

Дисциплина «**Высокомолекулярные соединения**» относится к базовой части блока химических дисциплин, является обязательным курсом и имеет целью дать учащемуся основные теоретические знания в области химии, физики и механики полимеров, привить навыки практической работы с химическими веществами в полимеризованном состоянии. Дисциплина включает курс лекций, семинарские занятия и лабораторные работы. В курсе рассмотрены вопросы, касающиеся общих представлений о полимерах - от природных и искусственных до синтетических, физико-химия растворов полимеров и полиэлектролитов, синтез, химические превращения, структура и механические свойства полимеров и полимерных материалов.

Цели и задачи освоения дисциплины.

Цель курса: Знакомство студентов с наукой о высокомолекулярных соединениях, с основами способов и методов синтеза и модификации полимеров, изучения их физико-химических и физико-механических свойств, с химическими реакциями макромолекул, с корреляцией механических свойств и структуры полимеров и материалов на их основе, веществ полимерной природы.

Задача курса: Получение студентом навыков освоения и критического анализа теоретического и экспериментального материала, а также овладение базовыми информационными и инструментальными технологиями.

Требования к результатам освоения содержания дисциплины

В результате освоения дисциплины студент должен

знать основы науки о полимерах и области их практического использования;

уметь анализировать литературный теоретический и экспериментальный материал, решать конкретные задачи по лекционному материалу;

владеть основами физико-химических методов исследования свойств полимеров, современными представлениями о полимерном состоянии вещества как особой форме существования веществ, качественно отличной от низкомолекулярных веществ, о специфических свойствах полимеров, о методах их синтеза, изучения химических и механических свойств, о перспективах развития этой науки и разнообразных областях применения полимеров;

иметь опыт деятельности в анализе, формулировке и решении конкретных химических задач, интересующих фундаментальную науку и практику, проведении химического эксперимента, включающего высокомолекулярное вещество.

Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 10 зачетных единиц (360 часов), из них 7 з.е. – курс – лекционно-семинарские занятия по дисциплине «Высокомолекулярные соединения» (126 часов) и самостоятельная работа (126 часов), 3 зач.ед. «Лабораторные работы по высокомолекулярным соединениям» (72 часа аудиторной нагрузки и 36 часов самостоятельной работы)

| Вид работы | Семестр | | Всего |
|--|------------|-------------|------------|
| | 8 | 9 | |
| Общая трудоёмкость, акад. часов | 180 | 180 | 360 |
| Аудиторная работа: | 90 | 108 | 198 |
| Лекции, акад. часов | 90 | 0 | 90 |
| Семинары, акад. часов | 0 | 36 | 36 |
| Сам. работа | 90 | 36 | 126 |
| Лабораторные работы, акад. часов | 0 | 72 | 72 |
| Сам. работа | 0 | 36 | 36 |
| Самостоятельная работа, акад. часов | 90 | 72 | 162 |
| Вид итогового контроля (зачёт, экзамен) | зачёт | зачёт, экз. | |

