

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ГОРНО-АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Кафедра органической, биологической химии и МПХ

«Высокомолекулярные соединения»

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

Для студентов, обучающихся бакалавриат *020100.62* «Химия»
специальность *020101* «Химия»

Горно-Алтайск
РИО Горно-Алтайского госуниверситета
2009

Печатается по решению методического совета
Горно-Алтайского государственного университета

ББК
К

Высокомолекулярные соединения: учебно-методический комплекс (для студентов, обучающихся по специальности «химия»)/ Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. – с.109

Составитель:
Кузнецова О.В., ст. преподаватель

Рецензенты:
Новикова Т.А. к.х.н., доцент кафедры органической химии
РГПУ им. А.И. Герцена
Ларина Г.В. к.х.н., доцент кафедры неорганической и аналитической химии Г-АГУ

В работе представлены учебно-методические материалы по дисциплине «Высокомолекулярные соединения», в том числе программа, методические указания студентам по самостоятельной работе, содержание и методика выполнения лабораторно-практических работ, контрольно-измерительные материалы по темам курса, глоссарий, основная и дополнительная литература, темы рефератов и вопросы, выносимые на экзамен. Дисциплина «Высокомолекулярные соединения» является дисциплиной федерального компонента для студентов 4 курса специальности «Химия».

© Кузнецова О.В. 2009

Содержание

Квалификационная характеристика специалиста	4
Набор компетенций, которые формируются у студентов при изучении курса	4
Рабочая программа дисциплины:	
I. Организационно-методический раздел	6
II. Требования к обязательному минимуму содержания дисциплины, определенные ГОС ВПО	7
III. Распределение часов курса по формам и видам работ	8
IV. Содержание учебного курса	9
V. Тематический план лекций	19
VI. Практикум	22
VII. Глоссарий	58
VIII. Рекомендуемая литература	75
Методические указания по самостоятельной работе студентов	76
Вопросы для самостоятельного изучения	78
Индивидуальные домашние задания	80
Вопросы для подготовки к экзамену по ВМС	104
Приложения	107

Квалификационная характеристика специалиста «Химик»:

- осуществляет деятельность по изучению и охране живой природы, использованию биологических систем в хозяйственных и медицинских целях;

- разрабатывает нормативные документы в своей области деятельности;

- организует и выполняет экспедиционные работы и лабораторные исследования: анализирует получаемую полевую и лабораторную информацию;

- обобщает и систематизирует результаты выполненных работ, используя современную вычислительную технику;

- проводит экспериментальные исследования в своей области, формулирует их задачу, участвует в разработке и осуществлении новых методических подходов, обсуждениях, оценке и публикации результатов;

- участвует в работе семинаров и конференций, составлению патентных заявок;

- следит за соблюдением законодательства РФ, международных соглашений, выполнением норм и правил в области охраны природы;

- планирует мероприятия по охране природы и здоровья человека, предотвращению загрязнения и деградации природной среды.

Набор компетенций, которые формируются у студентов при изучении курса. При успешном изучении курса «Высокомолекулярные соединения» будет сформирован следующий перечень практических навыков и умений студентов:

- усвоить основные понятия (высокомолекулярные соединения или полимеры, мономер, степень полимеризации, гибкость макромолекулы, физическое состояние полимеров, вязкотекучее состояние, высокоэластичное состояние, стеклообразное состояние, реакции полимеризации и поликонденсации, химическая модификация полимеров и другие) и закономерности химии полимеров;

- уметь применять их для описания способа получения и свойств ВМС;
- изучить специфику полимерного состояния вещества;
- уметь прогнозировать свойства полимерных материалов, исходя из их состава, способа получения, строения и структуры;
- уметь использовать знания химических аспектов биополимеров, и применять их на практике;
- умение работать с химическими реактивами, посудой и другим лабораторным оборудованием, соблюдая правила техники безопасности;
- умение проводить химический эксперимент по получению и изучению свойств полимеров (отношение полимеров к нагреванию, растворимости, плотность и другие);
- навыки корпоративного мышления и коммуникативных компетенций при работе на семинарах и в период выполнения лабораторных опытов в паре и микрогруппах;
- навыки различных видов аудиторной и внеаудиторной самостоятельной работы (работа с различными источниками информации при подготовке к лекциям, семинарам и практическим занятиям, при написании рефератов, конспектов, выполнении домашней работы и др.).

Рабочая программа дисциплины

II. Организационно-методический раздел

Дисциплина «Высокомолекулярные соединения» входит в число дисциплин цикла общих математических и естественно-научных дисциплин учебного плана бакалавр «020100.62 – Химия» общая трудоемкость 80 часов, из которых на лекции отводится 34 часа, 26 часов на семинарские и практические занятия, 20 часов – самостоятельная работа, специальности «020101 – Химия» и рассчитана на 170 часов, из которых на лекции отводится 40 часов, 60 часов на семинарские и практические занятия, 70 часов – самостоятельная работа.

Курс «Высокомолекулярные соединения» знакомит студентов – химиков с основами науки о полимерах и ее важнейшими приложениями, так как развитие науки и техники в настоящее время немыслимо без использования полимеров, которые применяются почти во всех отраслях народного хозяйства. В связи с этим и возникла необходимость включения химии высокомолекулярных соединений в программу всех вузов, где изучаются дисциплины химического цикла.

Предметом курса «Высокомолекулярные соединения» является изучение методов синтеза и химических превращений полимеров, строения и условий получения. Взаимосвязь способа получения, структуры и свойств полимеров определяет научный подход к организации и управлению технологическими процессами во всех отраслях промышленности производящих и потребляющих полимеры.

Химия и физика полимеров, опираясь на общенаучные дисциплины: неорганическую, органическую, физическую и коллоидную химию, физику и другие, - изучает проявление общих законов химии и физики в очень специфичном поведении полимеров. Эта специфика свойств полимеров обуславливает ряд отклонений от общих законов. Поэтому изучение особенностей полимерного состояния вещества является важной задачей курса высокомолекулярных соединений.

В курсе использованы отечественные традиции и современный опыт в области воспитания у студентов культуры общения, межнациональных отношений в многонациональном обществе. С этой целью в ходе практических занятий уделяется

особое внимание формированию навыков коллективной работы (парной и групповой) при выполнении химического эксперимента. На семинарах отводится время как для раскрытия сущности наиболее важных вопросов семинара и выступлений по темам рефератов, так и анализу этих выступлений. Такая организация образовательного процесса в вузе позволяет формировать у будущих специалистов профессионально значимые коммуникативные навыки и воспитывать ответственность за качество приобретаемых знаний в период обучения в стенах университета.

II. Требования к обязательному минимуму содержания дисциплины, определенные ГОС ВПО бакалавр

Предмет и задачи курса, классификация полимеров, конфигурационная и конформационная изомерия, макромолекулы и их поведение в растворах, синтез, структура полимерных тел, основные физико-механические свойства аморфных и кристаллических полимеров, химические свойства и химические превращения.

специалист

Основные понятия и определения макромолекулярных соединений; классификация полимеров и их важнейших представителей; поведение молекул в растворах, свойства полимерных тел (пластики, эластомеры, покрытия); молекулярная и надмолекулярная структура; механические свойства и модификация полимеров; синтез полимеров.

СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ.

III. Распределение часов курса по формам и видам работ

Факультет: Биолого-химический

Кафедра: Органической, биологической химии и методики преподавания химии

Семестр: VI – VII семестр (VII семестр)

Таблица 1

Темы модулей	Всего часов	Аудиторные занятия			Самостоятельная работа
		лекции	семинарские занятия	практические занятия	
<i>7 семестр</i>					
1. Введение. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях. Основные понятия. Классификация.	22 (11)	4 (4)	3 (2)	1 (1)	14 (4)
2. Синтез высокомолекулярных соединений. Реакции полимеризации. Сополимеризации.	24 (13)	8 (6)	5 (2)	3 (3)	8 (2)
3. Реакции поликонденсации.	18 (10)	4 (2)	4 (2)	4 (4)	6 (2)
4. Химические реакции полимеров.	18 (8)	4 (4)	8 (2)	2 (-)	4 (2)
<i>Форма контроля:</i>	<i>зачет</i>				
<i>8 семестр</i>					
5. Структура полимеров на молекулярном уровне.	10 (6)	2 (2)	4 (2)	-	4 (2)
6. Структура полимеров на надмолекулярном уровне.	12 (6)	4 (2)	4 (2)	-	4 (2)
7. Фазовые и агрегатные состояния полимеров.	28 (12)	8 (8)	8 (2)	-	12 (2)
8. Механические и электрические свойства полимеров.	14 (4)	2 (2)	3 (-)	1 (-)	8 (2)
9. Растворы полимеров.	24 (10)	4 (4)	7 (2)	3 (2)	10 (2)
<i>Итоговая форма контроля:</i>	<i>экзамен</i>				
Всего:	170	40	46	14	70 (20)

	(80)	(34)	(16)	(10)	
--	------	------	------	------	--

* в скобках обозначены часы для бакалавров, занятия проходят в VII семестре, итоговая форма контроля – экзамен.

IV. Содержание учебного курса

Пояснительная записка.

Химия высокомолекулярных соединений (ВМС) становится одной из наиболее быстроразвивающихся отраслей науки и промышленности.

Целью курса «Высокомолекулярные соединения» **является** знакомство студентов с основами науки о полимерах и ее важнейшими практическими приложениями, знание которых необходимо каждому.

Предметом курса является изучение методов синтеза и химических превращений полимеров, строения и условий получения; установления взаимосвязи свойств полимеров от их структуры и способа получения. Особое внимание уделяется основным физическим свойствам полимеров, необходимых для лучшего понимания поведения полимеров при их получении, переработки, эксплуатации и эксплуатации.

Объективная основа формирования фундаментальной научной дисциплины «Высокомолекулярные соединения» заключается в том, что полимерное состояние – особая форма существования веществ, которая в основных физических и механических проявлениях качественно отличается от низкомолекулярных веществ. Поэтому главное внимание в курсе уделяется рассмотрению основных свойств высокомолекулярных соединений отличных от свойств низкомолекулярных веществ. С одной стороны, большие размеры и ценное строение макромолекул обуславливают появление ряда важных специфических свойств, которые определяют практическую ценность полимеров как материалов, а также их биологическое значение. С другой стороны, химические превращения и синтез полимеров осуществляются в результате ряда обычных химических реакций, хорошо известных из органической химии низкомолекулярных соединений. Однако, участие в этих реакциях макромолекул, макрорадикалов, макроионов вносит качественно новые аспекты в рассмотрение обычных химических реакций.

Лекционному курсу «Высокомолекулярные соединения» сопутствует выполнение студентами лабораторных работ. Таким образом, теоретические знания, полученные студентами при прослушивании лекционного курса, закрепляются приобретением практических навыков работы с высокомолекулярными соединениями.

Курс ВМС связан и базируется на знании курса «Органическая химия». Разделов: алкены, алкины, амины, диены, галогенопроизводные ненасыщенных углеводородов, карбоновые кислоты и их производные, альдегиды и кетоны, фенолы, двух- и многоатомные спирты, ароматические углеводороды, углеводы, аминокислоты, белки, гетероциклические соединения.

Курса «Физическая химия». Разделов: химическая термодинамика, кинетика, растворы, фазовые равновесия, электрохимия.

Курса «Коллоидная химия». Разделов: коллоидные растворы, поверхностные явления и адсорбция.

Курса «Физика». Разделов: механика, электричество. Необходимо иметь навыки и умения по высшей математике, неорганической и биологической химии.

Общие сведения о высокомолекулярных соединениях.

Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях (полимерах). Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических дисциплин. Ее роль в научно-техническом прогрессе и основные исторические этапы ее развития.

История науки о полимерах. Роль полимеров в природе. Хозяйственное значение ВМС, отрасли промышленности, основанные на их переработке. Тенденции развития науки о ВМС и промышленности полимерных материалов. Экологические аспекты применения полимерных и безотходных полимерных технологий. Техно-экономические аспекты получения и применения полимеров.

Основные понятия химии полимеров.

Макромолекула, высокомолекулярное звено, мономер, полимер, олигомер, степень полимеризации, полимергомологи, полимеризация, поликонденсация, химическая модификация.

Отличительные особенности ВМС. Молекулярная масса и полидисперсность. Молекулярно-массовое распределение. Зависимость свойств ММ и ММР.

Классификация и номенклатура высокомолекулярных соединений.

Классификация полимеров в зависимости от происхождения, химического состава и строения основной цепи, в зависимости от топологии макромолекул.

Природные, искусственные и синтетические ВМС.

Классификация по химическому составу. Гомоцепные (в том числе карбоцепные), гетероцепные, элементарорганические и неорганические полимерные соединения.

Линейные, разветвленные, пространственные полимеры. Гомополимеры, сополимеры, блок-сополимеры, привитые сополимеры. Термопластичные, терморезистивные полимеры. Эластомеры, пластики и волокна. Взаимосвязь между формой макромолекул полимеров и возможностью их переработки.

Биополимеры, основные биологические функции белков, рибонуклеиновой и дезоксирибонуклеиновой кислот. Краткая характеристика и области применения важнейших представителей различных классов полимеров.

Тривиальная (торговая), рациональная и систематическая номенклатура полимеров.

Получение высокомолекулярных соединений.

Цепная радикальная полимеризация.

Механизм ЦРП. Элементарные стадии процесса. Влияние строения мономера на способность к полимеризации.

Методы инициирования: термический, фотохимический, радиационный, химический. Типы инициаторов; механизмы их распада в процессе инициирования. Особенности и преимущества окислительно-восстановительного инициирования. Ско-

рость и энергия активации, стадии иницирования. Стадия роста цепи. Зависимость реакционной способности растущих макро-радикалов от условий реакции. Влияние устойчивости макро-радикалов на направление присоединения мономеров. Стадия обрыва цепи. Рекомбинация, диспропорционирование, передача цепи на мономер, растворитель, инициатор и полимер. Гель-эффект. Теломеризация. Ингибиторы, замедлители, регуляторы молекулярной массы полимера. Механизм ингибирования. Кинетическое уравнение радикальной полимеризации. Влияние концентрации мономера и инициатора, температуры, давления, примесей и кислорода на скорость, молекулярную массу и структуру полимера. Термодинамика полимеризации.

Ионная полимеризация.

Виды цепной ионной полимеризации. Строение карбоионов, их активность, Реакционная способность мономеров в ионной полимеризации.

Катализаторы катионной полимеризации, роль сокатализаторов. Механизм процесса. Элементарные стадии, их скорость. Влияние природы растворителя, роль противоиона, условий проведения реакции на ее механизм.

Анионная полимеризация. Мономеры, склонные к анионной полимеризации. Катализаторы анионной полимеризации. Элементарные стадии процесса. "Живые полимеры". Влияние степени поляризации связи углерод-металл в металлоорганических катализаторах на строение активного центра и механизм полимеризации.

Ионно-координационная полимеризация. Понятие о стереорегулярных полимерах. Полимеризация на катализаторах Натта-Циглера и оксидно-металлических катализаторах. Полимеризация с участием π -аллильных комплексов переходных металлов. Влияние природы и соотношения компонентов катализатора на структуру полимера. Механизм процесса.

Ступенчатая полимеризация.**

Отличительные особенности ступенчатых реакций. Закономерности ступенчатой полимеризации. Влияние строения мономера на молекулярную массу полимера. Получение полиэтиленоксида, полиуретанов, поликарбамидов. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера).

Полимеризация циклов.

Термодинамика процесса. Механизм и кинетика полимеризации циклов. Роль активаторов. Взаимосвязь между реакционной способностью (напряженностью или основностью) циклов и механизмом реакции. Влияние условий проведения реакции на равновесие цикл - полимер. Полимеризация оксидов, лактонов, лактамов. Полимеризация капролактама (гидролитическая, катионная, анионная).

Сополимеризация.

Значение метода. Радикальная сополимеризация. Различия в активности мономеров, константа сополимеризации. Зависимость дифференциального состава сополимера от констант сополимеризации и концентрации мономеров, уравнение Майо, Льюиса. Понятие об азеотропных полимерах и композиционной неоднородности полимеров. Ионная сополимеризация. Основные закономерности.

Привитая и блок- сополимеризация.

Блоксополимеры. Получение методами цепной полимеризации, механохимическими, поликонденсации.

Привитые сополимеры. Полимеризационные, радиационные методы синтеза.

Поликонденсация.

Виды реакций, используемые при поликонденсации. Влияние строения мономеров и их функциональности на способность к

поликонденсации и свойства образующихся полимеров. Основные отличия полимеризационных от поликонденсационных процессов.

Гомо- и гетерополиконденсация. Равновесная и неравновесная поликонденсация, механизм равновесной поликонденсации. Роль реакций деструкции. Влияние температуры, концентрации и соотношения исходных мономеров, катализаторов и НМС, образующихся при поликонденсации, примесей монофункциональных соединений, на равновесие и молекулярную массу полимера. Способы проведения равновесной поликонденсации (в расплаве, в растворе, в твердой фазе).

Особенности неравновесной поликонденсации. Способы проведения неравновесной поликонденсации. Межфазная поликонденсация. Ее закономерности, примеры. Влияние температуры, продолжительности реакции, концентрации мономеров, избытка одного из компонентов, перемешивания на скорость и молекулярную массу. Механизм акцепторнокаталитического процесса.

Трехмерная поликонденсация. Роль функциональности мономеров, примеры.

Совместная поликонденсация. Особенности процесса в случае равновесной и неравновесной поликонденсации.

Химические реакции полимеров.

Классификация химических превращений. Синтез новых полимеров химическим превращением полимерных соединений. Эффект цепи, эффект соседней группы, конфигурационный и конформационный эффекты. Реакции замещения, присоединения, отщепления, изомеризации в полимерной цепи. Примеры.

Полимераналогические превращения. Понятия степени превращения. Влияние макромолекулярного строения на закономерности превращения.

Макромолекулярные реакции. Взаимодействие полимеров с полифункциональными соединениями. Реакции структурирования полимеров. Основные виды структурирования. Влияние структурирования на свойства полимеров.

Деструкция полимеров. Отрицательная и положительная роль деструкции. Виды деструктивных процессов. Цепной радикальный характер процесса. Термическая, фотохимическая, радиационная, механохимическая и фотохимическая деструкция. Стабилизаторы и антиоксиданты. Проблема стабилизации полимерных материалов.

Свойства ВМС.

Структура полимеров на молекулярном уровне (первичная структура).

Понятие о молекулярной структуре полимера. Конфигурация макромолекул. Ближний и дальний конформационный порядок. Виды конформаций.

Межмолекулярные взаимодействия в полимерах. Энергия когезии. Зависимость величины когезии от молекулярной массы, химического состава, степени упорядоченности и регулярности строения полимеров.

Особенности внутреннего вращения в макромолекулах. Гибкость цепей полимеров. Термодинамическая и кинетическая гибкость. Факторы, определяющие гибкость цепей полимеров. Характеристика размеров макромолекул. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи, среднеквадратичный радиус инерции. Оценка гибкости макромолекулы. Понятие о статистическом и кинетическом сегменте.

Надмолекулярная структура ВМС.

Понятие о надмолекулярной структуре полимеров. Строение кристаллических полимеров. Понятие о кристаллической ячейке. Строение кристаллических полимеров. Понятие о кристаллографической ячейке. Пластины. Фибриллы. Глобулы. Сферолиты. Степень кристалличности. Надмолекулярное строение аморфных полимеров. Пачечная, доменная, кластерная модели строения.

Надмолекулярная структура полимеров в ориентированном состоянии. Микрофибриллярность структуры. Физические методы исследования полимеров.

Фазовые и агрегатные состояния полимеров.

Агрегатные состояния веществ. Фазовые состояния веществ. Фазовые и физические состояния полимеров.

Термомеханический метод исследования полимеров. Факторы, определяющие вид термомеханической кривой.

Релаксационные явления в полимерах. Релаксация напряжения. Упругий гистерезис.

Стеклообразное состояние полимеров и стеклование. Теории стеклования. Влияние структуры полимера на температуру стеклования. Методы определения T_g .

Высокоэластическое состояние полимеров. Тепловое движение в полимере выше T_g . Термодинамика высокоэластичности. Релаксационный характер перехода из высокоэластичного состояния в застеклованное. Энергия активации процесса. Факторы, влияющие на пределы эластичности.

Вязкотекучее состояние полимеров. Тепловое движение в расплавах полимеров. Механизм течения полимеров. Температура текучести и определяющие ее факторы.

Реология полимеров. Виды реологических систем. Кривые течения расплавов. Вязкость расплавов полимеров: начальная, эффективная, наименьшая. Зависимость от молекулярной массы, температуры, полидисперсности. Высокоэластичный расплав.

Значение физических состояний полимера в переработке и эксплуатации полимерных материалов.

Кристаллическое состояние полимера. Кристаллизация как фазовый переход. Условия, необходимые для получения кристаллических полимеров и кристаллизации. Кинетика кристаллизации. Термодинамика плавления и кристаллизации. Факторы, влияющие на температуру плавления.

Механические свойства полимеров.

Деформационные свойства. Деформация аморфных полимеров. Упругая деформация. Вынужденная эластичность.

Деформация кристаллических полимеров. Деформационные кривые. Особенности деформации растяжения и кручения полимеров.

Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластичной деформации. Принцип температурно-временной суперпозиции. Модуль эластичности. Упруго-релаксационные и упруго-гистерезисные свойства.

Деформации в вязкотекучем состоянии. Сдвиг, одноосное растяжение, объемное сжатие. Высокоэластическая составляющая деформации при вязком течении.

Понятие о тиксотропии. Наибольшая и наименьшая ньютоновская вязкость. Эффективная вязкость. Аномалии вязкости.

