические свойства и химические превращения полимеров (5 часов)

Химические реакции полимеров, как способы получения новых полимерных материалов. Применение химических превращений полимеров для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и изделий.

Особенности химических реакций с участием макромолекул. Специфические кинетические и термодинамические черты химических реакций с участием макромолекул, направленность реакций. Конфигурационный эффект. "Эффект соседа". Конформационные, концентрационные, электростатические и надмолекулярные эффекты.

Химические реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации. Полимераналогичные превращения (получение новых полимеров, химическая модификация). Типы внутримолекулярных реакций: циклизация, с выделением низкомолекулярных продуктов, без образования и с образованием π -связей.

Химические реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации. Межмолекулярные реакции. Реакции сшивания. Вулканизация каучуков. Формирование полимерных изделий из реакционноспособных олигомеров.

Блок-сополимеры. Способы получения (инициаторы и механизм реакции). Свойства и области применения.

Химические реакции, проводящие к уменьшению степени полимеризации. Два типа механизмов реакции деструкции: случайный и цепной. Основы термодинамического и кинетического описания этих процессов. Цепная деполимеризация. "Слабые" связи полимерных молекул. Деструкция полимеров под влиянием химических и физических воздействий. Механохимия и ее практическое применение.

Деградация полимеров в условиях эксплуатации и переработки. Старение полимеров. Способы стабилизации полимеров. (ОПК-3; УК-1, ПК-1,4)

5.3. Разделы и темы дисциплин и виды занятий

№ п.п.	Наименование раздела дисциплины	Лекции	Практ. зан.	Лаб. зан.	КСР	СРС	Всего
1.	Общие сведения о высокомолекулярных соединениях. Классификация полимеров и их важнейшие представители	2	2		1	20	25
2.	Структура и свойства макромолекул	4	4		1	40	47
3.	Растворы полимеров. Полиэлектролиты.	6	6		1	40	53
4.	Структура и основные физические свойства полимерных тел	4	4		1	20	29
5.	Синтез полимеров	4	4		2	28	38
6.	Химические свойства и химические превращения полимеров	4	4		1	20	29
	КСР				7		7
	Экзамен						36
	Всего	24	24	36	7	168	252

6. План самостоятельной работы аспирантов

ед.	Тема	Вид самостоятельной работы	Задание	Рекомендуемая литература	Количество часов
1	2	3	4	5	6
1	Общие сведения о высокомолекулярных соединениях. Классификация полимеров и их важнейшие представители	Выполнение практических заданий по теме «Общие сведения о высокомолекулярных соединениях. Классификация полимеров и их важнейшие представители»	См. Оценочные средства текущего контроля	См. список рекомендуемой литературы (1-2 осн, 1-3 доп)	6
2	Структура и свойства макромолекул	Выполнение практических заданий по теме «Структура и свойства макромолекул»	См. Оценочные средства текущего контроля	См. список рекомендуемой литературы (1-2 осн, 1-3 доп)	10
3	Растворы полимеров. Полиэлектролиты.	Подготовка отчета по лабораторным работам «Растворы полимеров. Полиэлектролиты.»	См. Оценочные средства текущего контроля	См. список рекомендуемой литературы (1-2 осн, 1-3 доп)	20

4	Структура и основные физические свойства полимерных тел	Выполнение практических заданий по теме «Структура и основные физические свойства полимерных тел»	См. Оценочные средства текущего контроля	См. список рекомендуемой литературы (1-2 осн, 1-3 доп)	10
5	Синтез полимеров	Подготовка отчета по лабораторным работам «Растворы полимеров. Полиэлектролиты.»	См. Оценочные средства текущего контроля	См. список рекомендуемой литературы (1	10
6	Химические свойства и химические превращения полимеров	Подготовка отчета по лабораторным работам «Химические свойства и химические превращения полимеров .»	См. Оценочные средства текущего контроля	См. список рекомендуемой литературы (1	7
					63

7. Учебная литература

а) Основная литература

1. Киреев, Вячеслав Васильевич. Высокомолекулярные соединения. - 2013
2. Шишонок М. В. Высокомолекулярные соединения/ М. В. Шишонок. -Минск: Вышэйшая школа, 2012. -535 с.