Содержание лекций

| № раздела | Наименование раздела | Содержание раздела |
|-----------|--|--|
| 1 | Общие представления о полимерах | <p>Основные понятия. Специфические свойства полимеров. Конфигурационная и конформационная изомерии макромолекул. Классификация полимеров. Историческая справка.</p> <p>Моделирование конформационных превращений полимеров. Примеры конкретных расчётных задач. Краткая предварительная информация о способах синтеза полимеров (полимеризация, поликонденсация, химическая модификация полимеров).</p> <p>Молекулярные массы и ММР синтетических полимеров. Конкретные расчётные задачи.</p> |
| 2 | Растворы полимеров | <p>Термодинамический критерий растворимости полимеров. Критические температуры растворения. Неограниченное и ограниченное набухание. Отклонения от идеальности и их причины. Невозможные размеры макромолекул. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Приведенная и характеристическая вязкость</p> |
| 3 | Полиэлектролиты | <p>Классификация полиэлектролитов. Поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Химические и физикохимические особенности поведения ионизирующихся макромолекул. Количественные характеристики силы поликислот и полиоснований. Электростатическая энергия полиэлектролитов. Кооперативные реакции</p> |
| 4 | Синтез полимеров | <p>Термодинамика радикальной полимеризации. Элементарные стадии. Вывод уравнения скорости полимеризации и степени полимеризации. Гель-эффект. Радикальная сополимеризация. Вывод уравнения состава сополимера. Диаграмма. Схема Q-e. Анионная полимеризация. Инициаторы, мономеры. Рост, обрыв и передача цепи. Влияние растворителя и противоиона. Кинетика. Анионная сополимеризация. Катионная полимеризация. Инициаторы, мономеры. Рост, обрыв и передача цепи. Влияние растворителя и противоиона. Кинетика. Катионная сополимеризация. Поликонденсация и полиприсоединение. Классификация реакций. Факторы, влияющие на молекулярную массу поликонденсационных полимеров. Примеры конкретных реакций. Кинетика</p> |
| 5 | Химические реакции с участием макромолекул | <p>Полимераналогичные реакции. Кинетика. Эффект соседних звеньев. Полимерные эффекты: надмолекулярный, концентрационный, конформационный, электростатический. Химическая модификация полимеров для медицинских целей.</p> <p>Внутри- и межмакромолекулярные реакции. Привитые и блок-сополимеры. Синтез и свойства. Деструкция: физическая, химическая, термоокислительная, цепная и по закону случая</p> |
| 6 | Структура полимеров | <p>Молекулярный и надмолекулярный уровень структуры. Методы исследования: калориметрия, дилатометрия, электронная микроскопия. Условия кристаллизации полимеров. Кинетика и термодинамика.</p> <p>Изотермы кристаллизации. Особенности полимерных кристаллов. Способы проведения кристаллизации. Рентгеноструктурный анализ. Рентгенограммы. Закон Вульфа-Брегга</p> |
| 7 | Механические свойства полимеров | <p>Фазовые и физические состояния полимеров. Стеклообразное, высокоэластическое и вязко-текучее состояние. Механизмы деформации. Термодинамика. Ньютоновские жидкости и аномалия вязкости</p> |

| | | |
|--|--|---|
| | | расплавов полимеров. Долговечность полимеров. Правило Журкова. Пластификация полимеров. Правила мольных и объемных долей. Релаксационные процессы в полимерах. Явление гистерезиса. Принцип температурно-временной суперпозиции. Термомеханический метод исследования полимеров. Динамометрический метод исследования. Ориентационная вытяжка. Вынужденная эластичность |
|--|--|---|

Семинары

| № раздела | № занятия | Тема |
|-----------|-----------|--|
| 1 | 1 | Конфигурация и конформация макроцепей. Гибкость макромолекул. Энергетические характеристики внутреннего вращения в макромолекулах. Факторы, влияющие на гибкость макромолекул. Моделирование конформационных превращений макромолекул. |
| | 2 | Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения. |
| 2 | 1 | Термодинамический критерий растворимости полимеров. Критические температуры растворения. Неограниченное и ограниченное набухание. Отклонения от идеальности и их причины. |
| | 2 | Невозмущенные размеры макромолекул. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Приведенная и характеристическая вязкость. |
| 3 | 1 | Химические и физикохимические особенности поведения ионизирующихся макромолекул. Количественные характеристики силы поликислот и полиоснований. |
| | 2 | Электростатическая энергия полиэлектролитов. Кооперативные реакции. |
| 4 | 1 | Классификация основных методов синтеза полимеров. Цепная полимеризация и ступенчатый синтез. Классификация процессов цепной полимеризации. Термодинамика полимеризации. |
| | 2 | Радикальная полимеризация. Кинетика радикальной полимеризации. Вывод общего кинетического уравнения. Радикальная сополимеризация. Схема Q-e. |
| | 3 | Ионная полимеризация. Кинетика катионной и анионной полимеризации. Факторы, влияющие на скорость ионной полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Ионно-координационная полимеризация. |
| | 4 | Ступенчатый синтез. Поликонденсация и полиприсоединение. Кинетика и термодинамика поликонденсации. |
| 5 | 1 | Реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации. Реакции, сопровождающиеся увеличением и уменьшением степени полимеризации. |