Прочность и разрушение. Теоретическая прочность, прочность, реальных полимеров. Долговечность полимеров. Уравнение Журкова, его анализ и значение. Термофлуктационная теория и механизм разрушения полимеров.

Влияние макромолекулярных структур на механические свойства полимеров.

Электрические свойства полимеров.**

Ионная, моль-ионная и электронная проводимость. Проводники, полупроводники и диэлектрики, электреты.

Свойства полимерных диэлектриков: электрическая проводимость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность, статическая электризация. Влияние температуры, фазового состояния, состава полимера на электрические свойства.

Проводимость полимерных полупроводников и электропроводящих материалов. Механизм электропроводности, его зависимость от структуры полимеров.

Электретное состояние. Гетероэлектреты и гомоэлектреты, их получение и свойства.

Системы полимер - низкомолекулярная жидкость.

Набухание полимеров. Факторы, определяющие набухание. Ограниченное и неограниченное набухание. Контракция и давления набухания. Растворение полимеров. Термодинамика растворения.

Растворимость полимеров. Хороший и плохой растворитель. Параметр растворимости. Влияние различных факторов. Диаграммы фазового равновесия полимер-растворитель. Системы с ВКТР и НКТР.

Разбавленные растворы полимеров. Неньютоновское течение. Структурная вязкость. Тиксотропия. Эластичность растворов полимеров. Значение изучения вязкости концентрированных растворов для переработки полимеров.

Коллоидные системы. Студни и гели полимеров, их структуры. Студни I и II типов.

Смеси полимеров.**

Смеси полимеров с пластификаторами. Внешняя и внутренняя пластификация. Механизм пластификации. Важнейшие промышленные пластификаторы.

Смеси полимеров с полимерами. Совместимость полимеров, сегментальная растворимость. Свойства полимерных смесей.

Наполненные полимеры. Виды наполнителей. Механизм усиления полимера активным наполнителем. Свойства наполненных полимеров.

Заключение.

Современные тенденции и новые направления в науке о полимерах. Перспективы промышленного производства полимеров. Экологические аспекты использования и утилизации полимерных материалов.

** для бакалавриата – вопросы не изучаются

V. Тематический план лекций

Таблица 2

Т е м ы л е к ц и й	Содержание лекций (основные вопросы)
<p><i>Лекция 1.</i> Введение. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях. Основные понятия. Классификация.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях (полимерах), ее роль в научно-техническом прогрессе и природе. 2. Основные понятия химии полимеров. 3. Отличительные особенности ВМС. Зависимость свойств от ММ и ММР. 4. Классификация полимеров по происхождению, химическому составу, по поведению при нагревании, по методу синтеза. Гомо- и сополимеры. 5. Взаимосвязь между формой макромолекул полимеров и возможностью их переработки. 6. Тривиальная (торговая), рациональная и систематическая номенклатура полимеров.
<p><i>Лекция 2.</i> Синтез высокомолекулярных соединений. Реакции полимеризации. Сополимеризация.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Цепная радикальная полимеризация. Механизм ЦРП. Элементарные стадии процесса. Методы иницирования: термический, фотохимический, радиационный, химический. 2. Ионная полимеризация. Виды цепной ионной полимеризации. Строение карбоионов, их активность, Реакционная способность мономеров в ионной полимеризации. 3. Катионная полимеризация. Механизм процесса. Элементарные стадии, их скорость. 4. Анионная полимеризация. Механизм процесса. Элементарные стадии процесса. "Живые полимеры". 5. Ионно-координационная полимеризация. Понятие о стереорегулярных полимерах. Полимеризация на ката-

	<p>лизаторах Натта-Циглера и оксидно-металлических катализаторах. Механизм процесса.</p> <p>6.** Полимеризация циклов. Механизм и кинетика полимеризации циклов. Взаимосвязь между реакционной способностью циклов и механизмом реакции.</p> <p>7. Сополимеризация. Значение метода. Радикальная сополимеризация. Различия в активности мономеров, константа сополимеризации. Ионная сополимеризация. Основные закономерности.</p> <p>8. Привитая и блок- сополимеризация. Получение методами цепной полимеризации, поликонденсации, механохимическими, радиационными методами.</p> <p>9.* Способы проведения полимеризации.</p>
<i>Лекция 3.</i> Реакции поликонденсации.	<p>1. Виды реакций, используемые при поликонденсации. Влияние строения мономеров.</p> <p>2. Основные отличия полимеризационных от поликонденсационных процессов.</p> <p>3. Гомо- и гетерополиконденсация, равновесная и неравновесная поликонденсация, линейная и трехмерная поликонденсация. Роль реакций деструкции.</p> <p>4.* Способы проведения неравновесной и равновесной поликонденсации (в расплаве, в растворе, в твердой фазе).</p> <p>5. Совместная поликонденсация.</p>
<i>Лекция 4.</i> Химические реакции полимеров.	<p>1. Классификация химических превращений. Реакции замещения, присоединения, отщепления, изомеризации в полимерной цепи.</p> <p>2. Полимераналогические превращения.</p> <p>3. Макромолекулярные реакции. Реакции структурирования полимеров. Влияние структурирования на свойства полимеров.</p> <p>4. Деструкция полимеров. Виды деструктивных процессов. Механизмы деструктивных процессов. Стабилизаторы и антиоксиданты. Проблема стабилизации полимерных материалов.</p>
<i>Лекция 5.</i> Структура полимеров на молекулярном уровне.	<p>1. Понятие о молекулярной структуре полимера. Конфигурация макромолекул. Ближний и дальний конформационный порядок. Виды конформаций.</p> <p>2. Межмолекулярные взаимодействия в полимерах. Энергия когезии.</p> <p>3. Гибкость цепей полимеров. Термодинамическая и кинетическая гибкость. Оценка гибкости макромолекулы. Понятие о статистическом и кинетическом сегменте.</p>
<i>Лекция 6.</i> Структура полимеров	<p>1. Понятие о надмолекулярной структуре полимеров.</p> <p>2. Виды надмолекулярных структур кристаллических</p>

на надмолекулярном уровне.	<p>полимеров.</p> <p>3. Надмолекулярное строение аморфных полимеров.</p> <p>4.* Надмолекулярная структура полимеров в ориентированном состоянии.</p> <p>5.** Физические методы исследования полимеров.</p>
<i>Лекция 7.</i> Фазовые и агрегатные состояния полимеров.	<p>1. Фазовые и физические состояния полимеров.</p> <p>2. Термомеханический метод исследования полимеров.</p> <p>3. Релаксационные явления в полимерах.</p> <p>4. Стеклообразное состояние полимеров и стеклование. Теории стеклования.</p> <p>5. Высокоэластическое состояние полимеров. Теории высокоэластичности. Релаксационный характер перехода из высокоэластичного состояния в застеклованное.</p> <p>6. Вязкотекучее состояние полимеров. Механизм течения полимеров.</p> <p>7. Реология полимеров. Виды реологических систем.</p> <p>8. Значение физических состояний полимера в переработке и эксплуатации полимерных материалов.</p> <p>9. Кристаллическое состояние полимера. Термодинамика плавления и кристаллизации.</p>
<i>Лекция 8.</i> Механические и электрические свойства полимеров.	<p>1. Деформация кристаллических полимеров.</p> <p>2. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластичной деформации.</p> <p>3. Деформации в вязкотекучем состоянии.</p> <p>4. Понятие о тиксотропии. Аномалии вязкости.</p> <p>5. Прочность и разрушение. Теоретическая прочность, прочность, реальных полимеров. Долговечность полимеров.</p> <p>6. Ионная, моль-ионная и электронная проводимость. Проводники, полупроводники и диэлектрики, электролиты.</p> <p>7. Проводимость полимерных полупроводников и электропроводящих материалов. Механизм электропроводности, его зависимость от структуры полимеров.</p>
<i>Лекция 9.</i> Растворы полимеров.	<p>1. Набухание полимеров. Ограниченное и неограниченное набухание.</p> <p>2. Растворение полимеров. Термодинамика растворения. Системы с ВКТР и НКТР.</p> <p>3. Разбавленные и концентрированные растворы полимеров. Неньютоновское течение. Структурная вязкость.</p> <p>4. Коллоидные системы. Студни и гели полимеров, их структуры. Студни I и II типов.</p>

* для бакалавриата – вопросы изучаются самостоятельно

** для бакалавриата – вопросы не изучаются

VI. Практикум

Таблица 3

Т е м ь з а н я т и й	Содержание
<i>7 семестр</i>	

<p>Общие сведения о высокомолекулярных соединениях (2 часа)</p>	<p>Предмет и задачи химии ВМС. Роль полимеров в живой природе. Хозяйственное значение ВМС, отрасли промышленности, основанные на их переработке. История развития химии ВМС. <u>Основные понятия и определения.</u> Соотношение понятий мономер, олигомер, полимер. Макромолекула, контурная длина цепи, элементарное звено, степень полимеризации. <u>Важнейшие свойства</u> полимерных веществ, обусловленные большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул. <u>Классификация и номенклатура ВМС.</u> Основные классы полимеров и их важнейшие представители.</p>
	<p>Свойства полимеров</p>
	<p>«Полимеры и их свойства»</p>

	И Л Ь М (1 ч а с) * *
Семинар 2. Синтез полимеров. (4 часа) (2 часа)***	Понятие о реакциях полимеризации и поликонденсации. <u>Полимеризация.</u> Термодинамика полимеризации.** Классификация цепных полимеризационных процессов. Радикальная полимеризация. Инициирование полимеризации. Ингибирование полимеризации.** Реакционная способность мономеров и радикалов. Радикальная сополимеризация. Ионная полимеризация и сополимеризация. Катионная полимеризация. Анионная полимеризация. Координационно-ионная полимеризация.
Семинар 3. Полимеризация. (1 часа)**	Способы проведения полимеризации.* Сополимеризация (идеальная, чередующаяся, блок-сополимеризация).** Привитая сополимеризация. Свойства привитых полимеров.**

(3 час)	<p>Л а б с Р а т с Р н а я Р а б с т а Л 2</p> <p>«Получение полимеров методом полимеризации».</p>
---------	--

<p>Семинар 4. Поликонденсация. (4 часа) (2 часа)***</p>	<p>Особенности реакций поликонденсации. Гомо- и гетерополиконденсация. Равновесная и неравновесная поликонденсация, механизм равновесной поликонденсации. Роль реакций деструкции. Влияние температуры, концентрации и соотношения исходных мономеров, катализаторов и НМС, образующихся при поликонденсации, примесей монофункциональных соединений, на равновесие и молекулярную массу полимера. Способы проведения равновесной поликонденсации (в расплаве, в растворе, в твердой фазе).*</p> <p>Особенности неравновесной поликонденсации.** Способы проведения неравновесной поликонденсации.** Межфазная поликонденсация.** Ее закономерности, примеры.** Влияние температуры, продолжительности реакции, концентрации мономеров, избытка одного из компонентов, перемешивания на скорость и молекулярную массу.** Механизм акцепторнокаталитического процесса.**</p>
--	---

	<p>Условия синтеза линейных и сетчатых полимеров. Роль функциональности мономеров.**</p> <p>Совместная поликонденсация. Особенности процесса в случае равновесной и неравновесной поликонденсации.**</p>
Семинар 5. Лабораторная работа № 3. (4 часа)	«Получение полимеров методом поликонденсации».
Семинар 6. Химические превращения полимеров. (3 часа) (1 часа)***	<p>Классификация химических превращений. Синтез новых полимеров химическим превращением полимерных соединений.**</p> <p>Эффект цепи, эффект соседней группы, конфигурационный и конформационный эффекты.** Реакции замещения, присоединения, отщепления, изомеризации в полимерной цепи. Примеры.**</p> <p>Полимераналогические превращения. Понятия степени превращения. Влияние макромолекулярного строения на закономерности превращения.</p> <p>Макромолекулярные реакции. Взаимодействие полимеров с полифункциональными соединениями. Реакции структурирования полимеров. Основные виды структурирования. Влияние структурирования на свойства полимеров. Поперечное соединение макромолекул (сшивание, вулканизация). Поперечное соединение макромолекул методами: сополимеризации мономера с полимером (содержащиеся С=С связи), взаимодействием функциональных групп основной цепи с низкомолекулярными бифункциональными соединениями, рекомбинацией макрорадикалов.* Свойства сетчатых полимеров. Процесс отверждения. Отвердители.**</p>
Лабораторная работа № 4. (1 часа)**	«Получение полимеров методом химической модификации»
Семинар 7. Деструкция полимеров. (3 часа) (1 часа)***	<p>Направление деструкции (деполяризация, разрушение на осколки, изменение отщепляющих групп, внутримолекулярная циклизация, межмолекулярные реакции).</p> <p>Расщепление полимерных цепей под влиянием химических и физических воздействий. Физические воздействия (тепло, свет, радиация, механических напряжений). Химические агенты (O₂, O₃, H₂O, электролиты) разрушающие полимеры.**</p>

	Механизм цепной и случайной деструкции.** Деполимеризация. Деградация полимеров в условиях эксплуатации и переработки. Принципы стабилизации полимеров.*
Лабораторная работа № 5. (1 часа)**	«Деструкция и денатурация природных полимеров».
Семинар 8. Контрольная работа. (2 часа) **	«Полимеры и способы их получения».
<i>8 семестр</i>	
Семинар 9. Структура полимеров на молекулярном уровне. (4 часа) (2 часа)***	<p>Явление изомерии в химии полимеров. Структурная изомерия. Конфигурационная изомерия. Конфигурация присоединения звеньев, конфигурация звена, конфигурация цепи. Типы конфигурационных изомеров.** Конформационная изомерия. Конформация звена, ближний и дальний конформационный порядок, конформация цепи. Виды конформаций цепи. Размеры и форма макромолекул.** Основные характеристики размера макромолекул и их расчеты.** Модели макромолекул.**</p> <p>Термодинамическая и кинетическая гибкость. Количественные характеристики гибкости макромолекул (среднеквадратичное расстояние между концами цепи, статистический сегмент, радиус инерции макромолекулы, персистентная длина.**</p> <p>Связь гибкости макромолекул с их химическим строением: факторы, влияющие на гибкость реальных цепей.</p>
Семинар 10. Структура полимеров на надмолекулярном уровне. (4 часа) (2 часа)***	<p>Понятие о надмолекулярной структуре. Влияние надмолекулярной структуры на свойства и состояние полимера. Фазовые состояния ВМС.</p> <p>Надмолекулярная структура аморфных полимеров. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров. Кристаллографическая ячейка, ее формы и характеристики. Особенности кристаллических полимеров.* Виды кристаллических структур.*</p> <p>Надмолекулярная структура аморфных полимеров. Модели аморфных полимеров.</p> <p>Надмолекулярная структура полимеров в ориентированном состоянии. *</p> <p>Кристаллическое состояние полимеров. Условия и кинетика кристаллизации.** Температура кристаллизации и температура плавления. Влияние структуры полимера на кристаллизацию.</p> <p>Структурная модификация.**</p>

<p>Семинар 11, 12. Фазовые и агрегатные состояния полимеров. (8 часа) (2 часа)***</p>	<p>Свойства аморфных полимеров. Фазовые и агрегатные состояния полимеров. Термомеханические кривые аморфных полимеров. Высокоэластическое состояние. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластических деформаций.** Условия высокоэластичности. Релаксационные явления в полимерах и кинетика структурных перестроек.* Переход в стеклообразное состояние. Стеклообразное состояние и стеклование. Теории стеклования.* Факторы, влияющие на температуру стеклования. Вязкотекучее состояние. Механизм вязкого течения. Кривые течения полимеров. Условия, определяющие температуру течения. Вязкостные аномалии.** Механизм стеклования.** Релаксационные явления.* Жидкокристаллическое состояние. Значение физических состояний полимера в переработке и эксплуатации полимерных материалов.* Кристаллическое состояние полимера. Кристаллизация как фазовый переход. Условия, необходимые для получения кристаллических полимеров и кристаллизации. Кинетика кристаллизации.** Термодинамика плавления и кристаллизации.** Факторы, влияющие на температуру плавления.</p>
<p>Семинар 13. Растворы полимеров. (4 часа) (2 часа)***</p>	<p>Особенности растворов полимеров. Набухание (внутри- и межструктурное). Факторы определяющие набухание (t^0, m, структура, растворитель). Истинные растворы полимеров и их особенности. Хороший и плохой растворитель. Нерастворитель. Вязкость растворов полимеров и ее измерения (относительная вязкость, число вязкости, предельное число вязкости).* Диаграммы фазового равновесия полимер-растворитель. Системы с ВКТР и НКТР.* Разбавленные растворы полимеров. Неньютоновское течение.* Структурная вязкость.** Тиксотропия.** Эластичность растворов полимеров.** Значение изучения вязкости концентрированных растворов для переработки полимеров.** Коллоидные системы. Студни и гели полимеров, их структуры.* Студни I и II типов.*</p>
<p>Семинар 14. Методы определения молекулярной массы полимеров. (1 часа)**</p>	<p>Определение молекулярного веса линейных полимеров.* Вискозиметрический, осмометрический, светорассеяние, седиментационный методы.* Метод концевых групп.*</p>
<p>Лабораторная работа № 6.</p>	<p>«Кинетика набухания полимеров.** Определение молекулярной массы вискозиметрическим методом».</p>

(3 часа) (2 часа)***	
Семинар 15. Механические и электрические свойства полимеров. (3 часа)**	Деформация кристаллических полимеров. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластичной деформации. Деформации в вязкотекучем состоянии. Понятие о тиксотропии. Аномалии вязкости. Прочность и разрушение. Теоретическая прочность, прочность, реальных полимеров. Долговечность полимеров. Ионная, моль-ионная и электронная проводимость. Проводники, полупроводники и диэлектрики, электреты. Проводимость полимерных полупроводников и электропроводящих материалов. Механизм электропроводности, его зависимость от структуры полимеров.
Лабораторная работа № 7. (1 часа)**	«Определение изоэлектрической точки раствора желатины по зависимости оптической плотности раствора от pH среды».
Контрольная работа. (1 часа)**	«Строение и свойства полимеров».

* для бакалавриата – вопросы изучаются самостоятельно

** для бакалавриата – вопросы не изучаются

*** изменение по часам для бакалавров, семинарские занятия проходят в VII семестре.

Лабораторная работа № 1 «Свойства полимеров».

Опыт 1.1. Свойства полимеров

В пробирку, в которой находится 2—3 см³ органического растворителя, поместите измельченный полимер (по указанию преподавателя). Затем встряхните пробирку и наблюдайте изменения.

Опыт 1.2. Отношение полимера к нагреванию.

Нагрейте несколько кусочков полимера на водяной бане. Являются ли полимеры термопластичными?

Опыт 1.3. Горение полимера.

Подожгите кусочек полимера, обратите внимание на слабое потрескивание при горении и на запах. Сравните горение разных полимеров.

Результаты опытов (1-3) занесите в табл. 4

Таблица 4

Поли- мер	Растворимость					Отно- шение к нагре- ванию	Горение
	Бен- зол	То- лу- ол	C ₂ H ₅ OH	CCl ₄	аце- тон		

Напишите реакции получения используемых полимеров из соответствующих мономеров.

Опыт 1. 4. Определение плотности полимера

Полимеры — сравнительно легкие материалы, большинство из них в 5—6 раз легче металлов (табл. 5). Их плотность находится в пределах от 0,9 (полипропилен) до 2,3 г/см³ (полиметилметакрилат), плотность (объемная масса) поро- и пенопластов менее 1 г/см³.

Таблица 5

Плотность полимерных материалов

Полимерный материал	Плотность, г/см ³
Полиэтилен	0,92-0,96
Полипропилен	0,9
Полиизобутилен	0,9
Полистирол	0,91-0,93
Фторопласт-3	1,05-1,08
Фторопласт-4	2,11-2,16
Полиметилметакрилат	2,2-2,3
СЭП (сополимер этилена с пропиленом)	1,18-1,2

Винипласт листовой	0,93-0,95
Сополимер винилхлорида с винилацетатом	1,35-1,40
Полиуретан	1,34
Пресс-порошки на связующем новолачного или резольного типа	1,2
Полиамид	1,4
Полиэпоксиды	1,19-1,23

Плотность пластических масс определяют взвешиванием стандартных брусков размером 120x15x10 мм. Для этого брусок, имеющий комнатную температуру, подвешивают на тонкой медной проволоке и взвешивают на специально приспособленных весах с точностью до 0,01 г. Затем его полностью погружают в стакан с дистиллированной водой комнатной температуры и взвешивают в воде с той же точностью.

При определении плотности материала следует учитывать, что вес бруска в воздухе отличается от его веса в воде на величину выталкивающей силы воды: $F = m_e g$, где m_e — масса воды в объеме погруженного в нее тела; g — ускорение силы тяжести. Отношение веса бруска в воздухе к разнице весов бруска в воздухе и в воде $[mg / (m_e g) = m / m_e]$ есть относительная плотность исследуемого материала $[d = m / m_e]$. Умножив относительную плотность d на плотность воды при данной температуре $[\rho_v]$ (табл. 6), вычисляют плотность материала $[\rho = d\rho_v]$.

Порядок выполнения опыта

1. Получите у лаборанта два стандартных образца, изготовленных из одного материала.
2. Подвесьте брусок на тонкой медной проволоке и взвесьте их с точностью до 0,01 г.
3. Стакан с дистиллированной водой взвесьте и поставьте под висящий брусок, который затем полностью погрузите в стакан.
4. Взвесьте брусок в воде.