б) Дополнительная литература

1. Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д. Введение в химию и физику полимеров Нижний Новгород: изд-во ННГУ, 2007, 257 с.
2. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. 1-2 изд. - М.: Академия, 2005, с.367.
3. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов Учебник. 2-е изд, исправ. (эл.) - Москва: Лань. Лаборатория знаний – 2011 – Режим доступа ЭБС «Издательство «Лань»

в) методическая литература

1. Высокомолекулярные соединения..Тесты. Год изд. 2006
2. Контролируемая "живая" радикальная полимеризация .метод. указ. Л.Я. Царик. Иркутск: ИГУ - 2008
3. Практическая полимерная химия в задачах .метод. указания В.А. Круглова, В.Н. Кижняев.- Иркутск: ИГУ - 2009
4. Практическая химия в задачах .метод. указ. В.А. Круглова. - Иркутск: ИГУ - 2009
5. Суспензионная и эмульсионная полимеризация .Метод. указ. Новиков, Л.Я. Царик. .- Иркутск: ИГУ - 2008
6. Трехмерная радикальная полимеризация и сополимеризация .метод. указания Л.Я. Царик, С Галаджев. - Иркутск: ИГУ - 2012
7. Высокомолекулярные соединения .Синтез и химические превращения. Метод. указ. по выполнению лаборат. работ. .- Иркутск: ИГУ - 2006
8. Царик Л.Я. Природные биологические полимеры – Иркутск: изд-во ИГУ- 2010

г) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

1. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/vms.html>
2. <http://www.chem.msu.ru/rus/chair/vms/welcome.html>
3. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/lachinov/welcome1.html>
4. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/lachinov-basic/welcome.html>

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины:

Оборудование:

№ п/п	Наименование	Количество
1.	Персональные компьютеры	3
2.	Фотоколориметры, рН-метры, термостаты, ГЖХ, УФ-спектрофотометр, глубоковакуумная установка, лабораторные и аналитические весы, иономер ЭВ-74, ультратермостаты, консистометр Хепплера, магнитные мешалки, жидкостные и воздушные термостаты	

9. Образовательные технологии:

Из комплекса эффективных педагогических методик и технологий, способствующих вовлечению аспирантов в поиск и управление знаниями, приобретению опыта самостоятельного решения разнообразных задач, в процессе преподавания дисциплины «Высокомолекулярные соединения» используются следующие:

- педагогические технологии на основе личностной ориентации (педагогика сотрудничества);
- педагогические технологии на основе активизации и интенсификации деятельности учащихся (проблемное обучение);
- новые информационные (компьютерные) технологии;
- проведение занятий в аудиториях, оснащенных современными техническими средствами;
- письменные и устные домашние задания;
- консультации преподавателя.

Самостоятельная работа аспирантов направлена на решение следующих задач:

- логическое мышление, навыки создания научных работ естественнонаучного направления, ведения научных дискуссий;
- развитие навыков работы с разноплановыми источниками;
- осуществление эффективного поиска информации и анализа источников;
- получение, обработка и сохранение источников информации;
- преобразование информации в знание, осмысливание процессов химии;
- формирование и аргументированное отстаивание собственной позиций по различным проблемам химии.

10. Оценочные средства (ОС):

10.1. Примеры контрольных заданий и методические рекомендации аспирантам по самостоятельной работе.

Рубежная контрольная работа №1

1. Приведите структурные формулы полимеров, расположив их в порядке возрастания жесткости цепи: полипропилен, полиэтилен, полиакрилонитрил, 1,4-цис-полибутадиен.

При ответе на этот вопрос необходимо иметь представление о гибкости (жесткости) полимерной цепи и факторах, влияющих на это свойство. Предложенные полимеры следует расположить в ряд: 1,4-цис-полибутадиен, полиэтилен, полипропилен, полиакрилонитрил. 1,4-цис-Полибутадиен наиболее гибкий полимер, это эластомер, остальные полимеры – пластики. Полиакрилонитрил содержит объемный полярный заместитель, он будет в этом ряду самым жестким полимером.

2. Приведите структурные формулы всех конфигурационных изомеров для диады (двух соседних звеньев) полиакрилонитрила и назовите их.

Полиакрилонитрил относится к монозамещенным полиэтиленам и для него возможна конфигурационная изомерия двух типов: локальная (чередование звеньев по типу гх, гг, хх) и стереотактическая (изо- и синдиотактическая) изомерия для каждого из трех локальных изомер-

ров. Всего должно быть приведено 6 конфигурационных изомеров.