| | | |
|---|---|---|
| | 2 | Использование химических реакций полимеров для получения и модификации полимерных материалов. Привитая и блок-сополимеризация. |
| 6 | 1 | Структура кристаллических полимеров. Структурный, термодинамический и кинетический критерии кристаллизации полимеров. |
| | 2 | Ориентация и структура ориентированных полимеров. |
| 7 | 1 | Физические состояния аморфных полимеров. Особенности механического поведения полимеров в высокоэластическом, стеклообразном и вязкотекучем состояниях. Пластификация полимеров. |
| | 2 | Свойства кристаллических полимеров. Структурные перестройки и механизм деформации кристаллических полимеров. Прочность полимеров. |

Лабораторные работы

| № раздела | № ЛР | Наименование лабораторных работ |
|-----------|------|---|
| 2 | 1 | Построение фазовых диаграмм. |
| | 2 | Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров |
| | 3 | Изучения поведения полимеров в растворах методом светорассеяния |
| 3 | 1 | Вискозиметрия разбавленных растворов полиэлектролитов. |
| | 2 | Гидродинамика и влияние ионной силы на поведение молекул полиэлектролитов в растворе. |
| | 3 | Потенциометрическое титрование. |
| 4 | 1 | Изучения кинетики радикальной полимеризации методом дилатометрии. |
| | 2 | Компьютерное моделирование сополимеризации. |
| 5 | 1 | Деполимеризация полимеров. |
| | 2 | Полимераналогичные превращения – алкоголиз поливинилацетата и этерификация поливинилового спирта. |
| | 3 | Дериватография полимеров. |
| | 4 | Термогравиметрия полимеров. |
| 6 | 1 | Рентгеноструктурный анализ полимеров. |
| | 2 | Поляризационная оптическая микроскопия кристаллических полимеров. |
| | 3 | Изучение кинетики кристаллизации методом дилатометрии. |
| 7 | 1 | Основы термомеханического анализа полимеров. |
| | 2 | Метод динамометрии. |
| | 3 | Релаксация напряжения в каучуках. |
| | 4 | Изучение гистерезисных явлений в режиме «растяжение-сокращение». |
| | 5 | Компьютерное моделирование деформационных процессов полимерных |

Вопросы и задания текущего, промежуточного и итогового контроля**Образцы контрольных вопросов:**

1. Расскажите о специфических свойствах полимеров, которые их резко отличают от низкомолекулярных веществ.
2. Напишите конкретные химические реакции (не менее 3) синтеза полимеров.
3. Молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение в полимерах.
4. Расскажите о способах регулирования молекулярной массы полимеров при их синтезе на конкретном примере.
5. Проведите сравнительный анализ реакций радикальной и анионной полимеризации на конкретных примерах.
6. Проведите сравнительный анализ реакций радикальной полимеризации и поликонденсации на конкретных примерах.
7. Расскажите о всех возможных конфигурационных изомерах для макромолекул виниловых полимеров.
8. Расскажите о возможных различных конформационных состояниях макромолекул. Какие факторы определяют конформацию макромолекул и как количественно ее оценить.
9. Дайте краткую характеристику фазовым и физическим состояниям полимеров.
10. Приведите конкретные химические реакции с участием макромолекул (не менее 5).
11. Химическая модификация полимеров как самостоятельный способ создания полимеров с заданным комплексом химических, физических или механических свойств (приведите 2-3 конкретных примера).
12. Привитые и блок-сополимеры. Реакции синтеза и особенности физико-механических свойств.
13. Релаксационные процессы в полимерах.
14. Долговечность полимерных материалов. Приведите несколько конкретных примеров существенного повышения долговечности полимерных материалов.
15. Явление пластификации полимеров.