Таблица 6

Плотность воды при различной температуре

Температура, °С	Плотность, г/см ³	Температура, °С	Плотность, г/см ³
-----------------	------------------------------	-----------------	------------------------------

15	0,9991	21	0,9980
16	0,9989	22	0,9978
17	0,9988	23	0,9975
18	0,9986	24	0,9973
19	0,9984	25	0,9970
20	0,9982		

5. Запишите результаты опыта в следующем порядке

- номер образца;
- масса разновесов при определении веса бруска в воздухе m (в г);
- масса разновесов при определении веса бруска в воде m_1 (в г);
- масса воды в объеме бруска $m_в = m - m_1$ (в г);
- относительная плотность исследуемого материала d ;
- плотность воды при температуре опыта $\rho_в$ (в г/см³);
- плотность исследуемого материала ρ (в г/см³);
- среднее значение двух измерений $\rho_{ср}$ (в г/см³);
- плотность материала, взятая из таблицы (в г/см³).

Опыт 1.5. Определение содержания летучих веществ.

Летучие вещества и влагу удаляют из образца при его нагревании до 103-105 °С. В полимерах, подвергаемых переработке прессованием, литьем под давлением и другими методами, необходимо знать содержание летучих веществ, так как они вызывают появление волнистости, разводов, вздутий, пузырей и трещин на изделии. Содержание летучих веществ выражают в процентах.

Получите у лаборанта материал для определения содержания летучих примесей и бюкс с крышкой (диаметр бюкса ~ 40 мм). Взвесьте бюкс с крышкой с точностью до 0,01 г (m_1), насыпьте в него примерно 5 г исследуемого материала, закройте крышкой и снова взвесьте с той же точностью (m_2). По разности измерений определите массу навески (m_3).

Поместите открытый бюкс с навеской в термошкаф (температура 103—105 °С) на 30 мин, после чего охладите его в эксикаторе, закройте крышкой и снова взвесьте (m_4). По разности измерений определите массу навески после термообработки (m_3). Результаты опыта запишите в табл.

Таблица 7

Экспериментальные данные для определения содержания летучих веществ

Масса бюкса с крышкой m_1 , г	Масса бюкса с крышкой и навеской, г		Масса навески, г		Содержание летучих веществ, % $X = [(m_3 - m_5) / m_3] 100$
	до термообработки m_2	после термообработки m_4	до термообработки m_3	после термообработки m_5	

Лабораторная работа № 2 «Получение полимеров методом полимеризации».

Опыт 2. 1. Полимеризация стирола.

Проводите полимеризацию стирола при 80 °С в течение 3 ч присутствии 3 % (от массы мономера) перекиси бензоила, загрузив в каждую из четырех ампул по 3 см³ стирола и соответствующий растворитель:

- в первую ампулу — 3 см³ бензола, во вторую — 3 см³ дихлорэтана, в третью - 3 см³ четырехлористого углерода, в четвертую — 3 см³ этилацетата;
- в первую ампулу — 3 см³ бензола, во вторую - 3 см³ толуола, в третью — 3 см³ ксилола, в четвертую — 3 см³ этилацетата;
- в первую ампулу — 1 см³, во вторую — 2 см³, в третью — 3 см³, в четвертую — 4 см³ толуола (или дихлорэтана).

В каждой ампуле определите:

- выход полимера (в г или %);
- скорость полимеризации (в %/ч или %/мин и в моль/(л·с)).

Полученные результаты занесите в табл. При проведении полимеризации с различным количеством растворителя постройте графики зависимости скорости полимеризации от количества растворителя.

Таблица 8

Экспериментальные данные

Номер опыта	Загрузка						Концентрация в растворе						
	Мономер			Инициатор		Растворитель		Мономер			Инициатор		
	мл	г	моль	г	%	мл	г	г/л	моль/л	г/л	моль/л		

Номер опыта	Температура, °С	Время, ч	Выход полимера		Скорость полимеризации	
			г	%	%/ч	моль/(л·с)

Сделайте выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

Пример расчета. Проведена полимеризация стирола (мол. масса 104,14; плотность 0,903) в дихлорэтано с инициатором ДАК (мол. масса 164). Суммарный объем загрузки 4 см³.

В ампулу загружено 3 см³ (мл) стирола или $3 \cdot 0,903 = 2,71$ г (или $2,71/104,14 = 0,026$ моль) и инициатора ДАК 0,06 г или $(0,06/2,71)100 = 2,21$ масс. % (от стирола), а также 1 см³ дихлорэтана.

Концентрация мономера в растворе

$(2,71 \cdot 1000)/4 = 677,5$ г/л или $677,5/104,14 = 6,51$ моль/л.

Концентрация инициатора в растворе

$(0,06 \cdot 1000)/4 = 15$ г/л или $15/164 = 0,0915$ моль/л.

Выход полимера

1,625 г или $(1,625 \cdot 100)/2,71 = 60$ %.

Скорость полимеризации:

$60/4 = 15$ %/ч или $60/(4 \cdot 60) = 0,26$ %/мин

или

$(6,51 \cdot 0,6)/(4 \cdot 3600) = 27,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с).

Порядок проведения опыта

Приготовьте в колбе раствор инициатора в 13-14 см³ стирола, поместите из бюретки (или пипетки) по 3 см³ раствора в каждую ампулу, затем добавьте необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы поместите в термостат с заданной температурой и выдержите необходимое

время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскройте. В случае необходимости добавьте растворитель и осаждайте полимер в гидролизный спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промойте осадителем, отфильтруйте и высушите в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при температуре 60-70 °С или в вакуум-шкафу при 30-40 °С до постоянной массы.

Опыт 2.2. Полимеризация эфиров метакриловой кислоты (метакрилатов)

Порядок проведения опыта Проводите полимеризацию метакрилата при 80 °С в течение 3 ч присутствии 2 масс. % (от массы мономера) перекиси бензоила, загрузив в каждую из четырех ампул по 3 см³ мономера и соответствующий растворитель:

- а) в первую ампулу - 3 см³ бензола, во вторую - 3 см³ толуола, третью — 3 см³ ксилола, в четвертую — 3 см³ дихлорэтана;
- б) в первую ампулу — 3 см³ дихлорэтана, во вторую — 3 см³ бензола, в третью — 3 см³ этилацетата, в четвертую — 3 см³ метилэтил- или метилизопропилкетона;
- в) в первую ампулу — 1 см³, во вторую — 2 см³, в третью — 3 см³, в четвертую — 4 см³ бензола или дихлорэтана.

2. В каждой ампуле определите:

- выход полимера (в г или %);
- скорость полимеризации (в %/ч или %/мин и в моль/(л·с));

3. Полученные результаты занесите в табл. . При проведении полимеризации с различным количеством растворителя постройте графики зависимости скорости полимеризации от количества растворителя.

Таблица 9

Экспериментальные данные

Номер опыта	Загрузка							Концентрация в растворе				
	Мономер			Инициатор		Растворитель		Мономер		Инициатор		
	мл	г	моль	г	%	мл	г	г/л	моль/л	г/л	моль/л	

Номер опыта	Температура, °С	Время, ч	Выход полимера		Скорость полимеризации	
			г	%	%/ч	моль/(л·с)

4. Сделайте выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

Приготовьте в колбе раствор инициатора в 13—14 см³ мономера, возьмите из микробюретки (или пипетки) по 3 см³ (мл) раствора и поместите в каждую ампулу, затем добавьте необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы поместите в термостат с заданной температурой и выдержите требуемое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскройте. В случае необходимости добавьте растворитель и осаждайте полимер в спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промойте осадителем, отфильтруйте и высушите в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при температуре 60—70 °С или в вакуум-шкафу при 30—40 °С до постоянной массы.

Опыт 2.3. Полимеризация винилацетата.

Порядок проведения опыта.

1. Проводите полимеризацию винилацетата при 75 °С в течение 3 ч в присутствии 1 масс. % (от массы мономера) перекиси бензоила, загрузив в каждую ампулу по 3 см³ мономера и соответствующий растворитель:

а) в первую ампулу — 3 см³ бензола, во вторую — 3 см³ толуола, в третью — 3 см³ этилового спирта, в четвертую — 3 см³ этилацетата;

б) в первую ампулу — 3 см³ дихлорэтана, во вторую — 3 см³ четыреххлористого углерода, в третью — 3 см³ этилацетата, в четвертую — 3 см³ бензола;

в) в первую ампулу — 1 см³, во вторую — 2 см³, в третью — 3 см³, в четвертую — 4 см³ этилового спирта или дихлорэтана.

2. В каждой ампуле определите:

— выход полимера (в г или %);

— скорость полимеризации (в %/ч или %/мин и в моль/(л·с));

3. Полученные результаты занесите в табл. . При проведении полимеризации с различным количеством растворителя постройте графики зависимости скорости полимеризации количества растворителя.

Таблица 10

Экспериментальные данные

Номер опыта	Загрузка						Концентрация в растворе							
	Мономер			Инициатор			Растворитель		Мономер			Инициатор		
	мл	г	моль	г	%	мл	г	г/л	моль/л	г/л	моль/л			

Номер опыта	Температура, °С	Время, ч	Выход полимера		Скорость полимеризации	
			г	%	%/ч	моль/(л·с)

4. Сделайте выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

Приготовьте в колбе раствор инициатора в 13—14 см³ мономера возьмите из микробюретки (или пипетки) по 3 см³ (мл) раствора и поместите в каждую ампулу, затем добавьте необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы поместите в термостат с заданной температурой и выдержите их требуемое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскройте. В случае необходимости добавьте растворитель и осаждайте полимер или в петролейный эфир, или в дистиллированную воду, проверяя полноту осаждения (из растворов в ароматических или хлорированных углеводородах осаждение полимера проводите в петролейный эфир, а из раствора в этиловом спирте — в горячую дистиллированную воду).

Проймите полимер осадителем, отфильтруйте и высушите его в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при температуре 60-70 °С или в вакуум-шкафу при 30-40 °С до постоянной массы.

Лабораторная работа № 3 «Получение полимеров методом поликонденсации».

Опыт 3.1. Получение полиглицеринадипинфталата

Процесс изготовления жестких полиэфируретановых пенопластов состоит из двух стадий: получение полиэфира и получение пенопласта.

Получение полиэфира. Поместите в колбу 35 г глицерина, 36,5 г адипиновой кислоты и 74 г фталевого ангидрида. Нагрейте колбу на масляной бане до расплавления смеси, затем включите мешалку, присоедините к колбе обратный холодильник, доведите температуру реакционной смеси до 160 °С. Реакцию проводите, периодически (через час) отбирая пробы до тех пор, пока кислотное число полиэфира не достигнет значения 140—160 (методику определения кислотного числа см. в лабораторной работе). По окончании реакции горячий продукт вылейте в фарфоровый стакан.

Получение пенопласта. Полученный полиэфир и рассчитанное количество толуилендиизоцианата взвесьте в фарфоровом стакане и перемешивайте шпателем до появления желто-белого окрашивания массы и выделения пузырьков углекислого газа. После этого массу перенесите в разъемную форму и выдержите в ней не менее суток для полного вспенивания и затвердевания. Для ускорения процесса затвердевания форму с массой можно нагревать при температуре 70—90 °С в течение двух часов.

Количество толуилендиизоцианата A (в г), необходимое для получения пенопласта, рассчитайте по формуле

$$A = 1,554 K_a / 1000,$$

где K_a — кислотное число полиэфира; a — количество полиэфира, г; 1,554 — коэффициент пересчета.

Для получения пенопласта берут удвоенное количество толуилендиизоцианата по сравнению с рассчитанным.

Опыт 3.2. Получение полиэтиленгликольадипинсебацаната.

Процесс изготовления мягких полиэфируретановых пенопластов состоит из двух стадий: получение полиэфира и получение пенопласта.

Получение полиэфира. Поместите в колбу 53 г диэтиленгликоля, 73 г адипиновой кислоты, 50,5 г себаценовой кислоты и нагрейте колбу на масляной бане до расплавления смеси. Затем включите мешалку, присоедините к колбе холодильник, до-

ведите температуру смеси до 180°C . Проводите реакцию, периодически (через час) отбирая пробы до тех пор, пока кислотное число полиэфира не достигнет значения 140—160. Горячий продукт вылейте в фарфоровый стакан.

Получение пенопласта. Полученный полиэфир взвесьте в фарфоровом стакане и прилейте 2 см^3 дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешайте шпателем и добавьте 20 г 2, 4-толуилендиизоцианата. Затем продолжайте размешивание до появления пузырьков газа, после чего массу перенесите в разъемную форму и выдержите в течение суток до полного вспенивания.

Опыт 3.3. Синтез фенолформальдегидных полимеров.

В зависимости от катализатора и других условий проведения опыта результатом реакции между фенолом и формальдегидом могут образовываться различные продукты.

Если катализатор — кислота, а фенол взят с избытком, то получается новолачная смола. Если катализатор — основание, а в избытке взят формальдегид, образуются резольные смолы (сшитые полимеры).

а) Получение новолачной смолы (работа проводится в вытяжном шкафу!)

В пробирку, закрытую пробкой с вертикальной трубкой, выполняющей роль обратного холодильника, поместите 2,5 г кристаллического фенола, 5 см^3 раствора формалина и 7—8 капель раствора соляной кислоты. Нагревайте реакционную смесь до тех пор, пока не начнется бурная реакция (при этом жидкость должна помутнеть). Дайте смеси расслоиться, после чего слейте верхний водный слой. Образовавшуюся смолу вылейте на лист бумаги или картона, проверьте растворимость смолы в спирте.

б) Получение резольной смолы (работа проводится в вытяжном шкафу!)

В пробирку поместите 2 г фенола, 5 см^3 раствора формалина и $1,0\text{—}1,5\text{ см}^3$ концентрированного раствора аммиака. Несколько минут осторожно нагревайте пробирку до начала бурной реакции и полного растворения фенола. Когда пробирка остынет и смесь расслоится, слейте верхний водный слой. Нижний слой — смола желто-коричневого цвета — еще способна к дальнейшей

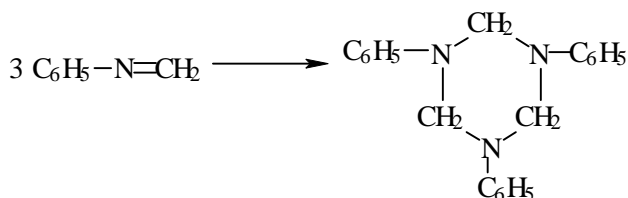
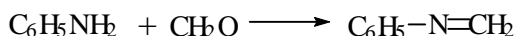
полимеризации. Осторожно подогрейте нижний слой. Через некоторое время вся смола превратится в твердую массу. Проверьте отношение смолы к растворителю. В качестве отвердителя можно взять хлорид аммония 0,1 % от масс.

Оформление результатов опыта.

1. Напишите структурную формулу новолачной смолы. Укажите основные свойства линейных полимеров и растворители, в которых растворяется новолачная смола.
2. Запишите структурную формулу резольной смолы. Чем объясняется затвердевание смолы при нагревании? Укажите основные свойства пространственных полимеров, отметьте отношение смолы к растворителям.

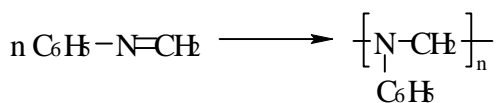
Опыт 3.4. Синтез анилиноформальдегидной смолы

Конденсация анилина с формальдегидом в нейтральном или слабощелочном растворе при эквимолекулярном соотношении компонентов идет по схеме



Образовавшийся продукт реакции можно рассматривать как циклический тример, получающийся из трех молекул мономера $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}_2$.

Если процесс конденсации проводить в кислой среде с избытком формальдегида, реакция идет по схеме полимеризации с образованием высокомолекулярной анилиноформальдегидной смолы, сходной с бакелитом:



Порядок проведения опыта. Поместите в пробирку 10 см³ анилина и 10 см³ раствора формальдегида (40 г формальдегида в

100 г раствора). Закройте пробирку пробкой и, перемешивая жидкость, добейтесь образования белого осадка. Промойте осадок водой и метанолом (декантацией). Добавьте к влажному осадку 5 см³ ледяной уксусной кислоты и нагревайте смесь в пламени горелки до тех пор, пока она не окрасится в желтый или оранжевый цвет. После сплавления получится прозрачный полимер.

Оформление результатов опыта

1. Составьте уравнения реакций взаимодействия анилина с формальдегидом и получения высокомолекулярного соединения из образовавшегося вещества. Опишите внешний вид полимера. Укажите растворители, в которых растворяется полученный полимер.
2. Напишите реакцию отверждения полученного полимера.

Опыт 3.5. Получение карбамидо-формальдегидного продукта конденсации по горячему способу.

Порядок проведения опыта. В трехгорлую колбу прибора емкостью 500 мл вливают 40%-ный формалин 200 г и 25% аммиачную воду 5,4 г. Проверяют рН, который должен быть в пределах 7,6-7,8. Если рН < 7,6, добавляют еще некоторое количество аммиачной воды и доводят рН до 7,6-7,8.

Колбу со смесью нагревают 30 мин на кипящей водяной бане с обратным холодильником и работающей мешалкой. Если при этом выпадают хлопья гидроокиси железа (что происходит, если формалин был недостаточно чистый и содержал железо), то раствор в горячем состоянии фильтруют через складчатый фильтр.

К фильтрату прибавляют сначала около половины количества карбамида (необходимое количество карбамида для реакции 60 г) и нагревают смесь 30 мин на кипящей водяной бане. Затем в колбу приливают 30 мл спирта, вносят вторую часть карбамида, и смесь нагревают 3-4 ч, до тех пор, пока значение рН смеси не станет равно 5,0-4,6.

Продукт конденсации должен иметь вид прозрачного жидкого сиропа. Иногда продукт получается мутным от присутствия более или менее значительного количества не растворяю-

щегося в воде метилкарбамида, который может образоваться в процессе реакции, если среда стала слабокислой. В этом случае раствор следует профильтровать в горячем состоянии через складчатый фильтр или через вату.

Профильтрованный продукт конденсации упаривают до консистенции густого сиропа в вакуум – сушилке при 70-80⁰С и давлении 50-70 мм рт.ст. или при нормальном давлении и 105-110⁰С в фарфоровой чашке на асбестовой сетке при энергичном перемешивании.

Упаренный продукт заливают в стеклянные пробирки или фторопластовые формы и нагревают в водяной бане или термостате вначале при 40-45⁰С в течение 2-5 ч, а затем повышают температуру до 50-55⁰С и поддерживают ее на этом уровне до конца отверждения.

Получается бесцветный прозрачный стеклообразный продукт.

Для получения окрашенных изделий в продукт конденсации перед упариванием вводят краситель, растворенный в воде. Краситель должен быть стоек к агрессивным средам (формальдегиду и муравьиной кислоте) и нагреванию выше 100⁰С.

Оформление результатов опыта

1. Напишите механизм реакции взаимодействия карбамида с формальдегидом и получения высокомолекулярного соединения из образовавшегося вещества. Опишите внешний вид полимера. Укажите растворители, в которых растворяется полученный полимер.
2. К какому типу классу полимеров относится полученный продукт.
3. Напишите побочные реакции, которые могут проходить в результате данного процесса.

Опыт 3.6. Получение продукта конденсации карбамида и формальдегида холодным способом.

Порядок проведения опыта. 130 г 40% формалина загружают в трехгорлую колбу прибора и нагревают с обратным холодильником до 30-35⁰С, при перемешивании прибавляют 3 -4 г уро-

тропина (в виде 20-30%-ного водного раствора) и через 5 мин определяют рН раствора. При достижении рН 7,4-8,2 постепенно вводят в раствор карбамид (необходимое количество карбамида для реакции 60 г), поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 30-35⁰С. По окончании растворения карбамида добавляют щавелевую кислоту в виде 20%-ного водного раствора (рН среды в пределах 7,4-8,0) и продолжают реакцию до содержания в полученном растворе полимера 10-12% свободного формальдегида и рН 5,5-6,0 (при той же температуре 30-35⁰С). Реакцию проводят при постоянном перемешивании.

Повышение температуры во время конденсации выше 35⁰С может вызвать экзотермическую реакцию и образование твердых нерастворимых продуктов (гель). Последние могут также образоваться при длительном хранении полученного конденсационного раствора даже при комнатной температуре за счет снижения содержания в нем свободного формальдегида (играет роль стабилизатора) и снижения рН до 5,2-5,5 вследствие протекания реакции Канниццаро и образования кислоты.

Оформление результатов опыта

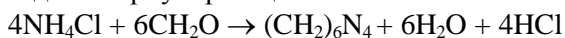
1. Напишите механизм реакции взаимодействия карбамида с формальдегидом и получения высокомолекулярного соединения из образовавшегося вещества. Опишите внешний вид полимера. Укажите растворители, в которых растворяется полученный полимер.
2. К какому типу классу полимеров относится полученный продукт.

Опыт 3.7. Изготовление клея на основе карбамидо-формальдегидного полимера.

Карбамидо-формальдегидные олигомеры и полимеры широко используются в качестве клеев как в виде водных растворов, так и в виде паст, сиропов, твердых порошков. Так, клей К-17 на основе смолы МФ-17, модифицированной диэтилгликолем (ТУ МХП-2538-55), применяется для холодного и горячего склеивания древесины (отверждается 10%-ным раствором щавелевой кислоты). Прочность клеевого шва при сдвиге зависит от породы древесины: наибольшую прочность клей дает при

склеивании граба (180-190 кг/см²) и наименьшую – при склеивании сосны (68-72 кг/см²).

