Министерство образования и науки Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Кафедра технологии нефти и газа

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания по изучению дисциплины и выполнению

контрольных работ для студентов заочной формы обучения

направления 18.03.01 Химическая технология

Краснодар

2018

Составитель: канд. техн наук, доц. С.Г. Шабалина

канд. техн. наук, доц. И.В. Чеников

## УДК 541.64

**Высокомолекулярные соединения.** методические указания по изучению дисциплины и выполнению контрольных работ для студентов заочной формы обучения направления 18.03.01 Химическая технология / Сост.: И.В. Чеников, С.Г. Шабалина,. Кубан. гос. технол. ун-т. Кафедра технологии нефти и газа. – Краснодар , 2018.- 33 с. Режим доступа: [http://moodle.kubstu.ru](http://moodle.kubstu.ru/) (по паролю).

В учебно-методическом пособии изложены программа дисциплины, варианты контрольных заданий, темы практических занятий и лабораторных работ, вопросы к экзамену, рекомендуемая литература, приведены требования к оформлению контрольных работ.

Рецензенты: док-р. техн. наук, проф. кафедры ТНиГ КубГТУ

Ю.П. Ясьян

зам. начальника службы инжинирингового обеспечения транспорта газа Инженерно-технического центра ООО "Газпром Трансгаз Краснодар", канд. хим. наук И.С. Завалинская

#### **Содержание**

1 Нормативные ссылки……………………………………………………4

2 Требования к уровню усвоения содержания дисциплины …………..4

3Инструкция по работе с методическими указаниями………………….5

4 Программа дисциплины…………………………………………………5

5 Контрольная работа………………………………………………….… 18

6 Задания на контрольные работы ………………………………………19

7 Содержание и оформление контрольной работы…………………....30

8 Вопросы для подготовки к экзамену …………………………………31

9 Список рекомендуемой литературы…………… …………….………34

1 Нормативные ссылки

ГОСТ 2.105-95 ЕСКД. Общие требования к текстовым документам

ГОСТ 2.301-68 ЕСКД. Форматы

ГОСТ 8.417-2002 ГСИ. Единицы величин

Р 50-77-88 Рекомендации. ЕСКД. Правила выполнения диаграмм

**2. Требования к уровню усвоения содержания дисциплины**

В результате освоения данной дисциплины у обучающегося формируются следующие знания умения и навыки:

Таблица 1

|  |  |
| --- | --- |
| Планируемые результаты | |
| Знать | -основные понятия и определения химии и физики высокомолекулярных соединений  -номенклатуру и классификацию полимеров  - современные представления о структурной организации полимеров  - макромолекулярные характеристики;  - особенности агрегатных и фазовых состояний высокомолекулярных соединений;  - физические (релаксационные) состояния и особенности свойств полимеров в каждом из состояний ;  - современные представления об упорядоченном состоянии высокомолекулярных соединений ;  - особенности кристаллического состояния полимеров;  - принципы классификации методов получения полимеров  - основные системы полимер-низкомолекулярное вещество ;  - особенности основных свойств высокомолекулярных соединений;  - синтез полимеров методом полимеризации ;  - синтез полимеров методом поликонденсации ;  - синтез полимеров путем химических превращений высокомолекулярных соединений  - принципы создания полимерных композиционных материалов  - взаимосвязь свойств полимеров и композитов на их основе со строением и структурой высокомолекулярного соединения и составом композиционного материала |
| Уметь | - выявлять мономеры для получения высокомолекулярных соединений, в т.ч. в продуктах нефтепереработки  - определять области применения высокомолекулярных соединений  - применять к объектам полимерной природы основные теоретические положения курса ВМС  - синтезировать полимеры основными методами  - оценивать основные показатели свойств полимеров |
| Владеть | ***-*** основными понятиями химии и физики ВМС  - методами синтеза полимеров ;  -основными методами определения и оценки свойств полимеров |

#### **3 Инструкция по работе с методическими указаниями**

В разделе «Программа дисциплины» приведены темы и указывается, что необходимо знать в пределах каждой темы.

В конце тем приводятся вопросы для самопроверки и литература из списка рекомендуемой литературы

Вариант контрольного задания выбирается по последним 2-м цифрам шифра зачётной книжки. Если две последних цифры превышают количество вариантов, то для определения варианта нужно отнять от 2-х последних цифр шифра количество вариантов представленных в контрольном задании.

***Пример***

2-е последние цифры шифра 62. Всего вариантов контрольных заданий – 15. Ваш вариант: 62-15-15-15-15=**2**.