Образец теста по теме «Синтез полимеров»

1. Какие из иницирующих систем вызывают радикальную полимеризацию стирола: А. бутиллитий, Б. персульфат аммония, В. гидропероксид изопропилбензола, Г. хлорид олова(IV), Д. трихлоруксусная кислота, Е. диэтилмагний, Ж. триизобутилалюминий - хлорид ванадия, З. нагрев мономера до 80-100 °С?
2. Для каких значений N достигается максимальная вероятность циклизации при поликонденсации аминокислот строения $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)-COOH}$? А. N=6, Б. N=10, В. N=1, Г. N=2
3. Что служит активным центром полимеризации виниловых мономеров, иницированной системой "катион железа(II) + пероксид водорода"? А. катион; Б. радикал; В. анион; Г. реакция полимеризации не будет протекать.
4. Как изменятся среднечисловая (PN) и средневесовая (PW) степени полимеризации продукта радикальной полимеризации на начальных стадиях превращения, если доля растущих цепей, обрывающихся по механизму диспропорционирования, возрастет с 0 до 100%, а длина кинетических цепей останется постоянной?
 А. PN уменьшится в 2 раза, PW уменьшится в 1,5 раза
 Б. PN возрастет в 2 раза, PW возрастёт в 3 раза
 В. PN и PW уменьшатся в 2 раза
 Г. PN и PW возрастут в 2 раза.

Перечень вопросов к экзамену***Общие представления о полимерах***

1. Конфигурация и конформация макромолекул. Типы конфигурационных изомеров.
2. Гибкость макромолекул. Природа гибкости. Заторможенность внутреннего вращения.
3. Гибкость макромолекул. Влияние химической структуры полимера на его гибкость.
4. Гибкость макромолекул. Количественные характеристики гибкости (среднеквадратичное расстояние между концами цепи и статистический сегмент). Степень свернутости.
5. Гибкость макромолекул. Основные модели, описывающие поведение гибких макроцепей.
6. Гибкость макромолекул. Энергетические барьеры внутреннего вращения. Понятие о термодинамической и кинетической гибкости.
7. Понятие о сегменте Куна. Экспериментальное определение сегмента Куна.
8. Молекулярно-массовые характеристики полимеров. Полидисперсность синтетических полимеров. Среднечисловая, средневесовая и z-средняя молекулярные массы.
9. Молекулярно-массовые характеристики полимеров и методы их определения.

Растворы полимеров

1. Разбавленные растворы полимеров. Правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы систем «полимер – растворитель». Критические температуры растворения.
2. Разбавленные растворы полимеров. Закон Рауля. Положительное и отрицательное отклонение от идеального поведения «Хорошие», «плохие» и Θ -растворители.
3. Осмометрия разбавленных растворов полимеров. Закон Вант-Гоффа. Положительное и отрицательное отклонение от идеального поведения «Хорошие», «плохие» и Θ -растворители.
4. Разбавленные растворы полимеров. Уравнение состояния полимеров в растворе. Второй вириальный коэффициент. Θ -температура и Θ -условия.
5. Разбавленные растворы полимеров. Θ -температура и Θ -условия. Невозмущенные размеры макромолекул и метод их оценки.
6. Осмометрия разбавленных растворов полимеров. Уравнение состояния полимеров в растворе. Определение молекулярной массы полимера с использованием метода осмометрии.
7. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров. Закон Ньютона. Вязкость. Аномалия вязкости.
8. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров. Удельная, приведенная и характеристическая вязкости. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой полимера и размером макромолекулы. (экспериментальное определение характеристической вязкости)
9. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров. Определение молекулярной массы, невозмущенного размера макромолекул и сегмента Куна методом вискозиметрии.

Полиэлектролиты

1. Полиэлектролиты. Классификация полиэлектролитов и основные свойства представителей каждого класса.
2. Ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов.
3. Термодинамика растворов полиэлектролитов: Равновесие Доннана.
4. Вискозиметрия линейных полиэлектролитов. Концентрационная зависимость приведенной вязкости для бессолевого и солевых растворов полиэлектролитов. Иононное разбавление.
5. Вискозиметрия водных растворов линейных полиэлектролитов. Полиэлектролитное набухание.
6. Определение молекулярных масс полиэлектролитов методом вискозиметрии.
7. Полиамфолиты. Иононная и изоэлектрическая точки.
8. Особенности поведения полиэлектролитов со вторичной структурой в водных растворах.