Для этих целей изготавливают клеи МФСМ и М-70, в которых отвердителем служит хлористый аммоний. Отвердитель (катализатор) может способствовать снижению температуры отверждения клея, в результате чего получается клей холодного отверждения. Холодному отверждению клея способствуют добавки хлористого аммония, трихлоруксусной кислоты, нефтяных сульфокислот. В водных растворах соль реагирует со свободным формальдегидом, освобождая соответствующую сильную кислоту. Это приводит к снижению рН клея и ускоряет отверждение. В качестве примера можно привести следующую наиболее достоверную реакцию:



Отвердитель вводят в таком количестве, чтобы получить клей с достаточной жизнеспособностью (т.е. временем, в течение которого клей сохраняет свои клеящиеся свойства). Жизнеспособность клея уменьшается с увеличением количества отвердителя.

Иногда в клей вводят наполнители: древесную муку, стеклянную вату, крахмал и пр. Наполнители удешевляют клей и уменьшают его усадку, хрупкость, растрескивание.

Порядок проведения опыта. 50 г 40% формалина и 1 г 40% едкого натра помещают в колбу, включают механическую мешалку, загружают через воронку 25 г карбамида и нагревают при температуре 80-90⁰С в течение 2 ч. В процессе реакции рН раствора снижается до 6-7.

Полученный жидкий раствор охлаждают, взвешивают на технических весах и затем смешивают с сухим хлористым аммонием из расчета 1% от веса клея. Жизнеспособность клея 3-5 ч.

Клей наносят кистью на поверхность брусков дерева со стандартными размерами, бруски накладывают друг на друга, помещают между плитами пресса и выдерживают под давлением 1-5 кг/см² в течении 1 часа, а затем определяют предел прочности при сдвиге и отрыве.

Оформление результатов опыта

1. Составьте уравнения реакций взаимодействия карбомида с формальдегидом и получения высокомолекулярного соединения из образовавшегося вещества. Опишите внешний вид полимера. Укажите растворители, в которых растворяется полученный полимер.
2. Напишите реакцию отверждения полученного полимера.

Лабораторная работа № 4 «Получение полимеров методом химической модификации».

Опыт 4.1. Ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом.

Порядок выполнения работы

1. Проведите реакцию ацеталирования поливинилового спирта формальдегидом.
2. Определите содержание ацетальных и гидроксильных групп в сополимере.
3. Определите растворимость поливинилового спирта и поливинилформала.

В реакционную колбу поместите 45 г этилового спирта, раствор формалина, количество которого должно соответствовать 4,1 г формальдегида ($\rho = 1,092 \text{ г/см}^3$), катализатор — 0,15 г серной кислоты и при перемешивании добавьте 10 г поливинилового спирта. Суспензию перемешивайте в течение нескольких минут, после чего постепенно нагревайте на водяной бане до 70—75 °С и при этой температуре проводите ацеталирование до образования прозрачного раствора. После охлаждения полученный поливинилформаль осадите при перемешивании в воду и тщательно промойте до исчезновения ионов SO_4^{2-} (проба с BaCl_2). Соплимер высушите при 40—50 °С в сушильном шкафу и найдите его массу. Затем определите растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера в воде, ацетоне, этиловом спирте и тетрахлориде углерода. Полученные данные занесите в таблицу , пользуясь буквенными обозначениями: Н – нерастворим, М – малорастворим, набухает, Р - растворим. Далее определите содержание гидроксильных и ацетальных групп в сополимере.

Таблица 11

Экспериментальные данные.

Полимер	Вода	Ацетон	C ₂ H ₅ OH	CCl ₄

Опыт 4.2. Определение гидроксильных групп

Определение гидроксильных групп осуществляется методом, основанным на способности гидроксилсодержащих соединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира:



Для ацеталирования используют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Последний связывает выделяющуюся уксусную кислоту, в результате чего образуется соль, которая разлагается при добавлении воды; выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

В колбу поместите 0,2-0,5 г измельченного и высушенного гидроксил-содержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавьте пипеткой 20 см³ ацетилирующей смеси, присоедините колбу к воздушному холодильнику, закрытому сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревайте ее на кипящей водяной бане в течение 1—2 ч. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавьте 50 см³ дистиллированной воды и выдержите смесь при комнатной температуре 2—3 ч или нагревайте ее на водяной бане 10 мин. Охлажденную смесь титруйте щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски.

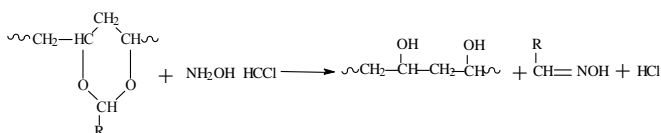
По результатам трех измерений определите среднее значение объема щелочи.

Рассчитайте содержание гидроксильных групп X (в %) по формуле: $X = (V_1 - V_2) F \cdot 0,0085 \cdot 100/g$, где V_1 и V_2 — объемы 0,5 М раствора NaOH, израсходованной на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см³; P — поправочный коэффициент 0,5 М раствора NaOH; 0,0085 — количество OH-групп, соответствующее 1 см³ точно 0,5 М раствора NaOH, г, навеска, г.

Опыт 4.3. Определение ацетальных групп.

Определение ацетальных групп осуществляется методом, основанным на взаимодействии солянокислого гидроксиламина и ацеталей с последующим титрованием выделяющейся соляной кислоты щелочью.

По количеству расходуемой щелочи рассчитывают содержание ацетальных групп и винилацетальных звеньев:



Навеску (1,5—2,0 г) измельченного и высушенного поливинилформала, взвешенного с точностью до 0,0002 г, поместите в круглодонную колбу и прилейте 50 см³ этилового спирта. После этого нагревайте смесь на водяной бане в колбе с обратным холодильником до растворения или сильного набухания полимера. Если анализируемый полимер не растворяется в спирте, то в качестве растворителя примените водно-спиртовую смесь (оптимальное соотношение спирта и воды подберите опытным путем). Затем добавьте 25 см³ 1 М раствора (спиртового или водного) солянокислого гидроксиламина и нагревайте смесь при легком кипении в течение 1—1,5 ч. Для растворения осадка поливинилового спирта в колбу через верх холодильника налейте около 100 см³ воды. Содержимое колбы перемешайте и в течение 10—15 мин нагревайте до растворения поливинилового спирта. Затем раствор охладите и титруйте его 0,5 М раствором гидроксида натрия в присутствии 4—5 капель бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую. Параллельно проведите контрольный опыт.

Проанализируйте две навески. Найдите среднее значение двух результатов, внося соответствующую поправку (V₃) и предварительно определив кислотное число поливинилформала.

Опыт 4.4. Определение кислотного числа

Кислотное число характеризуется количеством миллиграммов КОН которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содер жащихся в 1 г анализируемого вещества:

$$K_u = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0056 \cdot 1000}{g} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 5,61}{g}$$

где 0,00561 - титр 0,1 М раствора КОН, г/см³.

Определение кислотного числа потенциометрическим методом

Подготовьте к измерениям иономер и электроды. В качестве измерительного используется стеклянный водородный электрод в качестве вспомогательного — хлорсеребряный, заполненный 0,1 М водным раствором хлорида калия. Перед титрованием электроды необходимо выдержать в течение 15 мин в смеси этилового спирта и эфира (1:2).

В коническую колбу емкостью 250 см³ поместите 2 г полимера, прилейте 30—50 см³ смеси этилового спирта с эфиром, затем содержимое колбы взболтайте. Если при этом полимер не растворился, нагрейте смесь на водяной бане в колбе с обратным холодильником, после чего охладите ее до комнатной температуры. Отберите пипеткой 25 см³ смеси и перенесите в стакан емкостью 50 см³ с перемешивающим стержнем. Поставьте стакан на магнитную мешалку и подведите держатель с электродами таким образом, чтобы электроды не касались стенок стакана и перемешивающего стержня (вспомогательный электрод должен находиться ниже измерительного).

Установите микробюретку с 0,2 М раствором КОН в положение ноль и расположите ее таким образом, чтобы при приливании щелочь попадала прямо в титруемый раствор, затем включите магнитную мешалку. В стакан из микробюретки добавляйте щелочь сначала по 0,05 см³ до объема 0,4 см³, а затем — порциями по 0,5 см³ (вблизи точки эквивалентности — по 0,1 см³). В табл. запишите объем добавленной щелочи и установившееся равновесное значение ЭДС (в мВ).

Таблица 12

Экспериментальные данные для определения кислотного числа

Объем щелочи V _{кОН} , см ³	E, мВ	ΔE/ΔV, мВ/см ³

Параллельно рассчитайте значения $\Delta E/\Delta V$ (это необходимо для того, чтобы знать, когда следует прекратить добавление щелочи). По достижении второго максимума величины $\Delta E/\Delta V$ прилейте еще не более $1,5 \text{ см}^3$ щелочи и прекратите титрование. По окончании работы выключите прибор и магнитную мешалку, вылейте из стакана раствор, промойте электроды дистиллированной водой и поместите их в дистиллированную воду.

На миллиметровой бумаге постройте дифференциальную кривую титрования в координатах $\Delta E/\Delta V - V_{\text{кон}}$. Первый максимум на этой кривой соответствует объему титранта, необходимого для нейтрализации спирто-эфирной смеси и карбоксильных групп, содержащихся в полимере.

Кислотное число исследуемого полимера вычислите по формуле

$$K_c = \frac{5,61KV}{m}$$

где V — объем раствора КОН, пошедшего на нейтрализацию карбоксильных групп, содержащихся в полимере, см^3 ; K — коэффициент пересчета на 0,1 М раствор щелочи; 5,61 — масса КОН, соответствующая 1 см^3 0,1 М раствора щелочи, мг; m — масса исследуемого полимера, г.

Обработка результатов опыта

1. По результатам анализа рассчитайте содержание ацетальных групп $[-O-CHR-O]$ X (в %)

$$X = (V_2 - V_1 - V_3) fK \cdot \frac{100}{q}$$

Где V_1 и V_2 — объемы 0,5 М раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см^3 ; f — поправочный коэффициент 0,5 М раствора гидроксида натрия; K — количество ацетальных групп, соответствующее 1 см^3 точно 0,5 М раствора гидроксида натрия, г; $K = 0,5 \text{ М}/1000$ (здесь М — молекулярная масса ацетальной группы $[-O-CHR-O]$); q — навеска ацеталя, г.

2. Расчитайте содержание винилацетальных звеньев в сополи-

мере $X' = (V_2 - V_1 - V_3) fK' \cdot \frac{100}{q}$

где K' - количество винилацетальных групп, соответствующее 1 см³ точно 0,5 М раствора гидроксида натрия, г; $K' = 0,5 M'/ЮОО$ (здесь M' — молекулярная масса винилацетальной группы).

Расчет состава поливинилацеталей. В макромолекулах поливинилацеталей кроме винилацетальных звеньев содержатся звенья винилового спирта. Для расчета состава поливинилацеталей достаточно определить содержание звеньев двух типов, а содержание звеньев третьего типа найти по их разности. При этом следует учесть, что ацетальное звено связывает два элементарных звена цепи, поэтому при расчете числа молей ацетала, приходящихся на одно элементарное звено, массовое содержание ацетальных звеньев необходимо разделить на половину молекулярной массы ацетала.

3. Рассчитайте мольный состав поливинилацетала

$$A = \frac{\frac{m}{2} x \cdot 100\%}{M}, \quad B = \frac{17y \cdot 100\%}{M}, \quad C = \frac{59(100 - x - y) \cdot 100\%}{M},$$

где A, B, C — содержание в макромолекулах ацетальных, гидроксильных и ацетатных групп соответственно, % (масс.); m — молекулярная масса ацетальной группы; M — молекулярная масса цепи поливинилацетала, состоящей из 100 элементарных звеньев:

$$M = 27 \cdot 100 + m \frac{x}{2} + 17y + 59(100 - x - y) = 8600 + \left(\frac{m}{2} - 59 \right) - 42y$$

4. Напишите схему реакции получения поливинилформаля, охарактеризуйте состав полученного сополимера и сравните растворимость поливинилового спирта и поливинилформаля.

Лабораторная работа № 5 «Деструкция и денатурация природных полимеров».

Исследование денатурации белков.

Опыт 5.1. Денатурация белка концентрированными минеральными кислотами.

Этот метод денатурации основан на способности минеральных кислот вызывать нейтрализацию зарядов и разрушение про-

пространственной структуры белка, что приводит к его денатурации и осаждению.

В пробирку налейте 10 капель концентрированной азотной кислоты осторожно, держа пробирку под углом 45° , налейте 5 капель раствора яичного белка. Отметьте изменения на границе двух слоев жидкостей (кольцо денатурированного белка).

Опыт 5.2. Денатурация белка органическими кислотами.

Этот метод денатурации основан на способности органических кислот нейтрализовать заряд молекулы белка и разрушать ее пространственную структуру, что приводит к его денатурации и осаждению.

В пробирку налейте 10 капель трихлоруксусной кислоты, отметьте произошедшие изменения.

Опыт 5.3. Денатурация белка солями тяжелых металлов.

Этот метод денатурации основан на связывании ионов тяжелых металлов с функциональными группами боковых радикалов аминокислот в молекуле белка, в результате чего разрушается ее пространственная структура и происходит осаждение денатурированного белка. При добавлении избытка солей тяжелых металлов (кроме нитрата серебра и хлорида ртути (II)) из-за адсорбции иона металла первоначально образующийся осадок растворяется и белковая молекула приобретает положительный заряд.

В две пробирки внесите по 10 капель раствора белка. В первую добавьте 1-2 капли раствора сульфата меди, во вторую - 1-2 капли раствора ацетата свинца и наблюдайте за выпадением осадка белка. Затем прибавьте в каждую из пробирок по несколько капель соответствующего осадителя и наблюдайте за растворением осадка.

Опыт 5.4. Денатурация белка органическими растворителями.

Метод основан на способности органических растворителей (спирта, хлороформа, ацетона) нарушать гидрофобные взаимодействия внутри белковой молекулы и вызывать ее денатурацию, что приводит к снижению растворимости и выпадению денатурированного белка.

В три пробирки налейте по 10 капель раствора белка и добавьте равные объемы органических растворителей: в первую – этилового спирта, во вторую — ацетона, в третью — хлороформа. Наблюдайте за выпадением осадка белка.

При оформлении отчета укажите по каждой реакции осаждения особенности действия денатурирующих веществ, в выводах отметьте причину денатурации белка.

Кислотный гидролиз крахмала и целлюлозы

Опыт 5.5. Кислотный гидролиз крахмала.

В коническую колбу емкостью 50 мл наливают 20-25 мл 1%-ного крахмального клейстера и 3-5 мл 10%-ного раствора серной кислоты. В 7-8 пробирок наливают по 1 мл очень разбавленного раствора иода в иодиде калия (светло-желтого цвета), пробирки ставят в штатив. В первую пробирку вносят 1-3 капли подготовленного для опыта раствора крахмала. Отмечают образовавшуюся окраску. Затем колбу нагревают на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки. Через 30 с после начала кипения отбирают пипеткой вторую пробу раствора, которую вносят во вторую пробирку с раствором иода, после встряхивания отмечают цвет раствора. В дальнейшем отбирают пробы раствора через каждые 30 с и вносят их в последующие пробирки с раствором иода. Отмечают постепенное изменение окраски растворов при реакции с иодом. Занесите в таблицу изменение окраски в пробирках.

Таблица 13

№ про- бирки	Время после начала опыта для внесения раствора иода в иодиде калия							
	30 с	60 с	90 с	120 с	150 с	180 с	210 с	240 с
	1	2	3	4	5	6	7	8
Окраска в								

пробир- ках, после внесения J ₂ в КJ.								
---	--	--	--	--	--	--	--	--

После того как реакционная смесь перестанет давать окраску с иодом, смесь кипятят еще 2-3 минуты, после чего ее охлаждают и нейтрализуют 10%-ным раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям до щелочной реакции среды (появления розовой окраски на фенолфталеиновой индикаторной бумаге).

Часть щелочного раствора переливают в пробирку, смешивают с равным объемом реактива Фелинга и нагревают верхнюю часть жидкости до начинающегося кипения.

Выпадает ли красный осадок оксида меди (I)? Напишите уравнение реакции гидролиза крахмала, укажите промежуточные и конечный продукты. Объясните, почему в процессе гидролиза изменяется окраска гидролизата с иодом.

Опыт 5.6. Свойства целлюлозы.

А. Растворение целлюлозы в медно-аммиачном растворе (реактиве Швейцера).

В пробирку наливают 5 мл медно-аммиачного раствора (реактива Швейцера), опускают в него очень маленький кусочек гигроскопической ваты (целлюлозы) и тщательно перемешивают содержимое пробирки стеклянной папочкой до полного растворения ваты. Получается вязкая прозрачная жидкость яркосинего цвета. Получившийся раствор выливают тонкой струей в стакан, содержащий около 100 мл теплой воды, подкисленной 2-5 мл концентрированной серной кислоты. Целлюлоза выделяется из раствора в виде хлопьев. Способностью целлюлозы растворяться в реактиве Швейцера пользуются при производстве медно-аммиачного искусственного шелка.

Б. Получение растительного пергамента (амилоида).

В три фарфоровые чашки наливают: в первую 80%-ный раствор серной кислоты, во вторую – дистиллированную воду, в третью – 5%-ный раствор аммиака. В раствор серной кислоты

опускают на 8-10 с среднюю часть полоски фильтровальной бумаги (10x3 см), сухие концы бумаги держат в руках. Избыток кислоты быстро сливают в ту же фарфоровую чашку, промывают участок бумаги, обработанный кислотой, в воде, налитой во вторую чашку. Затем нейтрализуют остатки кислоты разбавленным раствором аммиака. Просушивают полученный растительный пергамент между листами фильтровальной бумаги и сравнивают вид и прочность обработанного кислотой участка бумаги с необработанным. Наносят капля разбавленного раствора иода на обработанный кислотой участок бумаги. Какая получается окраска? Объясните опыт.

В. Кислотный гидролиз целлюлозы.

В сухую коническую колбу емкостью 50-100 мл помещают немного очень мелко нарезанных кусочков фильтровальной бумаги (целлюлозы) и смачивают их концентрированной серной кислотой. Тщательно перемешивают содержимое колбы стеклянной палочкой до полного разрушения бумаги и образования бесцветного вязкого раствора. После этого к нему добавляют небольшими порциями при перемешивании 15-20 мл воды (*осторожно!*), колбу соединяют с воздушным обратным холодильником и кипятят реакционную смесь 20-30 мин, периодически перемешивая. После окончания гидролиза отливают 2-3 мл жидкости, нейтрализуют ее сухим карбонатом натрия, добавляя его небольшими порциями (жидкость вспенивается), и обнаруживают присутствие восстанавливающих сахаров реакцией с реактивом Фелинга.

Напишите уравнение реакции гидролиза целлюлозы и взаимодействие гидролизата с реактивом Фелинга. Объясните опыт.

Г. Реакция целлюлозы со щелочью.

В небольшой стакан наливают 40%-ный раствор гидроксида натрия и опускают в него полоску фильтровальной бумаги. Вторую полоску такого же размера опускают в стакан с водой (контрольный образец). Через 5-7 мин полоски бумаги вынимают. Образец, который был в воде, отжимают в фильтровальной бумаге. Второй образец – из стакана с раствором гидро-

ксида натрия – промывают водой мытую полоску, отжимают в фильтровальной бумаге. Когда обе бумажные полоски высохнут, сравнивают их длину и плотность.

При обработке целлюлозы концентрированными растворами щелочей образуется «щелочная целлюлоза» (алкалицеллюлоза). В растворе щелочи целлюлоза сильно набухает ее волокна становятся толще и короче. Обработанная щелочью полоска бумаги (или ткани) делается более плотной и короткой по сравнению с контрольной. В текстильной промышленности обработку щелочью хлопчатобумажных тканей и ниток проводят с целью их облагораживания (мерсеризация).

Д. Получение и свойства нитратов целлюлозы. (Тяга!)

В небольшую колбу наливают 4 мл концентрированной азотной кислоты и осторожно при перемешивании добавляют 8 мл концентрированной серной кислоты. Разогревшуюся смесь несколько охлаждают и погружают в нее с помощью стеклянной палочки небольшой комочек гигроскопической ваты. Реакционную смесь периодически перемешивают палочкой и нагревают на водяной бане (температура воды 60-70⁰ С) в течение 5 минут. Затем вату вынимают и тщательно промывают водой сначала в стакане, а потом в струе воды под водопроводным краном. Избыток воды отжимают в фильтровальной бумаге, вату разрыхляют и высушивают в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане. В условиях опыта получается преимущественно динитрат целлюлозы – коллоксилин.

Напишите схему образования динитрата целлюлозы (формулу фрагмента молекулы целлюлозы напишите по Хеуорсу). Почему часто употребляемое название «нитроцеллюлоза» неверно?

Высушенный волокнистый нитрат целлюлозы (светло-желтого цвета) делят на три части. Одну часть кладут на асбестовую сетку и поджигают. Рядом поджигают кусок гигроскопической ваты (целлюлозы). Отмечают разницу в характере горения этих двух образцов.

Вторую часть коллоксилиновой ваты помещают на дно сухой пробирки и нагревают ее в пламени горелки. Коллоксилин при нагревании разлагается со взрывом и вылетает из про-

бирки (*Осторожно! Отверстие пробирки должно быть повернуто к стене*).

Третью часть коллоксилина растворяют при помешивании палочкой в смеси этилового спирта и диэтилового эфира (1:3). Образуется вязкий раствор – коллодий. Часть коллодия выливают на предметное стекло; после испарения растворителя остается твердая пленка. Ее вносят тигельными щипцами в пламя горелки. Пленка коллодия сгорает медленнее, чем коллоксилиновая вата.