3. Оцените величину статистического сегмента полиэтилена, если $\bar{h}_{\text{эксн.}}^2 = 2 \cdot 10^6 l^2$ (l – длина звена) и $\bar{M}_n = 5,6 \cdot 10^6$.

Ответ: $10l$.

Величина статистического сегмента (A) может быть рассчитана по формуле $A = \frac{\bar{h}_{\text{эксн.}}^2}{L}$, где $L = nl$ – контурная длина полимерной цепи. Число звеньев цепи (n) находят из выражения \bar{M}_n / m . Молекулярная масса звена (m) полиэтилена 28. Следовательно, $L = 0,2 \cdot 10^6 l$, величина статистического сегмента (A) равна $10l$.

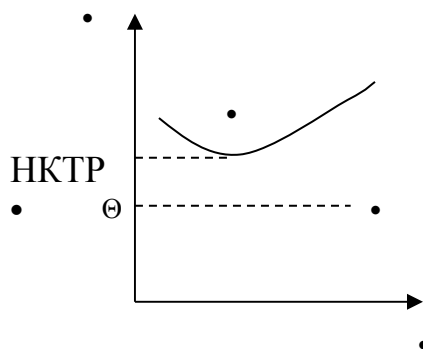
Рубежная контрольная работа №2

Примерные задания и методика их выполнения

1. Как изменяется нижняя критическая температура растворения (НКТР) с увеличением молекулярной массы полимера?

Ответ: уменьшается.

Фазовая диаграмма температура-состав для системы полимер-растворитель с НКТР и некоторым фиксированным ММР имеет вид:



где x_2 – мольная доля полимера, I – однофазная область, II – область расслоения системы на две фазы. При увеличении молекулярной массы полимера его растворимость ухудшается, что согласно диаграмме, означает смещение вниз кривой, разделяющей области I и II, т.е. понижение НКТР. При бесконечном возрастании молекулярной массы полимера НКТР будет стремиться к Θ -температуре, отмеченной на диаграмме.

2. Как меняется характеристическая вязкость $[\eta]$ при введении осадителя – метанола?

Ответ: уменьшается.

Толуол является «хорошим» растворителем для полистирола. Это означает, что свободная энергия взаимодействия полимер-растворитель меньше свободной энергии внутримолекулярного взаимодействия звеньев полимера между собой. При добавлении осадителя – метанола качество растворителя ухудшается, что означает возрастание роли внутримолекулярных взаимодействий и, следовательно, сжатие полимерного клубка. Из-за уменьшения размеров полимерного клубка падает $[\eta]$ раствора полистирола.

3. Найти максимальную массу ПММА при полимеризации метилметакрилата при 50°C при фотохимическом иницировании, если константа роста $K_p = 410$ л/моль, константа скорости обрыва $K_o = 24 \cdot 10^6$ л/моль·с, $M = 9,25$ моль/л, константа скорости передачи цепи на номер $K_m = 195 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с, скорость полимеризации $V_{\text{пм}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

Ответ: $\bar{M}_n = 1,6 \cdot 10^6$.

При радикальной полимеризации степень полимеризации выражается как

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{K_o}{K_p^2} \cdot \frac{V_{\text{пм}}}{M^2} + \frac{K_m}{K_p}$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{24 \cdot 10^6 \cdot 10^{-5}}{410^2 \cdot 9,25^2} + \frac{195 \cdot 10^{-4}}{410} = 6,42 \cdot 10^{-5}$$

$$\bar{P}_n \approx 0,0156 \cdot 10^6, \text{ молекулярная масса звена } \sim 100, \bar{M}_n = 1,6 \cdot 10^6.$$

4. Определить предельную степень полимеризации продукта \bar{P}_n поликонденсации 5 молей гексаметилендиамина с добавкой 0,01 моля бутиламина.