Механика полимеров

1. Термомеханический метод анализа. Три физических состояния аморфных полимеров. Температуры стеклования и текучести и их зависимость от молекулярной массы полимера.
2. Термомеханический метод анализа. Термомеханические кривые для полимергомологического ряда. Экспериментальное определение величины сегмента Куна с использованием термомеханического метода.
3. Высокоэластическое состояние аморфных полимеров. Энтропийная природа обратимой высокоэластической деформации.
4. Высокоэластическое состояние аморфных полимеров. Релаксация напряжения. Время релаксации. Зависимость времени релаксации от температуры.
5. Гистерезисные явления при механических испытаниях полимеров. Механические потери и природа их появления. Коэффициент механических потерь.
6. Динамометрический метод исследования полимерных стекол. Механизм вынужденно-эластической деформации.
7. Динамометрический метод исследования полимерных стекол. Предел вынужденной эластичности и его зависимость от температуры.
8. Динамометрический метод исследования полимерных стекол. Хрупкость полимеров. Температура хрупкости и метод ее определения.
9. Полукристаллические полимеры. Термомеханические кривые полукристаллических полимеров.
10. Аморфизованные полимеры. Термомеханические кривые аморфизованных полимеров.

Структура полимеров

1. Кристаллизация полимеров. Условия, необходимые для кристаллизации полимеров.
2. Термодинамика кристаллизации полимеров. Температуры плавления и кристаллизации. Фактор переохлаждения.
3. Кинетика кристаллизации полимеров. Температурные зависимости скоростей зародышеобразования и роста кристаллов.
4. Получение аморфизованных полимеров.
5. Структура и морфологические типы полукристаллических полимеров (ламели и сферолиты). Степень кристалличности.

Синтез полимеров

1. Цепная полимеризация. Термодинамика полимеризации. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие.
2. Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов.
3. Радикальная полимеризация. Основные элементарные стадии радикальной полимеризации.
4. Радикальная полимеризация. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения.
5. Оценка степени полимеризации из кинетических данных.
6. Влияние температуры на скорость радикальной полимеризации и молекулярную массу полимера.
7. Катионная полимеризация. Мономеры и инициаторы.
8. Катионная полимеризация. Основные элементарные стадии катионной полимеризации.
9. Катионная полимеризация. Кинетика катионной полимеризации. Оценка степени полимеризации из кинетических данных.
10. Влияние температуры на скорость катионной полимеризации и молекулярную массу полимера.
11. Анионная полимеризация. Мономеры и инициаторы

12. Анионная полимеризация. Основные элементарные стадии анионной полимеризации. Кинетика процесса.
13. Анионная полимеризация. Выражение для оценки степени полимеризации. Получение полимеров с узким молекулярно-массовым распределением.
14. Поликонденсация, типы классификации. Основные отличия поликонденсации от цепной полимеризации.
15. Термодинамика поликонденсации. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Поликонденсационное равновесие. Зависимость степени полимеризации от константы равновесия.
16. Кинетика неравновесной поликонденсации. Факторы, влияющие на степень полимеризации.

Химические превращения полимеров

1. Классификация химических реакций с участием макромолекул.
2. Химические превращения полимеров. Полимераналогичные реакции. Отличия от реакций низкомолекулярных аналогов.
3. Особенности полимераналогичных реакций.
4. Эффект «соседа». Кинетика полимераналогичных реакций. Примеры использования полимераналогичных превращений для получения новых полимеров.
5. Химические превращения полимеров. Внутримолекулярные реакции. Примеры использования внутримолекулярных реакций для получения полимеров.
6. Химические превращения полимеров. Сшивание. Вулканизация каучуков.
7. Получение привитых и блок-сополимеров.

Основная литература

1. Ю.Д.Семчиков, «Высокомолекулярные соединения», Учебник, М.Изд «Академия». 2006, 386 с.
2. В.В.Киреев. Высокомолекулярные соединения. Учебник. М., изд-во Высшая школа, 1992
3. В.Н.Кулезнёв, В.А.Шершнёв Химия и физика полимеров, Учебник М. КолосС, 2007

Дополнительная литература

1. Энциклопедия полимеров, М.Изд. БСЭ, т.т.1-3 1977
2. Химическая энциклопедия, Изд. БРЭ, т.т. 1-5, 1988-1998

Интернет-ресурсы

1. vmsmsu.ru