Лабораторная работа № 6

Опыт 6.1. Кинетика набухания полимеров.

Порядок выполнения работы. Берут по три образца каждого из трех полимеров, указанных преподавателем, помешают во взвешенные бюксы и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0.001г. В 9 бюксов для набухания заливают по 15мл растворителя (по указанию преподавателя) и помещают в эти бюксы взвешенные полимеры. Номера бюксов для взвешивания и набухания должны совпадать. Помещают образцы полимеров в бюксы для набухания после взвешивания всех образцов.

Марка каучука	Жидкость для набухания	Жидкость для промывания
НК	этилацетат, бензол, CHCl_3 , CCl_4	без промывки
СКН-3	этилацетат, толуол	бензин
СКД	ксилол, ацетон, бензол, CCl_4	спирт
СКН	бутилацетат, CCl_4	бензин

Время погружения образцов в жидкость фиксируют, считая его началом испытаний, взвешивание образцов производят через 15 минут в начале и через 30 минут в конце.

Перед взвешиванием образцы извлекают из бюкса для набухания, промокают фильтровальной бумагой и взвешивают с точностью до 0,001 г. После достижения постоянной массы образцы (в случае ограниченного набухания) при 4 последовательных взвешиваниях испытания прекращают.

Определяют степень набухания по формуле: $Q_m = \frac{m - m_0}{m_0} 100\%$,

где m и m_0 - средняя масса образцов до и после взвешивания в г.
Задание.

1. Свести в таблицу результаты испытаний каждого полимера

Таблица 14

№	время от начала набухания t , мин	масса образца до набухания m_0 , г	масса образца после набухания				Степень набухания Q_M , %	Const набухания K .
			m_1	m_2	m_3	m_{cp}		

2. Построить график зависимости степени набухания от времени $Q_M=f(t)$.

3. Оценить способность полимера к набуханию по \max степени набухания.

4. Описать кинетику набухания полимера, используя уравнение.

$$K = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{Q_M}{Q_M - Q} \right), \text{ где } Q_M, Q - \text{максимальная или равновесная}$$

степень набухания и степень набухания полимера соответствующая времени t , K – константа скорости набухания.

Вопросы к защите лабораторной работы:

1. Механизм набухания.
2. Ограниченное и неограниченное набухание.
3. Степень набухания и скорость набухания
4. Зависимость степени и скорости набухания от строения полимера, его надмолекулярной структуры.
5. Положительная и отрицательная роль в процессах переработки и эксплуатации полимеров.
6. Методика выполнения работы и выводы.

Опыт 6.2. Определение молекулярной массы вискозиметрическим методом.

Зависимость молекулярной массы от вязкости выражается эмпирической формулой Марка-Хаунвика-Куна: $\eta = KM^a$, где K и a - эмпирические константы, η - характеристическая вязкость.

Порядок выполнения работы

Для определения молекулярной массы готовят растворы с концентрацией полимера 0,2-1%. Концентрацию раствора С обычно выражают в граммах на 100мл растворителя. Растворение полимера проводят в откалиброванных пикнометрах объемом до 25мл при комнатной температуре.

Определение удельной вязкости производится с помощью капиллярного вискозиметра

Сначала определяют время истечения растворителя, затем время истечения раствора полимера. Вискозиметр устанавливается в термостат в широкую часть его заливают пипеткой 5-10 мл растворителя или раствора и термостатируют.

Характеристическую вязкость раствора полимера можно определить и графически на основании данных по удельной вязкости нескольких (не менее трех) растворов различной концентрации. Для растворителя и каждого раствора полимера определите среднее значение времени истечения пяти произведенных измерений. Измерение времени истечения необходимо проводить с раствора имеющей наименьшую концентрацию. Результаты измерений занесите в таблицу.

Таблица 15

Экспериментальные данные.

Номер опыта	Концентрация раствора С, %	t, с	η/η_0	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$

На основании полученных данных рассчитывают удельная вязкость:

$$\eta_{уд} = \frac{\tau_{раствора} - \tau_{растворителя}}{\tau_{раствора}}$$

относительную вязкость - $\eta/\eta_0 = t_1/t_0$;

приведенную вязкость $\eta_{пр} = \eta_{уд}$

Строится графическая зависимость η от С. Экстраполируя полученную прямую к нулевой концентрации, отсекают на оси ординат отрезок, равный значению характеристической вязкости. Далее по вышеприведенному уравнению рассчитывают средневязкостную молекулярную массу полимера.

Значения констант К и α для уравнения Марка – Хаунвинка – Куна взять в таблице.

Таблица 16

Значения констант K и α в уравнении $\eta = KM^\alpha$

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ C$	$K \cdot 10^4$	α	$M \cdot 10^3$
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72	1,2-540
		25	2,70	0,66	1,0-2000 3,0-
	Толуол	25	1,70	0,69	1700
Полиэтилен	Декалин	70	6,80	0,68	До 200 25,0- 640 11,2-180
		135	4,60	0,73	
		105	1,76	0,83	
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77	20,0-400
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,00	30,0-125
		25	0,11	1,00	16,6-138
Полиметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78	70,0-1600
	Толуол	30	3,11	0,58	51,5-473
	Хлороформ	30	3,22	0,68	51,5-473
	Этилацетат	30	3,68	0,62	38,1-455
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,47	0,77	70,0-6300
	Хлороформ	20	0,60	0,79	20,0-8000
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,72	0,75	50,0-300
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,16	0,81	300-2600
Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80	10,0-5000
Полиакрилонитрил	Диметилформаид	25	3,92	0,75	28,0-1000
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75	45,0-420
	Бензол	30	5,63	0,62	26,0-860
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,00	0,50	8,5-1700
Полиформальдегид	Диметилформаид	150	4,40	0,66	89,0-285
Полиэтиленоксид	Вода	30	1,25	0,78	100-1000
Поликапроамид	Крезол	25	32,00	0,62	0,5-5,0
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,19	1,03	11-130
Поливиниловый спирт	Хлороформ	20	1,58	0,74	68-680
	Вода	50	5,9	0,67	68-680

Лабораторная работа № 7 «Определение изоэлектрической точки раствора желатина по зависимости оптической плотности раствора от pH среды».

В пронумерованные колбы (1-9) внесите пипеткой по 10 см³ отфильтрованного раствора желатина и добавьте растворы

хлороводородной кислоты, щелочи и воды в следующих объемах (объем, см³):

номер колбы	0,05 М р-ра HCl	раствора KOH	воды
1	10	-	-
2	4	-	6
3	1	-	9
4	0,5	-	9,5
5	-	-	10
6	-	-	9
7	-	3	7
8	-	6	4
9	-	10	-

Измерьте рН всех приготовленных растворов, затем определите оптическую плотность D растворов с помощью прибора КФК со светофильтром №2 ($\lambda=364$ нм). Результаты измерений занесите в таблицу 17.

Таблица 17

Номер колбы	рН раствора	Оптическая плотность D

По данным таблицы постройте график зависимости оптической плотности от рН раствора и найдите изоэлектрическую точку желатин.

VII. Глоссарий

Агрегатные состояния полимеров - физические состояния высокомолекулярных соединений, отличающиеся подвижностью элементов структуры и способностью к сохранению собственного объема и формы.

Аморфное состояние полимеров - фазовое состояние полимеров, характеризующееся наличием только ближнего порядка во взаимном расположении элементов структуры. Наблюдается в твердом и жидком агрегатных состояниях.

Анизотропия свойств полимеров - отношение количественных характеристик физических свойств полимерного материала (механических, оптических, акустических, термических, электрических, сорбционных и др.) в различных направлениях.

Анионная (карбанионная) полимеризация - механизм полимеризации, при котором концевой атом углерода растущей полимерной цепи несет частичный или полный отрицательный заряд.

Бинодаль - кривая на диаграмме состояния смеси полимер - полимер или полимер - растворитель, отвечающая составу фаз, находящихся в равновесии при различных температурах. Является границей между стабильным и нестабильным состояниями смесей. Определяет границы равновесных состояний расслоившейся системы.

Биополимеры - природные высокомолекулярные соединения, из которых построены клетки живых организмов и межклеточное вещество, связывающее их между собой (высокомолекулярные углеводы, белки, нуклеиновые кислоты и др.).

Блок-сополимеры - линейные сополимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся блоков различных гомополимеров и (или) статистических сополимеров, различающихся по составу или строению.

Верхняя критическая температура растворения (ВКТР) - температура, выше которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения компонентов смеси (раствора).

Вискозиметрия полимеров - совокупность методов измерения вязкостных свойств полимерных систем.

Влажность полимеров - содержание свободной воды в полимере, выраженное в % к его массе.

Внутримолекулярные превращения - химические реакции, обусловленные внутримолекулярными перегруппировками или взаимодействиями между собой атомов или функциональных

групп одной макромолекулы, изменяющие первичную структуру полимерной цепи, но не приводящие к существенному изменению степени полимеризации исходного полимера.

Водостойкость полимеров - способность полимерных материалов сохранять свои физические и химические свойства при длительном воздействии воды.

Возмущенные размеры цепи - размеры макромолекулы в данном растворителе, определяемые межмолекулярным взаимодействием между макромолекулами и растворителем.

Время релаксации - промежуток времени τ_p , в течение которого параметр $X(t)$, характеризующий отклонение системы в момент t от равновесия, уменьшается по сравнению с его начальным значением в e раз.

Вторичное зародышеобразование - образование новых центров кристаллизации на поверхности растущего кристалла.

Вторичная структура полимеров - последовательность упорядоченных и неупорядоченных участков одной макромолекулы; конформация макромолекулы.

Вынужденная высокоэластичность (квазиэластичность) - свойство твердых полимерных материалов испытывать при приложении внешних напряжений большие обратимые деформации, имеющие тот же механизм, что и высокоэластические деформации. После снятия приложенных напряжений происходит постепенное восстановление первоначальной формы, ускоряющееся при нагревании или набухании.

Высокомолекулярные соединения - химические соединения большой молекулярной массы (от нескольких тысяч до многих миллионов) [см. полимер].

Высокоэластическое состояние полимеров - аморфное состояние полимеров, характеризующееся большими обратимыми деформациями, обусловленными сегментальной подвижностью макромолекул. Движение макромолекул как отдельных кинетических единиц в высокоэластическом состоянии ограничено.

Высокоэластичность (эластичность) - способность полимерного материала восстанавливать свою первоначальную форму через некоторое время после прекращения действия внешних сил.

Вязкотекучее состояние полимеров - аморфное состояние полимеров, характеризующееся интенсивным тепловым движением отдельных звеньев, сегментов, а также перемещением макромолекул как единого целого.

Вязкость полимеров - свойство полимерных систем оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца.

Гауссовы клубки - конформация макромолекул, при которой звенья статистически распределены в объеме, занимаемом полимерной цепью. Их распределение может быть описано законом Гаусса.

Гелеобразование (желатинирование, желатинизация, желирование, студнеобразование, застуднение) - физический или химический процесс перехода жидких гомогенных и (или) микрогетерогенных полимерных систем в твердо-образное состояние геля (студня).

Гели - см. Студни.

Гель-эффект, эффект Тромсдорфа - явление самопроизвольного увеличения скорости свободнорадикальной полимеризации некоторых мономеров при достижении определенной степени конверсии.

Гетерогенное зародышеобразование - зародышеобразование на поверхности инородных частиц - твердых примесей, специальных добавок или подложек имеющих кристаллографическую решетку, аналогичную решетке кристаллизующегося полимера.

Гетерогенная полимеризация - полимеризация, в которой используются гетерогенные катализаторы или инициаторы.

Гетерофазная полимеризация - способ синтеза полимеров в многофазной системе, в которой мономер находится в коллоидно-диспергированном состоянии. Рост цепи полимера может происходить одновременно в различных фазах, а также на границах раздела между ними (суспензионная, эмульсионная полимеризация).

Гетероцепные полимеры - полимеры, основная цепь которых построена из атомов различных элементов.

Гибкость макромолекул - способность полимерных цепей изменять свою конформацию в результате теплового движения

звеньев, а также под влиянием внешних энергетических полей (равновесная, термодинамическая, кинетическая гибкость).

Гидролитическая деструкция - см. гидролиз.

Гидролиз - уменьшение длины гетероцепных макромолекул под влиянием H⁺ - или OH⁻ -ионов с присоединением молекул воды к образовавшимся фрагментам цепей.

Глобулы - шаровидные частицы, образованные свернутыми макромолекулами (одной или несколькими). Характеризуются наличием только ближнего порядка во взаимном расположении осей сегментов. Имеют размеры, близкие к размерам кристаллов.

Гомополиконденсация (и гомополимеризация) - процессы синтеза полимера, в которых участвует только один тип мономера.

Гомополимер - полимер, макромолекулы которого построены из одинаковых звеньев.

Гомофазная полимеризация - цепной процесс синтеза полимеров, при котором реакция осуществляется в одной фазе, а фазовые переходы в процессе синтеза в системе отсутствуют.

Гомоцепные полимеры - полимеры, основная цепь которых построена из одинаковых атомов (например, карбоцепные полимеры).

Графт-сополимер - см. привитой сополимер.

Деполимеризация (частный случай деструкции) - процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от полимерной цепи. Сопровождается преимущественным образованием мономера.

Деструкция полимеров - необратимое изменение молекулярной массы и (или) химического состава элементарного звена макромолекул под влиянием физических, химических или биологических воздействий.

Деформация полимеров - изменение формы или объема полимерного материала под влиянием внешних энергетических полей.

Длина кинетической цепи - количество последовательных элементарных актов переноса активного центра в цепном процессе.

Домен - элемент структуры полимера размером в несколько нанометров, в пределах которого прослеживается ближний порядок во взаимном расположении цепей или их элементов.

Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние - фазовое состояние полимера, промежуточное между кристаллическим и аморфным.

Изомерные полимеры - полимеры, имеющие одинаковый химический состав, но различное строение элементарного звена (например, полиметилакрилат и поливинилацетат).

Ингибирование полимеризации - замедление суммарной скорости полимеризации.

Ингибиторы - вещества, приводящие к замедлению скорости полимеризации.

Индукционный период - время, необходимое для зарождения кинетической цепи.

Иницирование - начальная стадия синтеза полимеров, при которой происходит превращение небольшой доли молекул мономера в активные центры, способные присоединять к себе новые молекулы мономера с образованием растущей макромолекулы.

Интегральная кривая молекулярно-массового распределения (ММР) - зависимость массовой доли фракции полимера данной молекулярной массы от молекулярной массы полимера.

Ионная полимеризация - процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы (анионная, катионная, ионно-координационная полимеризация).

Ионно-координационная полимеризация - каталитический процесс образования макромолекул, в котором стадии разрыва п-связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между ним и катализатором.

Исключенный объем - пространство, в пределах которого данная макромолекула не допускает присутствия других молекул.

Карбоцепные полимеры - полимеры, основная цепь которых состоит только из атомов углерода.

Катионная (карбониевая) полимеризация - механизм реакции полимеризации, протекающей с образованием иона карбония - полярного соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим положительный заряд.

Кинетическая гибкость - см. подвижность макромолекул.

Кинетическая цепь - последовательность элементарных реакций в цепных процессах.

Коллигативные свойства растворов - свойства, которые определяются только числом молекул, находящихся в системе.

Конфигурация макромолекул - определенное пространственное расположение атомов и атомных групп в цепи. Оно не может быть изменено путем вращения (поворота) отдельных частей звена (мера) или макромолекулы без разрыва химических связей.

Конфигурационное звено - составное звено полимерной цепи, содержащее один или более центров известной и вполне определенной стереоизомерии.

Конформация макромолекул - форма полимерной цепи, обусловленная возможностью вращения звеньев вокруг валентных связей в результате теплового движения, не сопровождающегося разрушением химических связей между атомами и атомными группами.

Кристаллизация - процесс перехода полимера из аморфного в кристаллическое состояние. Кристаллизация является фазовым переходом, сопровождающимся скачкообразным изменением термодинамических параметров: внутренней энергии и удельного объема. При этом переходе происходит поглощение или выделение тепла (теплота кристаллизации).

Кристаллиты - наименьшие упорядоченные области в массе кристаллизующегося полимера, обладающие протяженностью в несколько сот ангстрем. Их можно рассматривать как единичные дефектные кристаллы.

Кристаллическое состояние полимеров - фазовое состояние полимеров, характеризующееся наличием как ближнего, так и дальнего ориентационного и координационного порядка во взаимном расположении элементов структуры. Наблюдается в твердом агрегатном состоянии.

Ламель - кристаллическая форма полимера, характеризующаяся складчатой конформацией макромолекул. Возникновение таких упорядоченных структур, сложенных наподобие ленты, обусловлено возникновением избыточной поверхностной энергии на поверхностях раздела фаз в процессе кристаллизации полимеров из растворов или расплавов.

Лестничные полимеры - полимеры, макромолекулы которых попарно сшиты регулярными химическими связями.

Линейные полимеры - полимеры, в макромолекулах которых атомы или атомные группы располагаются в виде цепи атомов или вытянутых в цепной последовательности циклов.

Макроионы - макромолекулы, содержащие функциональные группы с избытком или недостатком электронов.

Макромолекула - молекула высокомолекулярного соединения.

Макрорадикалы - макромолекулы, обладающие неспаренным электроном на внешней (валентной) орбитали одного из атомов.

Межмолекулярные реакции - реакции взаимодействия функциональных групп различных макромолекул друг с другом.

Межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела фаз) - реакция синтеза полимеров, протекающая на границе раздела двух несмешивающихся, но взаимодействующих жидкостей или жидкости и газа.

Механическая деструкция (механодеструкция) - снижение молекулярной массы полимеров при механических воздействиях, приводящих к разрывам основной цепи макромолекул и сопровождающееся образованием свободных радикалов.

Механические свойства полимеров - комплекс свойств, определяющих поведение полимеров при действии на них внешних сил (см. реология полимеров).

Механическое стеклование (стеклование в силовых полях) - переход полимеров из высокоэластического в твердое стеклообразное состояние под воздействием энергетических полей, приводящих к резкому уменьшению сегментальной подвижности полимерных цепей.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) - соотношение количества макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера.

Молекулярный статистический клубок - беспорядочно свернутая макромолекула.

Монокристалл - кристалл, все части которого относятся к одной и той же микроскопической кристаллографической решетке.

Надмолекулярная структура полимеров - особенности взаимной упаковки макромолекул и их ассоциатов в полимерном материале.

Неорганические полимеры - полимеры, макромолекулы которых имеют главные цепи из неуглеродных атомов и не содержат органических боковых радикалов ("обрамляющих" групп).

Нижняя критическая температура растворения (НКТР) - температура, ниже которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения компонентов смеси (раствора).

Обрыв кинетической цепи - стадия цепного процесса, приводящая к исчезновению активного центра на частице.

Обрыв цепи диспропорционированием - вариант прекращения роста кинетической цепи, при котором происходит передача протона от одного радикала к другому с дезактивацией продуктов реакции (вариант "смерти" растущих макромолекул).

Обрыв цепи рекомбинацией - вариант превращения роста кинетической цепи, при котором происходит взаимодействие двух одинаковых или различных свободных радикалов (вариант "смерти" растущих макромолекул).

Олигомеры - низшие члены полимергомологического ряда, имеющие тот же химический состав, что и полимеры, но отличающиеся меньшей молекулярной массой и физическими свойствами, позволяющими разделять их на индивидуальные соединения.

Ориентированное состояние полимеров - специфическое состояние материала из линейных полимеров, характеризующееся тем, что составляющие эти материалы макромолекулы имеют преимущественное расположение осей вдоль некоторых направлений - осей ориентации - во всем объеме материала (см. анизотропия свойств полимеров).

Первичная структура макромолекул - порядок и способ чередования элементарных звеньев в полимерной цепи.

Передача кинетической цепи - элементарный акт процесса полимеризации, приводящий к переносу активного центра от макрорадикала на другую частицу (так называемый передатчик цепи). Приводит к прекращению роста материальной цепи полимера (вариант "смерти" растущих макромолекул).

Персистентная длина - средняя длина проекции бесконечно длинной цепи на направление первого звена макромолекулы.

Пластичность - способность твердых полимерных материалов развивать необратимые (истинно остаточные) деформации при приложении внешнего поля механических сил.

Подвижность макромолекул (кинетическая гибкость) - способность полимерных цепей изменять свою конформацию под влиянием внешних энергетических полей. Размер сегмента макромолекулы зависит от скорости приложения внешних воздействий (гидродинамических, механических, электромагнитных).

Полидисперсность - см. молекулярно-массовое распределение.

Поликонденсация - реакция соединения молекул в полимерную цепь, представляющая собой совокупность последовательных бимолекулярных реакций.

Поликонденсация на границе раздела фаз - см. межфазная поликонденсация.

Поликонденсация в расплаве - способ проведения синтеза полимеров методом поликонденсации в отсутствие растворителя или разбавителя. Образующийся в этом процессе полимер находится в расплавленном состоянии.

Поликонденсация в растворе - способ проведения синтеза полимеров методом поликонденсации, при котором и мономеры, и полимер находятся в одной жидкой фазе в растворенном состоянии.

Полимер - высокомолекулярное соединение, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых или различных группировок (звеньев), соединенных внутри- и межмолекулярными (реже) ковалентными связями, число которых достаточно для проявления комплекса физико-механических свойств и при удалении и добавлении одного или нескольких

звеньев комплекс этих физико-механических свойств не изменяется.

Полимер атактический - полимер, в макромолекулах которого беспорядочно (статистически) чередуются асимметрические атомы углерода D- и L-конфигурации.