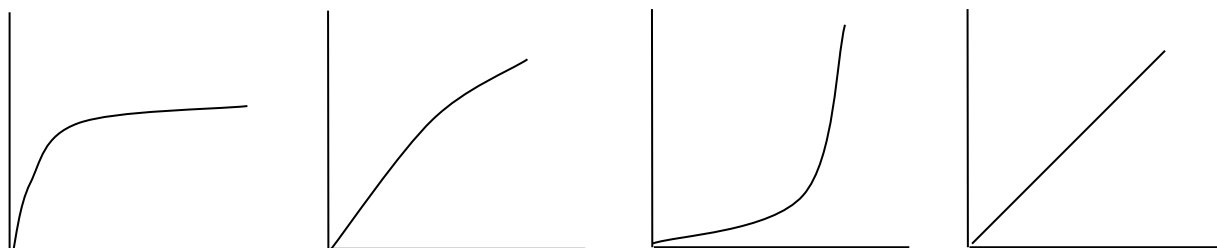
Ответ: ≈ 2000 .

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r},$$

где r – коэффициент эквивалентности. Расчет r :

$$r = \frac{5}{5 + \frac{0,01}{2}} = \frac{10}{10 + 0,01}; \quad \bar{P}_n = \frac{1 + \frac{10}{10,01}}{1 - \frac{10}{10,01}} = \frac{20,01}{0,01} = 2000.$$

5. Какая из кривых отражает зависимость температуры стеклования аморфного полимера от его молекулярной массы?



Ответ: рис. 1.

Как известно, низкомолекулярные гомологи могут находиться только в двух состояниях: стеклообразном и вязкотекучем. Причем температура перехода из стеклообразного состояния в вязкотекучее повышается с ростом молекулярной массы вещества. Начиная с определенной молекулярной массы возникают высокоэластические свойства, связанные с деформацией самих цепных молекул. Поскольку деформация цепных молекул связана с перемещением отдельных участков (сегментов), температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое перестает зависеть от молекулярной массы, т.к. размер сегмента не связан непосредственно с длиной цепи. Таким образом, в гомологическом ряду температура стеклования возрастает по мере роста молекулярной массы (в области небольших значений М.М.), а затем перестает зависеть от М.М. вещества.

Тест-контрольная остаточных знаний

Пример одного из вариантов теста:

Расположите полимеры: а) полиэтилен, б) полипропилен, в) полистирол, г) полиакрилонитрил в порядке возрастания жесткости цепи.

1. $a > б > в > г$
2. $г > а > б > в$
3. $а < б < в < г$
4. $б > г > а > в$

Ответ: 3 ($а < б < в < г$).

Сколько вариантов конфигурационных изомеров может существовать у диады (двух соседних звеньев) политрифторхлорэтилена?

1. 2
2. 6
3. 8
4. 12

Ответ: 2 (6).

Оцените степени полидисперсности двух фракций полимера A_1 и A_2 , если фракция A_1 содержит 150N молекул с массой 2, 40N молекул с массой 5 и 500N молекул с массой 1, а фракция A_2 – 50N молекул с массой 2, 2N молекул массой 250, 500N молекул с массой 1.

1. $A_1 > A_2$
2. $A_1 < A_2$
3. $A_1 = A_2$

Ответ: 2 ($A_1 < A_2$).

Степень свернутости цепи карбоцепного полимера с валентным углом $109^\circ 5'$ и $\bar{P}_n = 5,26 \cdot 10^4$ равна:

1. 50 3. 130

2. 100 4. 200

Ответ: 3 (130).