Полимер изотактический - высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого имеют цепное строение, описываемое одной последовательностью одинаковых конфигурационных основных звеньев.

Полимер синдиотактический - высокомолекулярное соединение, строение макромолекулы которого может быть описано чередующейся последовательностью конфигурационных основных звеньев, являющихся энантиомерными по отношению друг к другу (повторяющиеся звенья имеют конфигурации, противоположные конфигурациям соседних с ними звеньев).

Полимераналогичные превращения - химические реакции боковых групп или атомов основной цепи с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей между звеньями макромолекулы и не приводящие к изменению строения ее скелета. Принимается, что степень полимеризации при этом остается постоянной.

Полимергомологи - макромолекулы, состоящие из одинаковых звеньев, но имеющие разную длину.

Полимеризация - реакция соединения молекул мономера между собой, протекающая по цепному механизму, посредством реакции присоединения.

Полимеризация газофазная - способ синтеза полимеров, при котором реакция полимеризации начинается в результате инициирования мономеров, находящихся в газообразном состоянии.

Полимеризация в массе (в блоке) - способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в неразбавленном виде.

Полимеризация в растворе ("лаковая" полимеризация) - процесс образования полимера с использованием в качестве реакционной среды вещества, являющегося растворителем как для мономера, так и для образующегося полимера.

Полимеризация суспензионная (микроблочная, бисерная, жемчужная, гранульная) - способ гетерофазного синтеза полимеров,

осуществляемого в каплях мономера, диспергированного в жидкой среде.

Полимеризация эмульсионная - способ гетерофазного синтеза полимеров, осуществляемый в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, одна из которых содержит мономер.

Полимеризация стереоспецифическая - реакция получения тактического полимера.

Полиэлектролиты - полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации.

Приведенная вязкость - отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации.

Привитой сополимер (графт-сополимер) - разветвленный сополимер, у которого основная цепь состоит из звеньев одного мономера, а к ней присоединена одна или больше боковых цепей, построенных из звеньев другого мономера.

Прочность полимера - свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений.

Равновесная гибкость макромолекул - способность к конформационным переходам цепи, окруженной другими молекулами (соседние макромолекулы, молекулы растворителя и т. п.).

Разветвленные полимеры - полимеры, в основной цепи которых имеются статистически или регулярно расположенные ответвления. Химическая природа основной цепи и ветвлений идентична.

Расплавы полимеров - жидкое агрегатное состояние несшитых полимеров, способных к вязкому течению при деформации.

Растворы концентрированные - растворы, в которых $C > [\eta]^{-1}$ и макромолекулы растворенного полимера взаимодействуют друг с другом.

Растворы разбавленные - растворы, в которых макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, превышающих их собственные геометрические размеры, и их взаимодействием можно пренебречь: $C < [\eta]^{-1}$.

Реактопласты - полимеры различной химической природы, которые в процессе нагревания необратимо переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Реакционная способность мономеров - способность мономеров вступать в реакции, приводящие к образованию макромолекул.

Реакция сшивания - реакция, в результате которой образуется сетка макромолекул, соединенных межцепными ковалентными мостиками. Придает полимерным материалам нерастворимость, неплавкость, увеличение упругости, прочности. Частные случаи: вулканизация, отверждение, радиационное сшивание.

Регулярно-чередующийся сополимер - полимер, содержащий звенья различных мономеров в эквивалентных количествах и с правильным чередованием их вдоль цепи.

Рекомбинационное присоединение - полимераналогичные превращения, протекающие в результате взаимодействия макрорадикалов с низкомолекулярными свободными радикалами.

Релаксация - процесс, связанный с переходом системы из нестабильного состояния в стабильное (временной процесс).

Реология полимеров - наука, изучающая деформационные свойства полимерных материалов.

Рост (продолжение) кинетической цепи - элементарные стадии цепной реакции, протекающие с сохранением свободной валентности или другого активного центра. При полимеризации на этой стадии происходит присоединение мономера к растущему концу полимерной цепи, приводящее к удлинению макрорадикала с сохранением его свойств.

Свободный объем - флуктуационные неплотности упаковки макромолекул, обуславливающие возможность их теплового сегментального движения.

Сегмент макромолекулы - статистический элемент гипотетической цепи, адекватно моделирующий способность реальной макромолекулы к конформационным переходам в результате теплового движения (статистический сегмент) или под влиянием внешних энергетических полей (кинетический сегмент).

Сетчатые полимеры - см. сшитые полимеры.

Скелетная гибкость макромолекул - способность к конформационным переходам изолированной цепи. В изотермических

условиях зависит только от химического строения макромолекулы. Определяется высотой потенциального барьера, препятствующего свободному вращению звеньев.

Сольватация - взаимодействие разнородных молекул в растворе.

Сополиконденсация (совместная поликонденсация) - реакция синтеза сополимера, в которой участвуют три или более различных мономеров.

Сополимеризация - реакция синтеза полимеров, при которой одновременно полимеризуются два или более различных мономеров.

Сополимер - полимер, макромолекулы которого содержат звенья различной химической природы.

Сополимер статистический - сополимер, в котором вероятность нахождения данного мономерного звена в заданном месте полимерной цепи не зависит от природы соседних с этим местом звеньев.

Спирополимеры - полициклические высокомолекулярные соединения, циклы в которых соединены через один общий атом.

Стеклование полимера - агрегатный переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние, связанный с уменьшением кинетической активности (подвижности) его звеньев, сегментов.

Степень кристалличности - величина, показывающая долю полимера (по массе или объему), которая является кристаллической, т. е. имеет и ближний, и дальний порядок (как координационный, так и ориентационный).

Степень набухания - количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера.

Степень полимеризации - число мономерных единиц в одной среднестатистической макромолекуле.

Степень сшивания (плотность сшивания) - доля общего количества звеньев полимера, которые вовлекаются в образование сетчатого полимера.

Структура полимера - все уровни взаимного расположения в пространстве элементов полимерного материала: звеньев и сегментов макромолекул (первичная структура - молекулярный уровень), ассоциатов макромолекул (надмолекулярный уро-

вень); геометрические формы и расположение надмолекулярных структур (морфология).

Структурная вязкость - степень различия эффективной вязкости расплавов или концентрированных растворов полимеров при малых и больших напряжениях сдвига.

Студнеобразование - см. гелеобразование.

Студни (гели) - поликомпонентные системы, состоящие из высокомолекулярного вещества и низкомолекулярной жидкости с преобладающим содержанием последней и проявляющие способность к высокой обратимой деформации при практическом отсутствии текучести.

Ступенчатая полимеризация - реакция образования полимера путем последовательного присоединения молекул сначала к себе подобной, а затем и к растущей молекуле с миграцией атома или группы атомов.

Сферолиты - надмолекулярные трехмерные поликристаллические образования, обладающие сферической симметрией относительно центра. Построены из микрофибрилл, расходящихся радиально от центра.

Сшитые (трехмерные, сетчатые, пространственные) полимеры - полимеры, цепи которых соединены между собой статистически расположенными химическими связями с образованием единой пространственной структуры (полимерной сетки).

Твердофазная поликонденсация - поликонденсация двух- и полифункциональных веществ, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии.

Твердофазная полимеризация - полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом (или в стеклообразном) состоянии.

Теломеризация - цепная реакция неопределенного соединения (мономера, или "таксогена") с каким-либо веществом ("телогеном"), в результате которой образуется разделяющаяся смесь гомологических низкомолекулярных соединений (теломеров).

Температура кристаллизации полимера - температура, при которой происходит возникновение дальнего порядка во взаимном расположении сегментов макромолекул.

Температура осаждения - температура, при которой становится возможным визуальное определение мутности растворов полимеров.

Температура плавления - температура, при которой происходит плавление кристаллической фазы полимера.

Температура размягчения полимеров - температура, при которой в процессе нагревания резко возрастает деформируемость образца под влиянием заданной нагрузки.

Температура стеклования - температура, выше которой начинает "размораживаться" сегментальная подвижность в аморфном полимере. Вязкость полимера в стеклообразном состоянии достигает 10^{12} Па • с.

Температура текучести полимера - температура, при которой полимер при нагревании переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее.

Тэта-температура (температура Флори, θ -температура) - температура, при которой взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует. Клубки макромолекул имеют невозмущенные размеры. Ниже этой температуры полимер теряет способность растворяться.

Температура хрупкости - температура, при которой полимер разрушается в момент достижения предела вынужденной эластичности.

Термодинамическая гибкость - способность макромолекулы к конформационным переходам в термодинамически равновесном состоянии под влиянием бесконечно медленных тепловых воздействий.

Термопласты - полимеры различной химической природы, способные к многократному повторению цикла нагрев - охлаждение без изменения комплекса физических свойств.

Тиксотропия - кинетика обратимого изменения реологических свойств полимеров в вязкотекучем состоянии, происходящего под влиянием приложенного внешнего силового поля.

Трехмерные полимеры - см. сшитые полимеры.

Удельная вязкость раствора - приращение вязкости (обусловленное добавлением к растворителю полимера), отнесенное к вязкости чистого растворителя.

Удельный парциальный объем растворенного полимера v - отношение объема V_k к массе m полимера в растворе: V/m ; $v = 1/C_0 - (1/v\rho)[1/(1 - C_m)]$, где C_0 - объемная концентрация (г/см³, кг/м³); C_m - массовая концентрация (г/г, кг/кг); ρ - плотность растворителя (г/см³, кг/м³).

Упругая деформация - способность материала полностью восстанавливать исходную форму после снятия нагрузки; во многих случаях описывается законом Гука.

Упругость - способность полимерного материала мгновенно восстанавливать форму после прекращения действия внешних сил. Характеризуется модулем упругости (начальным модулем).

Фаза - физически однородная часть системы, характеризующаяся определенным термодинамическим потенциалом.

Фазовые превращения полимеров (фазовые переходы) - переходы полимера из одного фазового состояния в другое, происходящие при изменении температуры, давления или другого внешнего термодинамического фактора и сопровождающиеся изменением взаимного расположения элементов структур и скачкообразным изменением термодинамических и структурных характеристик полимерной системы.

Фибрилла - нитевидное надмолекулярное образование с чередующимися кристаллическими и аморфными областями, с поперечным сечением примерно таким же, как поперечное сечение кристаллитов.

Физические состояния полимеров - состояния полимеров, различающиеся взаимным расположением элементов структуры (см. фазовые превращения полимеров) и их подвижностью (см. агрегатные состояния полимеров).

Фракционирование полимеров - разделение полимеров на части (фракции), более или менее однородные по молекулярной массе, степени стереорегулярности (для гомополимеров) или по составу (для сополимеров).

Хрупкость - способность стеклообразных полимеров разрушаться при малых деформациях - меньших, чем деформация, соответствующая пределу вынужденной эластичности.

Цепная реакция - механизм синтеза полимеров, при котором превращение мономеров в полимер осуществляется путем последовательного чередования нескольких реакций активных центров с их сохранением в течение всего процесса синтеза.

Элементарное звено макромолекулы (мономерное звено, повторяющееся звено) - наименьшая часть полимерной цепи, которая при многократном повторении образует макромолекулу.

Элементоорганические полимеры - полимеры с неорганическими главными цепями молекул, содержащие в боковой цепи органические радикалы (полисилоксаны, полиалюмоксаны, полититаноксаны).

Эффективная вязкость - коэффициент вязкости аномально вязкой жидкости, определенный при данных напряжении сдвига (или градиенте скорости сдвига) и температуре.

Эффективность инициирования - доля образующихся в результате тех или иных реакций радикалов, которые принимают участие в инициировании реакции полимеризации.

VIII. Рекомендуемая литература

Основная литература

1. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения/Ю.Д. Семчиков.- 2-е изд., стер. - М.: Издательский центр «Академия», 2005.- 368 с.

Дополнительная литература

1. Тугов, И.И., Кострыкина, Г.И. Химия и физика полимеров/И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. - Учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, 1989.- 432 с.
2. Шур, А.М. ВМС/А.М. Шур. - 3^е изд., перераб и доп. - М.: Высшая школа, 1981. – 656с.
3. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров/ под ред. Дж Оудиана. - М.: Мир, 1974. – 615с.
4. Кулезнев, В.Н., Шершнев, В.А. Химия и физика полимеров/В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. - М.: Высшая школа, 1988. – 311с.
5. Стрепихеев, А.А., Деревицкая, В.А. Основы химии ВМС/ А.А. Стрепихеев, В.М. Деревицкая. - М.: Химия, 1976.- 436с.
6. Максанова, Л.А. Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе, применение в пищевой промышленности/ Л.А. Максанова. -М.: Изд-во «Колос», 2005 г. - 212 с

**Методические указания
по самостоятельной работе студентов
План самостоятельной работы**

Таблица 18

Темы семинаров	Кол-во часов	Формы отчетности	Сроки
<i>7 семестр</i>			
Семинар 1. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях.	10 (4)	1. Написание реферата. 2. Подготовка к лабораторной работе №1.	Непосредственно до начала изучения семинара № 1. До начала изучения семинара № 1.
Семинар 2. Синтез полимеров.	4 (1)	1. Написание реферата	До начала изучения семинара № 2.
Семинар 3. Полимеризация.	4 (1)	1. Выполнение индивидуальной домашней работы №1. 2. Написание реферата. 3. Подготовка к лабораторной работе №2.	1 – 2 недели До начала изучения семинара № 3. До начала изучения семинара № 3.
Семинар 4. Поликонденсация.	4 (1)	1. Написание реферата	До начала изучения семинара № 4.
Семинар 5. Лабораторная работа № 3.	2 (1)	1. Подготовка к лабораторной работе №3.	До начала изучения семинара № 5.
Семинар 6. Химические превращения полимеров.	2 (1)	1. Написание реферата. 2. Подготовка к лабораторной работе №4.	До начала изучения семинара № 6. До начала изучения семинара № 6.
Семинар 7. Деструкция полимеров.	2 (1)	1. Выполнение индивидуальной домашней работы № 2. 2. Написание реферата. 3. Подготовка к лабораторной работе №5.	1 неделя До начала изучения семинара № 7. До начала изучения семинара № 7.

Семинар 8. Контрольная работа.	4 (-)	1. Подготовка к контрольной работе.	
<i>8 семестр</i>			
Семинар 9. Структура полимеров на молекулярном уровне.	4 (2)	1. Написание реферата.	До начала изучения семинара № 9.
Семинар 10. Структура полимеров на надмолекулярном уровне.	4 (2)	1. Написание реферата.	До начала изучения семинара № 10.
Семинар 11, 12. Фазовые и агрегатные состояния полимеров.	12 (2)	1. Написание реферата.	До начала изучения семинара № 11.
Семинар 13. Растворы полимеров.	6 (1)	1. Написание реферата.	До начала изучения семинара № 13.
Семинар 14. Методы определения молекулярной массы полимеров.	2 (1)	1. Написание реферата. 2. Выполнение индивидуальной домашней работы № 3.	До начала изучения семинара № 14. 1 -2 недели
Лабораторная работа № 6.	2 (-)	1. Подготовка к лабораторной работе №6.	До начала изучения семинара № 14.
Семинар 15. Механические и электрические свойства полимеров.	4 (2)	1. Написание реферата. 2. Подготовка к лабораторной работе №6.	До начала изучения семинара № 14. До начала изучения семинара № 14.
Контрольная работа.	4 (-)		

* в скобках обозначены часы для бакалавров, занятия проходят в VII семестре, итоговая форма контроля – экзамен.

Для бакалавриата некоторых лабораторно-практических занятий нет см. тематический план лабораторно-практических занятий.

Вопросы для самостоятельного изучения.

Семинар 1. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях.

Основные представители классов ВМС, способы получения применения, свойства: полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полимеры акрилового и метакрилового рядов; полибутадиен, полиизопрен; фенолформальдегидные смолы, полифенилены, поли-*n*-ксилилен, полимеры ацетилена; простые и сложные эфиры, полиацетали, полиамиды, полиимиды, полиуретаны, полиамины, полипептиды; ДНК и РНК, простые политииоэфирсы, полисульфиды, полисульфоны; полисилоксаны, полифосфаты, полифосфозены.

Экологические аспекты применения полимерных материалов, безотходных полимерных технологий и утилизации полимерных материалов.

Семинар 2. Синтез полимеров.

Мономеры исходные продукты для получения ВМС. Промышленное получение этилена, пропилена, бутилена, ароматических углеводородов, фурфурола и т. д. Схемы синтеза полимеров на основе данных полимеров.

Семинар 3. Полимеризация.

Синтез гетероцепных полимеров ионной полимеризацией. Катионная и анионная сополимеризация.

Влияние различных факторов на процесс полимеризации (радикальной, ионной).

Семинар 4. Поликонденсация.

Влияние различных факторов на процесс поликонденсации (соотношение исходных продуктов, τ^0 , глубина превращения). Поликоординация (полихилаты).

Семинар 5. Синтез полимеров реакцией поликонденсации.

Способы отверждения смол (гелеобразование, смолы, отверждения смол, отвердители).

Фенолформальдегидные олигомеры и пластические массы на их основе. Химизм реакции фенола с альдегидами (новолаки, резол, резитол, резит, фенолиз). Технология получения новолаков и резолов.

Свойства amino-формальдегидных полимеров. Химизм реакции анилина с формальдегидом.

Химизм реакции карбамида с формальдегидом. Свойства амидо-формальдегидных полимеров и техника безопасности при их получении.

Семинар 6. Химические превращения полимеров.

Современные тенденции и новые направления в науке о полимерах. Перспективы расширения промышленного производства полимеров.

Семинар 7. Деструкция полимеров.

Механохимические процессы. Утомление полимеров. Понятие «слабых» связей в полимерах.

Семинар 9. Структура полимеров на молекулярном уровне.

Макромолекулы как одномерные кооперативные системы. Энергетические карты для углов внутреннего вращения. Понятие о статистическом сегменте. Кооперативное взаимодействие как фактор стабилизации упорядоченных конформаций.

Семинар 10. Структура полимеров на надмолекулярном уровне.

Факторы, влияющие на $T_{пл}$ и $T_{кр}$ (молекулярная масса, пространственное строение). Пластификаторы и наполнители.

Семинар 11, 12. Фазовые и агрегатные состояния полимеров.

Значение физических состояний аморфного полимера в переработке и эксплуатации. Принцип формирования ориентированных волокон и пленок из расплавов и растворов. Получение высокопрочных волокон и пленок из алотропных жидко-кристаллических систем. Композиционные полимерные и армированные материалы. Наполненные полимеры.

Семинар 13. Растворы полимеров.

Наполненные полимеры. Виды наполнителей. Механизм усиления полимера активным наполнителем. Свойства наполненных полимеров.

*Семинар 14. Методы определения молекулярной массы полимеров. ***

Осмотическое давление растворов полимеров (химические потенциалы). Светорассеяние растворов полимеров. Полидисперсность полимеров и методы ее определения.

Семинар 15. Механические и электрические свойства полимеров.

Кооперативные конформационные превращения ионизирующихся полипептидов в растворах.

Индивидуальные домашние задания

Индивидуальное домашнее задание N 1

Вариант N 1

1. Механизм полимеризации акриламида в присутствии инициатора-перекиси бензола. Как изменится скорость реакции при той же температуре, если инициатором будет перекись бензола + диметиланилин?
2. Расположите следующие мономеры в ряд по увеличению их способности к ЦРП: хлористый винил, хлористый винилиден, этилен, метилметакрилат, стирол, 1,1-дифенилэтилен.
3. Привести примеры изотактического и синдиотактического полимеров, на примере поливинилхлорида.
4. При катионной полимеризации получен полимер с $n=5000$. Как изменится n при уменьшении концентрации катализатора в 2 раза?

Вариант N 2

1. Механизм полимеризации стирола в CCl_4 (инициатор - перекись бензола). Как изменится n полимера, если заменить CCl_4 на толуол (C_s четыреххлористого углерода $90 \cdot 10^{-4}$, а толуола - $0,125 \cdot 10^{-4}$)?
2. Напишите формулы стереорегулярных макромолекул следующих полимеров: поливинилацетат, полиэтилен, полибутадие-ен, полиизобутилен.
3. Какого состава получится сополимер, если $r_1=10$, $r_2=0,5$?
4. При катионной полимеризации вдвое увеличили концентрацию мономера. Как изменилась при этом скорость реакции? Ре-жим стационарный.

Вариант N 3

1. Механизм полимеризации метилметакрилата в жидком аммиаке (катализатор К). Как изменится скорость реакции при замене калия литием; как повлияет на n замена аммиака четырех-хлористым углеводородом.

2. Какого состава получится сополимер, если сополимеризация протекает по механизму ЦРП и $r_1=0$, $r_2=1$?
3. Влияние числа и размеров заместителей на способность мономеров к полимеризации, на примере диеновых углеводородах.
4. Как изменится степень полимеризации при ЦРП, если уменьшить концентрацию инициатора в 2 раза? Режим стационарный.

Вариант N 4

1. Механизм полимеризации винилацетата (эмульсионная среда водная) в присутствии азобисизомасляной кислоты динитрила (порофор N). Как изменится скорость реакции и n , если повысить температуру реакции от 60^0 до 80^0 C ?
2. Напишите формулы стереорегулярных макромолекул следующих полимеров: полистирол, полиизопрен, поливинилиден, хлорид.
3. Какие мономеры склонны к анионной полимеризации? Приведите пример, написав механизм реакции.
4. При катионной полимеризации получен полимер с $M=280000$. Как изменится M при увеличении концентрации катализаторов вдвое?

Вариант N 5

1. Механизм полимеризации пропилена на катализаторе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$. Как зависит стереорегулярность полимера от состава катализатора?
2. В каком случае получится более регулярный сополимер, если при сополимеризации акрилонитрила с акриламидом $r_1=1,21 \pm 0,1$ и $r_2=0,5 \pm 0,1$, а с бутадиеном $r_1=0,04 \pm 0,04$ и $r_2=0,33 \pm 0,08$?
3. Какие виниловые мономеры склонны к катионной полимеризации, приведите примеры и объясните почему?
4. Как изменится степень полимеризации полимера при увеличении концентрации мономера в 2 раза? Режим ЦРП стационарный.

Вариант N 6

1. Механизм полимеризации этилвинилового эфира в присутствии $BF_3 + H_2O$ в циклогексане ($\epsilon=1,9$). Как изменится скорость

реакции и M , если полимеризацию проводить в нитроэтаноле ($\epsilon=28$)?

2. Какого состава получится сополимер при ЦРП, если $r_1=10$, $r_2=6$?

3. Напишите формулы стереорегулярных макромолекул следующих полимеров: поли- α -метилстирол, полиакрилонитрил, политетрафторэтилен, полихлоропрен.

4. Как следует изменить концентрацию мономера при ЦРП, чтобы при уменьшении концентрации инициатора в 4 раза степень полимеризации сохранилась прежней? Режим стационарный.

Вариант N 7

1. Механизм полимеризации акрилонитрила в присутствии персульфата калия. Как следует изменить концентрацию инициатора при окислительно-восстановительном иницировании системой персульфат-тиосульфат, чтобы скорость полимеризации не изменилась?

2. Влияние геометрической формы макромолекул на физико-химические свойства полимера.

3. Почему в условиях ионной полимеризации можно получить регулярные полимеры с узким ММР? Ответ поясните примерами.

4. Какого состава получится сополимер при свободно-радикальной сополимеризации акрилонитрила ($r_1=4$) с винилацетатом ($r_2=0,06$)? Как изменится состав сополимера, если увеличить концентрацию инициатора в 2 раза?

Вариант N 8

1. Механизм полимеризации бутадиена в бензоле (катализатор этилкалиий). Как изменится скорость реакции и регулярность полимера при замене катализатора на этиллитий?

2. Понятие предельной температуры полимеризации.

3. Каков состав сополимера при ЦРП, если $r_1=0,01$ и $r_2=10$?

4. Объясните, почему продукт теломеризации стирола в четыреххлористом углероде содержит значительно больше хлора,

чем при полимеризации в метиленхлориде CH_2Cl_2 . Напишите механизм реакции.

Вариант N 9

1. Механизм окислительно-восстановительной полимеризации стирола в присутствии инициатора - перекись бензола + $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Как изменится скорость реакции при той же температуре, если полимеризацию проводить без $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$?
2. Расположите следующие мономеры в ряд по увеличению их активности в реакциях катионной полимеризации: нитроэтилен, этилен, стирол, акрилонитрил, изобутелен.
3. Почему при ионной полимеризации образуются “живые полимеры”? Приведите конкретные примеры.
4. Напишите формулы стереорегулярных макромолекул следующих полимеров: полиэтилен, полиакриламид, полиизопрен, поли- α -метилстирол.

Вариант N 10

1. Механизм полимеризации винилхлорида в толуоле (инициатор-перекись ацетила). Как изменится n полимера, если толуол ($C_s=0,125 \cdot 10^{-4}$) заменить четыреххлористым углеродом ($C_s=9 \cdot 10^{-3}$)?
2. Напишите формулы стереорегулярных макромолекул следующих полимеров: поливиниловый спирт, полиэтилен, полибутадиен, полиизобутилен.
3. Расположите следующие мономеры в ряд по увеличению их активности в реакциях анионной полимеризации: нитроэтилен, этилен, стирол, акрилонитрил, изобутелен.
4. При катионной полимеризации вдвое увеличили концентрацию мономера. Как изменились при этом скорость реакции и молекулярная масса? Режим стационарный.

Вариант N 11

1. Механизм полимеризации изопрена в жидком аммиаке (катализатор - литий). Как изменится скорость реакции при замене лития калием? Как изменится M полимера при замене аммиака бензолом?

2. Каков состав сополимера, если $r_1=0$, $r_2=1$?
3. Расположите следующие мономеры в ряд по увеличению их активности в реакциях радикальной полимеризации: 1-нитробутадиен-1,3, 2-нитробутадиен-1,3, бутадиен-1,3, изопрен, гексадиен-2,4.
4. Как изменится степень полимеризации при ЦРП, если увеличить концентрацию инициатора в 2 раза? Режим стационарный.

Вариант N 12

1. Механизм полимеризации винилиденхлорида в присутствии перекиси водорода. Как изменится скорость реакции и M при повышении температуры?
2. Напишите формулы стереорегулярных макромолекул следующих полимеров: поливинилиденхлорид, полипропилен, полиэтилен, полибутадиен.
3. Какие мономеры и почему склонны к анионной полимеризации? Ответ поясните написав механизм реакции.
4. При катионной полимеризации получен полимер с $n=3400$. Как изменится n при увеличении концентрации катализатора в 1,5 раза?

Вариант N 13.

1. Механизм полимеризации стирола на катализаторах Натта-Циглера. Как зависит стереорегулярность полимера от состава катализатора?
2. В каком случае получится более регулярный сополимер:
а) $r_1=r_2=0,1$ б) $r_1=10$, $r_2=0,1$?
3. Расположите следующие мономеры в ряд по увеличению их активности в реакциях радикальной полимеризации: α -метилстирол, акрилонитрил, тетрафторэтилен, хлоропрен, изопрен.
4. Как изменится степень полимеризации полимера при уменьшении концентрации мономера в 2 раза? Режим ЦРП стационарный.

Вариант N 14

1. Механизм полимеризации изобутилена в дихлорэтано ($\epsilon=10$), катализатор $AlCl_3$. Как изменится скорость реакции и M , если полимеризацию проводить в циклогексане ($\epsilon=1,9$)?
2. Почему в условиях ионной полимеризации можно получить регулярные полимеры с узким ММР?
3. Какого состава получится сополимер при свободно-радикальной сополимеризации акрилонитрила с винилхлоридом, $r_1=3,3$ и $r_2=0,02$?
4. Способы обрыва цепи при ЦПП, на конкретных примерах.

Вариант N 15

1. Механизм фотополимеризации винилиденхлорида. Влияние температуры на скорость реакции и M полимера.
2. Каков состав сополимера, если $r_1=10$ и $r_2=6$?
3. Оценить эффективность ингибитора, если в отсутствие ингибитора 1 кг мономера заполимеризовался за 12 час, а с добавкой 2 г гидрохинона за 6 месяцев в тех же условиях.
4. Влияние противоиона и полярности среды на скорость катионной полимеризации. Причины образования “живых” полимеров при ионной полимеризации.

Вариант N 16

1. Механизм полимеризации метилакрилата в присутствии метиллития. Как изменится скорость реакции и регулярность полимера, если полимеризацию проводить в присутствии метилкалия ?
2. Влияние гель-эффекта на степень превращения мономера и M полимера.
3. Каков состав сополимера, если $r_1=10$ и $r_2=0,02$?
4. Во сколько раз изменится n полимера при увеличении концентрации стирола с 30 до 80 % в процессе полимеризации в присутствии серной кислоты?

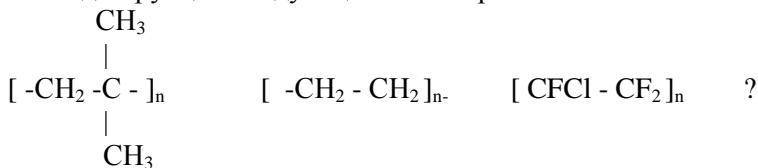
Индивидуальное домашнее задание №2

Вариант №1

1. Напишите уравнение поликонденсации глутаровой кислоты (C_5) и гексаметилендиамина. Определите степень завершенности реакции, если получен полимер с молекулярной массой 14800. Объясните влияние концентрации и соотношения мономеров на M . Способы смещения равновесия в сторону образования полимера.
2. Предложите механизм взаимодействия гексаметилендиизоцианата и глицерина. Какова форма образующихся макромолекул?
3. Предложите график изменения скорости полимеризации капролактама при увеличении концентрации активатора от 0,5 до 1,5 %.
4. Предложите механизм окислительной деструкции натурального каучука и полипропилена.
5. Изомерные превращения. Примеры.

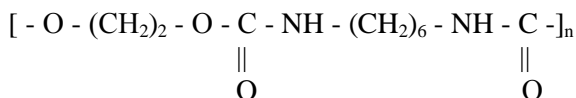
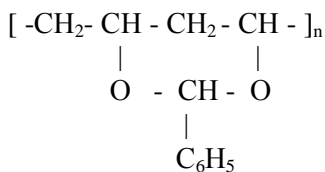
Вариант №2

1. Напишите уравнение поликонденсации аминокислоты (C₁₁) и рассчитайте степень завершенности реакции, если средняя молекулярная масса полимера 28000.
2. Предложите катализатор и механизм полимеризации пропилендиоксида. Графически покажите влияние концентрации активатора на M полимера при полимеризации циклов.
3. Какой вид распада макромолекул будет преобладать при термической деструкции следующих полимеров:



Дайте необходимые пояснения.

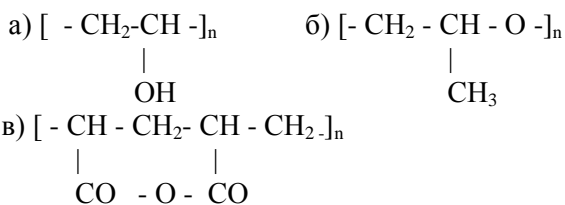
4. Предложите методы получения следующих полимеров:



5. Механохимический способ получения блок- и привитых сополимеров.

Вариант №3

1. Составьте схему поликонденсации азелаиновой кислоты (C₉) и гексаметилендиамина; определите n и M, если степень завершенности реакции 99,16%. Какие химические реакции определяют ММР при синтезе полиамидов?
2. Предложите механизм полимеризации капролактама в присутствии воды. Объясните влияние концентрации активатора на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера.
3. Предложите методы получения следующих полимеров:

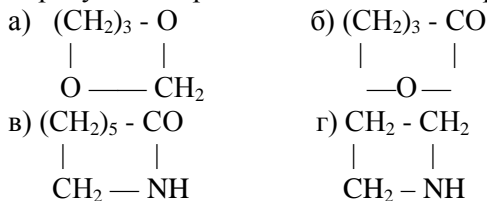


4. Особенности и механизмы реакций фотолиза и радиолита.
5. Предложите схему синтеза полиалломера (регулярного блоксополимера) стирола и акриламида.

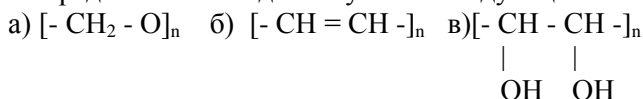
Вариант №4

1. Составьте схему поликонденсации пимелиновой кислоты (C₇) и бутандиола -1,4. Рассчитайте n и M полимера, если степень завершенности реакции 99,5 %.

2. Какие из приведенных циклических соединений легко полимеризуются. Предложите механизмы реакций полимеризации.



3. Предложите методы получения следующих полимеров:



4. Виды структурирования. Примеры.

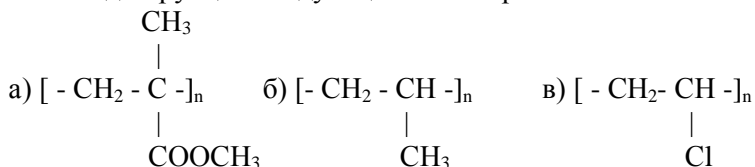
5. Приведите схему высыхания масляных красок.

Вариант №5

1. Составьте схему поликонденсации п-фенилендиамина и себациновой кислоты. (C_{10}). Рассчитайте максимально возможную молекулярную массу полимера, которую можно получить, если избыток себациновой кислоты составил 0,75 мол. %.

2. Предложите графики изменения скорости полимеризации циклов при T_1 и T_2 , где $T_1 > T_2$.

3. Какой вид распада макромолекул будет преобладать при термической деструкции следующих полимеров:



4. Что такое гидролиз? Какие полимеры в наибольшей степени подвержены гидролизу и почему? Приведите примеры.

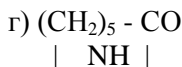
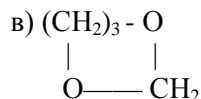
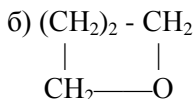
5. Приведите схему отверждения эпоксидных смол.

Вариант №6

1. Составьте схему поликонденсации диэтиленгликоль терефталата и определите предельно допустимое остаточное количество

этиленгликоля (в вес %) для получения полимера с $M = 20000$, если $K = 4,9$.

2. Предложите механизмы и условия реакции полимеризации для тех из указанных циклов, которые способны к полимеризации :



3. Способы получения привитых сополимеров.

4. Что из себя представляет процесс вулканизации? Какие полимеры способны вулканизоваться? Как изменяются свойства полимера в процессе вулканизации? Назовите основные вулканизирующие агенты.

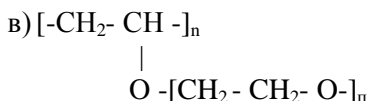
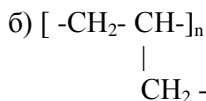
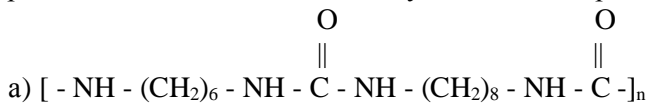
5. Механохимическая деструкция. Зависимость ММР от продолжительности деструкции.

Вариант №7

1. Составьте схему поликонденсации азелаиновой кислоты (C_9) и гексаметилендиамина; определите n и M , если степень завершенности реакции 98,69%. Какие химические реакции определяют ММР при синтезе полиамидов?

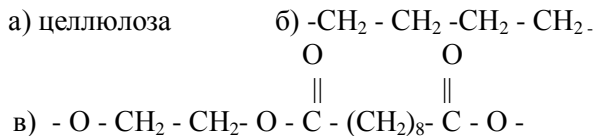
2. Предложите механизм взаимодействия гексаметилендиизоцианата и глицерина. Какова форма образующихся макромолекул?

3. Предложите методы синтеза следующих полимеров:



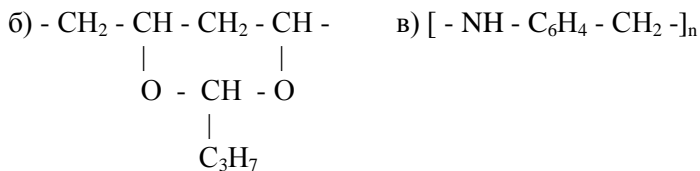
4. Влияние конформационных и надмолекулярных эффектов на химические превращения полимеров.

5. Какой из видов деструкции будет наиболее характерен для следующих полимеров:



Вариант №8

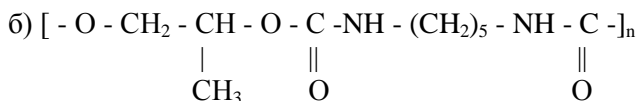
1. Составьте схему поликонденсации п-фенилендиамина и ундекановой кислоты (C_{10}). Рассчитайте максимально возможную молекулярную массу полимера, которую можно получить, если избыток ундекановой кислоты составил 0,8 мол.%. Рассмотрите влияние функциональности мономеров на строение макромолекул получаемого мономера.
2. Сополиконденсация. Зависимость состава полимера от состава исходной смеси мономеров.
3. Основные виды структурирования полимеров. Как изменяются свойства полимера в результате структурирования?
4. Предложите методы синтеза следующих полимеров:
а) $[-\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} -]_n$



5. Получение блок-сополимеров методом цепной полимеризации.

Вариант №9

1. Напишите уравнение поликонденсации адипиновой кислоты (C_6) и гексаметилендиамина. Определите степень завершенности реакции если получен полимер с молекулярной массой 13800. Рассмотрите влияние концентрации и соотношения мономеров на M .
2. Предложите механизм взаимодействия гексаметилендиизоцианата и пентаэритрита $[\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4]$. Какова форма образующихся молекул ?



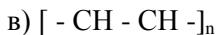
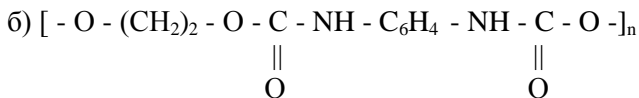
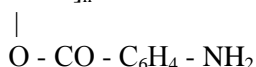
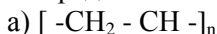
5. Методы получения привитых сополимеров.

Вариант №11

1. Составьте схему полиуконденсации пробковой кислоты (C₈) и пентпметиленамина; определите степень полимеризации и молекулярную массу при завершенности реакции на 98,5 %.

2. Предложите механизм полимеризации энанлактама (C₇) в присутствии воды. Как влияет концентрация активатора на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера?

3. Предложите методы получения следующих полимеров:



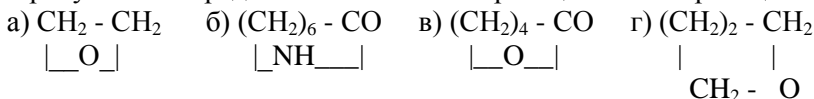
4. Фотодеструкция и радиационная деструкция.

5. Предложите схему отверждения термопластичных и терморективных фенолформальдегидных смол.

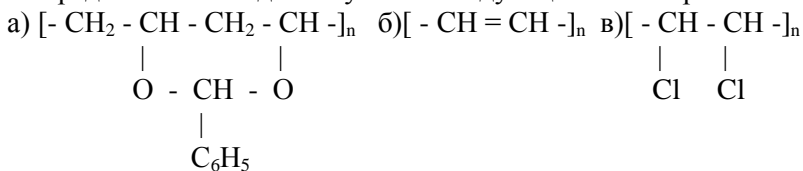
Вариант №12

1. Составьте схему поликонденсации азелаиновой кислоты (C₉) и пентандиола -1,5. Рассчитайте n и M полимера, если степень завершенности реакции составила 99 %. Какие химические реакции определяют M и MPR при синтезе полиэфира?

2. Какие из приведенных циклических соединений легко полимеризуются? Предложите механизмы реакции полимеризации.



3. Предложите методы получения следующих полимеров:



4. Внутримолекулярные превращения полимеров.

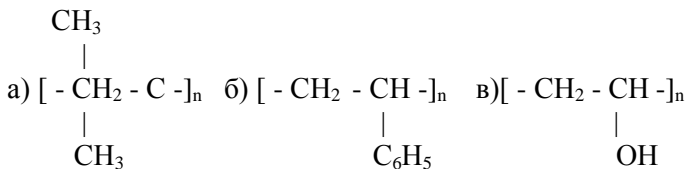
5. Особенности трехмерной поликонденсации. Приведите примеры.

Вариант №13

1. Составьте схему поликонденсации гексаметилендиамина и себазиновой кислоты (C_{10}). Рассчитайте молекулярную массу полимера при избытке гексаметилендиамина в 1,0 мол. %. Как влияет температура на скорость поликонденсации и молекулярную массу полимера?

2. Предложите схему отверждения анилиноформальдегидных смол.

3. Какой вид распада макромолекул будет преобладать при термической деструкции следующих полимеров:



4. Каковы отличительные особенности химических реакций полимеров по сравнению с реакциями низкомолекулярных соединений.

5. Механохимический метод синтеза блок- и привитых сополимеров.

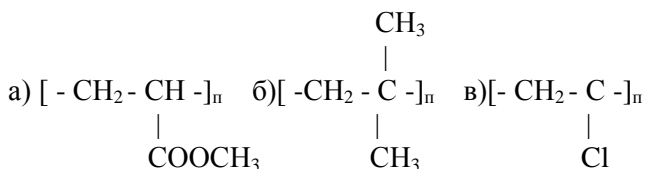
Вариант №14

1. Напишите уравнение поликонденсации адипиновой кислоты (C_6) и тетраметиленамина. Определите степень завершенности реакции, если получен полимер с молекулярной массой 13600. Рассмотрите влияние концентрации и соотношения мономеров на M .

- Предложите механизмы взаимодействия гексаметилендиизоцианата и глицерина
- Механизм полимеризации капролактама.
- Предложите механизм окислительной деструкции полиизопрена и полистирола.
- Особенности химических реакций полимеров.

Вариант №15

- Составьте схему поликонденсации *n*-фенилендиамина и ундекановой кислоты (C₁₀). Рассчитайте максимально возможную молекулярную массу полимера, которую можно получить, если избыток ундекановой кислоты составил 0,8 мол.%. Рассмотрите влияние функциональности мономеров на строение макромолекул получаемого мономера.
- Что из себя представляет процесс вулканизации? Назовите основные вулканизирующие агенты. Приведите схему вулканизации дивинила и изопрена.
- Какой вид распада макромолекул будет преобладать при термической деструкции следующих полимеров:



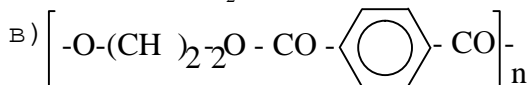
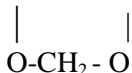
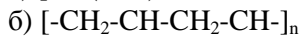
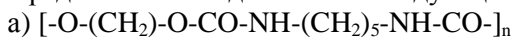
- Отличительные особенности полимеризационных и поликонденсационных процессов. Приведите примеры.
- Приведите схему отверждения эпоксидных смол ангидридами дикарбоновых кислот.