10.2. Оценочные средства для промежуточной аттестации - экзамен

Примерный перечень вопросов к экзамену

1. Роль полимеров в живой природе.
2. Значение полимеров как промышленных материалов.
3. Роль полисахаридов в живой природе. Примеры. Строение.
4. Роль полипептидов и белков в живой природе. Примеры. Строение.
5. Нуклеиновые кислоты. Строение. Биологические функции.
6. Принципы классификации полимеров и классификация по системе ИЮПАК.
7. Тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура полимеров.
8. Природные неорганические полимеры.
9. Основные понятия и общие представления о полимерах. Макромолекула и ее химическое звено. Особенности молекулярного строения полимеров. Важнейшие отличительные свойства полимеров.
10. Важнейшие представители гомоцепных и гетероцепных полимеров и их применение в народном хозяйстве.
11. Конфигурация и конфигурационная изомерия макромолекул виниловых, винилиденовых и диеновых полимеров. Стереорегулярные полимеры. Оптически активные полимеры.
12. Конформация и конформационная изомерия макромолекул. Модель свободносочлененной гибкой макромолекулы. Средние радиусы гауссова клубка (среднее расстояние между концами цепи, средний радиус инерции и степень свернутости). Гауссово распределение макромолекул.
13. Модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным вращением по связям. Природа упругости гибкой изолированной цепи.
14. Существование энергетических барьеров внутреннего вращения. Влияние заторможенности внутреннего вращения на средние размеры макромолекулы. Поворотн-изомерное равновесие.
15. Количественное выражение гибкости макромолекулы. Понятие о статистическом сегменте. Термодинамическая, кинетическая гибкость макромолекул и факторы, ее определяющие. Упорядоченные конформации макромолекул (полипептиды, белки, ДНК, РНК).
16. Термодинамический, кинетический и механический методы оценки гибкости полимерных молекул в растворе, в твердом состоянии.
17. Молекулярно-массовые характеристики макромолекул. Понятие о средних молекулярных массах полимеров.
18. Молекулярно-массовое распределение, количественная оценка степени полидисперсности полимеров. Интегральная и дифференциальная функции ММР.
19. Полимеризация и поликонденсация – основные реакции синтеза полимеров, их принципиальные отличия. Примеры.
20. Классификация цепных полимеризационных процессов. Классы мономеров, вступающих в полимеризацию.
21. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Предельная температура и равновесная концентрация мономера.
22. Радикальная полимеризация и ее элементарные стадии. Основные способы инициирования полимеризации. Мономеры, их характеристика.
23. Реакция роста и обрыва цепи в радикальной полимеризации. Передача цепи на мономер, растворитель, полимер и спец. добавки. Ингибиторы полимеризации.
24. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Вывод уравнения скорости полимеризации. Эффективная энергия активации и ее зависимость от способа инициирования. Особенности полимеризации на глубоких степенях превращениях.
25. Средняя длина кинетической и полимерной цепи. Зависимость среднечисловой степени полимеризации от механизма обрыва цепи в отсутствие передачи цепи.

26. Способы проведения и практическое значение радикальной полимеризации. Примеры полимеров.
27. Радикальная сополимеризация. Практическое значение сополимеров. Типы сополимеров. Дифференциальное уравнение состава сополимеров (вывод). Константы сополимеризации и их роль в управлении процессом.
28. Диаграммы составов сополимеров и типы реакций сополимеризации. Примеры. Экспериментальное определение констант сополимеризации.
29. Радикальная реакционная способность. Факторы, определяющие реакционную способность мономеров и радикалов. Правило антибатности.
30. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, полимеризующихся по катионному механизму. Катализаторы катионной полимеризации. Инициирование полимеризации. Примеры промышленных полимеров.
31. Рост цепи и природа активных центров в катионной полимеризации. Роль растворителя и катализатора в стадии роста цепи. Реакции ограничения роста цепи в катионной полимеризации.
32. Отличительные особенности катионной полимеризации по сравнению с радикальной.
33. Анионная полимеризация. Характеристика мономеров и катализаторов. Инициирование анионной полимеризации. Рост цепи и природа активных центров. Примеры промышленных полимеров.
34. Ограничения роста цепи в анионной полимеризации. Скорость и среднечисловая степень полимеризации. Условия протекания, особенности и практическое значение полимеризации по типу «живых» цепей.
35. Ионно-координационная полимеризация. Гетерогенные катализаторы Циглера-Натта. Механизм полимеризации (этилен, пропилен).
36. Поликонденсация (определение). Мономеры. Классификация и типы реакций поликонденсации и их примеры. Отличительные особенности поликонденсационных процессов в сравнении с полимеризационными.
37. Термодинамика и кинетика линейной равновесной поликонденсации (на примере реакции полиэтерификации).
38. Среднечисловая степень полимеризации, связь ее со степенью завершенности процесса поликонденсации. Уравнение Карозерса. Факторы, влияющие на молекулярную массу поликонденсационных полимеров.
39. Способы проведения поликонденсации. Примеры промышленных полимеров.
40. Химические свойства и превращения полимеров. Полимераналогичные превращения. Основные направления и конкретные примеры их использования.
41. Внутримолекулярные реакции полимеров как способ синтеза полимеров с новыми свойствами. Межмолекулярные реакции сшивания.
42. Химические превращения полимеров, протекающие с уменьшением степени полимеризации. Деструкция полимеров, ее основные типы и механизм.
43. Растворы полимеров и причины их изучения. Природа растворов ВМС. Доказательство термодинамической устойчивости растворов полимеров. Применимость правила фаз Гиббса, фазовые диаграммы.
44. Термодинамический критерий растворимости и наиболее характерные случаи для растворов полимеров. Особенности растворов полимеров. Набухание полимеров.
45. Термодинамика растворов полимеров. Теория Флори-Хаггинса. Вывод уравнения для ΔS идеального раствора. Комбинаториальная энтропия смешения для растворов ВМС при атермическом растворении. Отклонение от идеальности и его причины.
46. Термодинамика растворов полимеров с учетом взаимодействия полимер-растворитель. Уравнение состояния полимера в растворе, его вывод. Второй вириальный коэффициент.
47. Критерии термодинамического качества растворителей. Влияние качества растворителя на форму макромолекул. Θ -состояние раствора полимера и термодинамическое условие его существования.