Вариант №16

- Напишите уравнение гидролитической полимеризации капролактама. Можно ли получить полиамид $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-]_n$ получить реакцией поликонденсации, из каких мономеров. Напишите соответствующие уравнения реакции.
- Сополиконденсация. Зависимость состава полимера от состава исходной смеси мономеров.

3. Основные виды структурирования полимеров. Как изменяются свойства полимера в результате структурирования?

4. Предложите методы синтеза следующих полимеров:



5. Какой вид распада макромолекул будет преобладать при термической деструкции поли- α -метилстирола, полиэтилена и поливинилацетата.

Индивидуальное домашнее задание №3

Вариант №1

1. Сравните гибкость ряда полимерных материалов: полиэтилен, полиэтиленоксид, полифенилен, полидиметилсилоксан, полиуретан. Ответ поясните.

2. Структура ориентированных полимеров. Влияние ориентации на свойства полимерных материалов.

3. Расположите в ряд по возрастанию степени набухания в полярном растворителе следующие полимеры: полиизопрен, резина на его основе, полиакрилонитрил, поливиниловый спирт, сополимер изопрена и акрилонитрила, полиэтилен.

4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поливинилового спирта, если для его растворов в воде при 25 °С получены следующие значения удельной вязкости:

C, г/100 см³.....0,15 0,20 0,25 0,30

$\eta_{уд}$0,23 0,32 0,42 0,58

Вариант №2

1. В чем заключается различие между понятиями конформация и конфигурация, термодинамическая и кинетическая гибкость макромолекул.

2. Охарактеризуйте стеклообразное состояние полимеров и процесс стеклование. Зависит ли температура стеклования от скорости деформирования?
 3. Рассчитать параметр растворимости для полиакролеина и показать расчетом, будет ли он растворяться в диоксане.
 4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полистирола из данных по светорассеянию его растворов в смеси растворителей бензол - дихлоризопропиловый спирт, если известны значения HC/τ :
- | | | | | |
|--|------|------|------|------|
| $C \cdot 10^2$, г/см ³ | 0,25 | 0,51 | 0,80 | 1,08 |
| $HC/\tau \cdot 10^6$, моль/г..... | 1,60 | 1,75 | 1,91 | 2,10 |

Вариант №3

1. В каком порядке изменится гибкость макромолекул следующих полимеров: полиэтилен, поли-*n*-ксилиден, поливиниловый спирт, полистирол, полиэтиленсульфид.
 2. Температура стеклования полимера находится при 170 К, но он сохраняет признаки, характерные для твердого состояния, вплоть до 273 К, затем его деформируемость возрастает и не изменяется с температурой до температуры разложения (600—800 К). Какой процесс препятствует переходу полимера в высокоэластическое состояние? Почему этот полимер не переходит в вязкотекучее состояние? Какова его структура?
 3. Рассчитать параметры растворимости поликапроамида и муравьиной кислоты. Растворяется ли поликапроамид в муравьиной кислоте?
 4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поливинилхлорида, если для циклогексановых растворов получены следующие значения удельной вязкости:
- | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 см ³ | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 0,30 |
| $\eta_{уд}$ | 0,22 | 0,32 | 0,42 | 0,52 |

Вариант №4

1. Какими характеристиками можно оценить гибкость макромолекул.

2. Перечислите основные признаки высокоэластического состояния. Изменяются ли внутренняя энергия и энтропия полимеров при их деформировании в высокоэластическом состоянии? К чему приводит изменение внутренней энергии при деформировании полимера в высокоэластическом состоянии?
3. Рассчитать параметр растворимости поли-2,4-дицианстирола и показать расчетом, растворяется ли этот полимер в бензоле, тетрагидрофуране и α -пиперидине.
4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации нитрата целлюлозы с содержанием азота 12,2%, если для ацетоновых растворов получены следующие значения удельной вязкости:
 C , г/100 см³0,10 0,20 0,30 0,40
 $\eta_{уд}$0,20 0,43 0,64 0,81

Вариант №5

1. Вычислить размер сегмента Куна при заданном значении $l_o = 0,154$ нм для полиметиленовой цепи.
2. Охарактеризуйте вязкотекучее состояние полимеров. Каковы различия в механизмах течения полимеров и низкомолекулярных жидкостей?
3. Рассчитать параметр растворимости смеси ацетона и этилового спирта при соотношении 85:15 (по массе) и показать, будет ли растворяться в этой смеси полиметилакрилат.
4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации изотактического полипропилена (раствор в декалине) при 135 °С, если получены следующие значения приведенной логарифмической вязкости:
 C , г/100 см³0,10 0,20 0,25 0,30
 $\ln \eta_{от} / C$2,10 1,50 1,20 0,97

Вариант №6

1. Что такое термодинамическая и кинетическая гибкость? Почему полисилоксан, цис-1,4-полибутадиен, цис-1,4-полиизопрен, сополимеры 1,4-полибутадиена со стиролом (70 : 30) и нитрилом акриловой кислоты (70 :30) характеризуются практи-

чески одинаковой термодинамической, но различной кинетической гибкостью?

2. Почему полимеры не могут существовать в агрегарных состояниях газа и плазмы?

3. Рассчитать параметр растворимости поли-*n*-цианбензил-акрилата и показать расчетом, будет ли растворяться этот полимер в диметилсульфоксиде, этиленкарбонате, формамиде.

4. Для растворов поливинилацетата в диоксане при 25 °С получены следующие значения осмотического давления:

C , г/100 см³0,292 0,579 0,810 1,140

π_0 10³, атм.....0,73 1,76 2,73 4,68

Вычислить молекулярную массу и степень полимеризации.

Вариант №7

1. Какие из приведенных ниже полимеров будут проявлять гибкость при комнатной температуре: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полиметилметакрилат, *транс*-1,4-полибутадиен, *цис*-1,4-полибутадиен?

2. Температурные области стеклования полиакрилонитрила и поливинилового спирта близки и соответствуют 110 – 120 °С, объясните почему при одинаковой степени полимеризации (1000) значения температуры текучести для поливинилового спирта на 30-40 град. выше, чем для полиакрилонитрила.

3. Рассчитать и сравнить параметры растворимости для поливинилиденхлорида и диэтилового эфира. Растворяется ли поливинилиденхлорид при 25 °С в диэтиловом эфире?

4. Для растворов полиизобутилена в бензоле были измерены осмотические давления при 25°С:

C г/100 см³.....0,500 1,00 1,50 2,00

π_0 10³, атм.....0,505 1,03 1,58 2,15

Вычислить молекулярную массу и степень полимеризации.

Вариант №8

1. В каком порядке изменится гибкость макромолекул следующих полимеров: полиэтилен, поли-*n*-ксилиден, поливиниловый спирт, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат.
2. В каких фазовых состояниях может находиться поли-*n*-фенилентерефталамид?
3. Как будет изменяться параметр растворимости в ряду полимеров полиэтилен, полипропилен, полиакрилонитрил, полигексафторпропилен?
4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поливинилацетата, если при измерении осмотического давления для его растворов в ацетоне при 20 °С получены следующие данные:

C , г/100 см ³	0,10	0,20	0,30	0,40
h , мм.....	4,0	8,1	12,3	16,7

Вариант №9

1. При нагревании линейный полимер превращается сначала в разветвленный, а затем в пространственный. Каким образом при этом будет изменяться его гибкость?
2. Объясните, почему поливинилспиртовые волокна окрашиваются красителями различных классов медленнее, чем хлопчатобумажные, а последние, в свою очередь, медленнее, чем вискозные (гидратцеллюлозные).
3. Рассчитать, при каком соотношении метиленхлорида и циклогексана он растворится в этой смеси поливинилхлорид при 25 °С.
4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиэтилена, если при измерении осмотического давления для его растворов в тетралине при 85 °С получены следующие данные:

C , г/100 см ³	0,01	0,02	0,05	0,1
π_0 10 ⁴ , атм.....	0,3	0,61	1,5	3,1

Вариант №10

1. В результате полного гидролиза целлюлозы и амилозы образуется D-глюкоза. Напишите структурные формулы обоих полимеров. Возможен ли взаимный структурный переход амилозы в целлюлозу? К какой группе пространственных изомеров их можно отнести: к конфигурационным или конформационным?
2. Синтетические полиамиды (поликапроамид, полигексаметиленадипамид и т. д.) отличаются большей склонностью к кристаллизации, чем волокнообразующие белки. Почему?
3. Показать расчетом, растворяется ли поливинилхлорид в хлороформе, хлорбензоле и воде.
4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиакролеина, если для его растворов в диметилформамиде при 25 °С получены следующие значения приведенного осмотического давления:

C , г/100 см ³	0,1	0,2	0,3	0,4
π_0/C , атм см ³ г ⁻¹	1,0	1,15	1,27	1,33

Вариант №11

1. В каком порядке изменится гибкость макромолекул следующих полимеров: полидиметилсилоксан, поли-*n*-фенилен, полиакрилонитрил, полистирол, целлюлоза.
2. Объясните, почему изделия из натурального шелка легче мнутся, чем капроновые.
3. Показать расчетом, растворяется ли полистирол в бензоле, толуоле и глицерине.
4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации нитрата целлюлозы, если при измерении осмотического давления для его растворов в метилацетате при 25 °С получены следующие данные:

C , г/100 см ³	0,05	0,10	0,25	0,50
h , мм	2,4	4,9	12,5	25,5

Вариант №12

1. Как внутримолекулярные взаимодействия влияют на конформацию макромолекулы?

2. Почему высокоориентированные высокопрочные нити - полиамидные, полиэфирные - легко рвутся, если их завязать узелком?
3. Показать расчетом, растворяется ли полиэтилентерефталат в ацетоне, четыреххлористом углероде и ацетоне.
4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации амилозы, если при измерении осмотического давления для ее растворов в воде при 25 °С получены следующие данные:
 C , г/100 см³.....0,05 0,10 0,15
 π_0 10³, атм..... 1,1 2,2 3,3

Вариант №13

1. Понятие гибкости макромолекулы. Кинетическая и термодинамическая гибкость. Синтетические полиамиды (поликапроамид, полигексаметиленадипамид и т.д.) отличаются большой склонностью к кристаллизации, чем волокнообразующие белки. Почему?
2. Что такое фаза? Фазовые и физические состояния полимеров? Почему полимеры не могут существовать в агрегатных состояниях газа и плазмы?
3. Рассчитать, при каком соотношении спирта и воды растворится в этой смеси поливиниловый спирт при 25 °С.
4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации поливинилхлорида, если для его растворов в дихлорэтаноле при 20 °С получены следующие значения приведенного осмотического давления:
 C , г/100 см³.....0,10 0,20 0,40 0,45
 π_0 / C , атм см³ г⁻¹.....0,36 0,38 0,39 0,41

Вариант №14

1. Гибкость макромолекулы. Влияние химического строения, молекулярной массы полимера и внешних факторов на термодинамическую и кинетическую гибкости.
2. Полимеры цис-1,4-полиизопрен, сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (60:40), полиэтилентерефталат, полиэтилен при температуре выше T_c растягивают, затем температуру образца доводят до комнатной и снимают напряжение. На-

пишите формулы этих полимеров. Какие из них кристаллизуются при растяжении? Какова конформация макромолекул до деформирования, при ориентации, кристаллизации и после снятия напряжения? При растяжении каких полимеров тепловыделение больше? Какие полимеры и почему сохраняются в ориентированном состоянии после снятия напряжения?

3. Найти соотношение диэтилового эфира и этилового спирта, при котором будет растворяться в этой смеси полиметилметакрилат.

4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации изотактического полипропилена, если при измерении осмотического давления для его растворов в тетралине при 85 °С получены следующие данные:

C, г/100 см ³	0,1	0,2	0,3	0,4
h, мм.....	5,4	12,0	20,0	28,0

Вариант №15

1. Расположите в ряд по увеличению гибкости макромолекул следующие полимеры: полиэтилен, поливиниловый спирт, поливинилацетат, полибутадиен, целлюлозу. Какие из указанных полимеров способны к кристаллизации?

2. Почему у целлюлозы нет температуры текучести, хотя теоретически по ТМК ее можно найти?

3. Показать расчетом, растворяется ли полиметилметакрилат в анилине при 0 °С, 25 °С, 50 °С.

4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации хлорированного поливинилхлорида, если при измерении осмотического давления для/ его растворов в ацетоне при 30 °С получены следующие данные:

C, г/100 см ³	0,1	0,2	0,3	0,4
h, мм.....	8	20	36	60

Вариант №16

1. Возможен ли взаимный структурный переход гуттаперчи в натуральный каучук? К какой группе пространственных изомеров

ров их можно отнести: к конфигурационным или конформационным? Напишите структурные формулы данных соединений.

2. При переработке полимера с $M=200\ 000$ в высокоэластическом состоянии его молекулярная масса уменьшилась до 150000 и 15000. Как при этом изменились температуры стеклования, текучести и интервал высокоэластичности?

3. Показать расчетом, растворяется ли полиметилметакрилат в анилине и циклогексаноле при $25\ ^\circ\text{C}$.

4. Рассчитать молекулярную массу и степень полимеризации полиакрилонитрила, если при измерении осмотического давления для его растворов в диметилформамиде при $25\ ^\circ\text{C}$ получены следующие данные:

$C, \text{ г/см}^3$	0,1	0,2	0,5	1,0
$\pi_0 10^4, \text{ атм}$	0,3	0,7	1,5	3,1

Вопросы для подготовке к экзамену.

1. Предмет и задачи науки ВМС. Ее роль в научно-техническом прогрессе.
2. Роль полимеров в живой природе. Значение полимеров в технике.
3. Основные исторические этапы развития науки ВМС. Вклад русских и советских ученых в зарождении и развитии науки о полимерах.
4. Экологические аспекты применения полимерных и безотходных полимерных технологий.
5. Основные понятия и определения химии ВМС.
6. Структура полимера
7. Полимерное состояние как особое состояние вещества.
8. Классификация и номенклатура полимеров.
9. Карбоцепные полимеры: характеристика, область применения важнейших представителей.
10. Гетероцепные полимеры: характеристика, область применения важнейших представителей.
11. Неорганические полимеры: характеристика, область применения важнейших представителей.
12. Изомерия ВМС. Структурная и оптическая изомерия. Зависимость свойств полимеров от строения.
13. Конфигурационная изомерия: конфигурация макромолекулы и её уровни организации (цепи, блока, звена).
14. Конформационная изомерия (звена, блока, цепи).
15. Конформационная изомерия (ближний и дальний конформационный порядок).
16. Модели макромолекул. Основные характеристики размера макромолекулы (контурная длина цепи, расстояние между концами цепи и т.д.)
17. Понятие о гибкости макромолекул. Термодинамическая гибкость.
18. Понятие о гибкости макромолекул. Кинетическая гибкость.
19. Структура полимеров на надмолекулярном уровне.

20. НМС кристаллических полимеров.
21. НМС полимеров в ориентированном состоянии. Структурная модификация.
22. НМС аморфных полимеров.
23. Фазовые и физические состояния полимеров.
24. Кристаллизация. Факторы, влияющие на кристаллизацию (М, строение, пластификаторы, наполнители, напряжение).
25. Плавление. Факторы, влияющие на процесс плавления (М, строение, пластификаторы, наполнители, напряжение),
26. Термомеханические кривые. Факторы, определяющие вид ТДК.
27. Характеристика физических состояний полимера.
28. Высокоэластичное состояние.
29. Вязкотекучее состояние.
30. Стеклообразное состояние полимеров и стеклование.
31. Особенности полимерных стекол. Явление хрупкости.
32. Растворение. Термодинамические критерии растворимости.
33. Истинные растворы полимеров, их особенности.
34. Набухание полимеров. Влияние различных факторов на набухание.
35. Вязкость разбавленных растворов. Влияние различных факторов на вязкость.
36. Вязкость концентрированных растворов ВМС.
37. Коллоидные системы полимеров.
38. Методы определения молекулярного веса полимеров.
39. Химические реакции не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Использование полимераналогичных превращений и внутримолекулярных реакций для получения новых полимеров.
40. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул.
41. Деструкция полимеров. Стабилизация полимеров.
42. Сшивание полимеров.
43. Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов.
44. Классификация основных методов получения полимеров.

- 45.Классификация реакций полимеризации. Ступенчатая полимеризация.
- 46.Радикальная полимеризация. Теломеризация.
- 47.Катионная полимеризация.
- 48.Реакционная способность мономеров в реакциях полимеризации.
- 49.Анионная полимеризация. «Живые» цепи.
- 50.Координационно-ионная полимеризация. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров.
- 51.Способы проведения полимеризации (в массе, в растворе, эмульсионная, в твердой фазе),
- 52.Поликонденсация. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов.
- 53.Способы проведения поликонденсации (в растворе, в расплаве, на границе раздела фаз),
- 54.Сополимеризация. Методы синтеза сополимеров.

Приложения 1
Физико-химические характеристики некоторых полимеров

Полимер	Элементарное звено	Плавление			Плотность, кг/м ³		α_T	T_c , К
		$T_{пл}$, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль-К)	ρ_k	ρ_a		
Полиэтилен высокой плотности	$\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\sim$	414	8,34	20,14	1090	852	2,80	153
Полипропилен (α -форма)	$\sim\text{CH}_2\text{-CH}\sim$ CH_3	450	10,89	24,28	936	850	1,12	259
Целлюлоза	$\sim\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3\sim$	(730)	-	-	1568	1302	3,25	(493)
Фиброин	$\sim\text{NH-CH-CO-}$ R	(650)	18,37	28,26	1501	1309	2,22	447
Поликапроамид (γ -форма)	$\sim\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}\sim$	498	21,37	42,91	1230	1080	1,34	325
Полигексаметилен адипамид	$\sim\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH-OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\sim$	508	47,73	93,96	1225	1112	1,93	323
Полиоксиметилен	$\sim\text{O-CH}_2\sim$	455	7,46	16,39	1500	1250	0,81	213
Поливинилхлорид	$\sim\text{CH}_2\text{CHCl}\sim$	490	11,86	24,20	1520	1390	4,00	357
Полиакрилонитрил	$\sim\text{CH}_2\text{CHCN}\sim$	590	5,31	9,25	1283	1162	2,97	378
Полиэтилентерефталат	$\sim\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-OCC}_6\text{H}_4\text{CO}\sim$	542	23,05	42,74	145,5	1335	1,73	352
Поливиниловый спирт	$\sim\text{CH}_2\text{CHOH}\sim$	510	-	-	1346	1268	3,40	358
Политетрафторэтилен	$\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\sim$	500	6,12	12,25	2322	2275	6,95	223
Поли-л-фенилтерефталамид	$\sim[\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH-OCC}_6\text{H}_4\text{CO}]\sim$	845	42,84	50,70	1458	1386	0,08	620

Примечания: ρ_k - плотность кристаллической, ρ_a - плотность аморфной фазы; T_c — температура стеклования; в скобках приведены экстраполированные значения $T_{пл}$ и T_c

Приложения 2

Физико-химические характеристики некоторых органических растворителей

Растворитель	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{к}, ^\circ C$	$\rho_{25}, \text{кг/м}^3$	$L_v,$ кДж/моль
Анилин	-6,1	184,4	1026,8	46,96
Ацетамид	82,5	222,0	1159,1	57,33
Ацетон	-95,35	56,2	790,8	24,97
Бензол	5,5	80,1	874,0	33,89
Бромбензол	-30,6	156,2	1494,8	48,16
н-бутанол	-79,9	117,5	809,8	40,41
Вода	0	100,0	997,1	37,19
н-гексан	-95,3	69,0	659,3	31,85
н-гептан	-90,6	98,4	683,8	36,58
Глицерин	17,9	290,0	1259,4	52,37
Декалин	-43,0	196,0	896,3	57,24
Диоксан – 1,4	11,8	101,3	1033,7	35,72
Дихлорэтан – 1,2	-35,5	83,7	1259,0	34,32
Диэтиловый эфир	-116,2	34,6	718,5	27,17
о-Крезол	31,0	191,0	1046,5	56,02
м-Крезол	11,9	202,2	1034,0	52,84
п-Крезол	35,5	202,0	1034,7	51,74
о-Ксилол	-25,2	144,4	880,2	45,36
м-Ксилол	-47,9	139,1	864,3	44,60
п-Ксилол	13,2	138,4	861,1	42,36
Кислота уксусная	16,6	118,5	1049,0	24,39
Кислота муравьиная	8,2	100,5	1220,0	35,80

Растворитель	Tпл,0С	Tк,0С	ρ_{25} , кг/м ³	L ₀ , кДж/моль
Кислота пропионовая	-19,7	141,3	998,7	43,05
Кислота масляная	-5,3	163,2	957,7	45,87
Метанол	-97,0	64,7	792,8	38,49
Нитробензол	5,7	210,9	1173,2	40,82
Нитрометан	-29,0	101,0	1129,7	35,35
Пиридин	-42,0	115,6	977,9	35,37
Пропанол - 1	-127,0	97,2	804,4	45,36
Пропанол - 2	-89,5	82,3	785,5	44,25
Серная кислота	-39,0	167,0	1650,0	-
Тетрагидрофуран	-65,0	64,5	888,0	31,04
Тетрахлорэтан	-42,5	146,0	1602,0	43,99
Толуол	-95,1	110,8	867,0	38,04
Фенол	42,3	182,0	1070,5	46,92
Хлорбензол	-45,2	131,7	1106,6	43,20
Хлороформ	-63,5	61,5	1498,0	30,50
Циклогексан	6,5	80,9	778,7	33,06
Тетрахлорид углерода	-23,0	77,8	1594,2	32,98
Этанол	-110,5	78,3	789,3	33,39
Этилацетат	-	77,1	901,0	33,21
Этиленгликоль	-15,6	197,8	1108,8	57,15