48. Экспериментальные методы фракционирования полимеров.
49. Среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы полимеров и экспериментальные методы их определения.
50. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Влияние напряжения и скорости сдвига на вязкость. Вязкость разбавленных растворов полимеров.
51. Зависимость характеристической вязкости растворов полимеров от их молекулярной массы. Визкозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров.
52. Влияние качества растворителя на характеристическую вязкость растворов полимеров и их визкозиметрическую молекулярную массу.
53. Определение невозмущенных размеров (вывод уравнения Флори-Фокса) и характеристик равновесной гибкости макромолекул из визкозиметрических данных.
54. Методы определения молекулярных масс полимеров.
55. Влияние качества растворителя на характеристическую вязкость растворов полимеров.
56. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка и значение его параметров.
57. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка для тэта-условий.
58. Коэффициент набухания макромолекул.
59. Полиэлектролиты, типы их классификации. Особенности поведения и гидродинамические свойства их растворов.
60. Особенности ионизационного равновесия в растворе слабых полиэлектролитов в сравнении с низкомолекулярными электролитами. Изменение свободной энергии при ионизации и конформационном переходе.
61. Концентрированные растворы полимеров. Зависимость вязкости от скорости сдвига. Ньютоновские и неньютоновские жидкости. Аномалия вязкости.
62. Тиксотропия и дилатансия. Зависимость вязкости растворов от концентрации.
63. Жидкокристаллические состояния полимеров. Лиотропные и термотропные жидкие кристаллы полимеров. Основные области применения полимеров в жидкокристаллическом состоянии.
64. Диаграмма фазового состояния полибензилглутамата.
65. Ароматические полиамиды, α -спиральные полипептиды, ДНК и гребнеобразные полимеры как жесткоцепные ВМС, основной критерий перехода их в мезоморфное состояние.
66. Жидкокристаллическое упорядочение полимеров: полифосфазена, полидиэтилсилоксана и т.д.
67. Структура аморфных и кристаллических полимеров.
68. Три физических состояния аморфных полимеров.
69. Высокоэластическое состояние как релаксационный процесс.
70. Пластификация полимеров.
71. Механические свойства полимеров. Деформационные свойства полимеров.
72. Вынужденная эластичность и явления ориентации. Значение ориентации.
73. Прочность и долговечность полимеров.

Разработчик:

_____ д-р хим. наук, профессор Кижняев В.Н.

Программа рассмотрена на заседании кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов химического факультета

«06» марта 2018 г. Протокол № 4

Зав. кафедрой, доцент Эдельштейн О.А. Эдельштейн О.А.

Настоящая программа не может быть воспроизведена ни в какой форме без предварительного письменного разрешения факультета-разработчика программы.

**Лист согласования, дополнений и изменений
на 2019/2020 учебный год**

К рабочей программе **Б1.В.ОД.5** дисциплины **«Высокомолекулярные соединения»** по направленности программы подготовки кадров высшей квалификации (программы аспирантуры) **Высокомолекулярные соединения**

В рабочую программу дисциплины вносятся следующие дополнения:

Нет дополнений

В рабочую программу дисциплины вносятся следующие изменения:

Нет изменений

Изменения одобрены Ученым советом химического факультета,
протокол № 5 от 17.06.2019 г.

Зав. кафедрой теоретической и
прикладной органической
химии и полимеризационных
процессов



/О.А.Эдельштейн /