4 Программа дисциплины

4.1 Содержание лекций

4.1.1 Общие сведения о высокомолекулярных соединениях

Цели и задачи курса. Содержание дисциплины "Высокомолекулярные соединения". Краткая история развития науки о полимерах. Этапные достижения. Выдающиеся российские и зарубежные ученые. Современное состояние науки о полимерах. Основные проблемы и перспективы.

Основные определения и понятия науки о полимерах: макромолекула, элементарное (повторяющееся) звено, структурное звено, степень полимеризации. Классификация макромолекул.

При изучении вводной части курса "Высокомолекулярные соединения" необходимо обратить внимание на то, что главным в науке о полимерах является прежде всего изучение особенностей в основных понятиях, методах и закономерностях химии и физики, которые обусловлены наличием в веществе большого числа химически связанных атомов.

Фундаментальные постулаты этой отрасли знаний сформировались в результате длительной борьбы мнений, в ходе которой потребовалось отказаться от многих привычных понятий, в том числе от представления о химически чистых и идентичных веществах и т.п. Наиболее весомый вклад в создание науки о полимерах внесли Штаудингер, Флори, Карозерс,Циглер, Натта, Коршак, Волькенштейн, Ениколопов, Плате и др.

В настоящее время химия и физика макромолекул представляет собой один из наиболее развитых разделов науки о веществе и является научной базой для развития таких важнейших отраслей промышленности, как производство пластмасс, синтетических каучуков, искусственных волокон и пленок и т.д.

Постоянное углубление представлений о взаимосвязи строения со свойствами в течение длительного времени составляет одну из главных задач науки о полимерах. Установление новых достоверных связей позволяет в широком плане решать проблемы получения материалов с заранее заданными свойствами.

Вопросы для самопроверки:

1. Какие особенности в основных понятиях, методах и закономерностях химии и физики, обусловлены наличием в молекуле большого числа химически связанных атомов?
2. Какие события послужили основанием для определения даты рождения науки о полимерах?
3. Каково основное назначение науки о полимерах на современном этапе?

4.1.2 Современные представления о многоуровневой организации высокомолекулярных соединений

Современные представления о строении высокомолекулярных соединений. Понятие о многоуровневой организации вещества. Элементы системного подхода: макромолекула, надмолекулярные структуры, дисперсные системы, макротело. Взаимосвязь показателей свойств с особенностями структурной организации вещества.

Данная тема является одной из важнейших. Поэтому её рекомендуется изучать по частям, начав с общих представлений о многоуровневой организации вещества, в соответствии с которыми в любом веществе постулируется наличие некоторого числа вычленяемых в определенной иерархии уровней. Для высокомолекулярных соединений начальным уровнем, определяющим большинство свойств полимеров, является макромолекулярный, вслед за ним следует надмолекулярный, затем уровни дисперсной системы и макротела. Необходимо твердо усвоить, что характеристики вещества, называемые часто свойствами, являются откликами на внешнее воздействие одного или нескольких уровней организации вещества, проявляющих известную самостоятельность в различных процессах. Во многих случаях определяющим является вовсе не макромолекулярный уровень и различие в некоторых свойствах вещества, например, реологических, механических, оптических и др. зависит от особенностей структурной организации на более крупных по размеру уровнях. Очевидно, что все эти уровни являются диффузными и могут иметь свою внутреннюю структуру.

Вопросы для самопроверки.

1. По какой причине целесообразно рассмотрение строения вещества на разных уровнях?

2. Какие уровни целесообразно выделять при анализе ВМС?

3. Предполагает ли системный подход незыблемость иерархии и уровней?

* + 1. Макромолекулярные характеристики

Макромолекулярные характеристики

Конфигурация и конфигурационные уровни. Тактичность полимеров: атактические, изотактические, синдиотактические и др. структуры. Влияние тактичности на свойства макромолекул и полимерного вещества.

Молекулярные массы и способы их выражения: среднечисловая, среднемассовая и Z-средняя молекулярные массы. Молекулярно-массовое распределение по числу и массе молекул. Коэффициенты полидисперсности. Дифференциальные и интегральные кривые молекулярно-массового распределения. Принципы их построения. Методы фракционирования полимеров: дробное осаждение, дробное растворение, гель-проникающая хроматография и др. Влияние молекулярно-массового распределения на свойства полимерных.

Гибкость макромолекул. Природа гибкости макромолекул. Персистентная и поворотно-изомерная модели. Термодинамическая и кинетическая гибкость. Количественные характеристики термодинамической гибкости: среднеквадратичное расстояние между концами цепи, конформационный критерий, термодинамический сегмент Куна, персистентная длина макромолекулы, критерий гибкости Флори и др. показатели. Гибкоцепные и жесткоцепные полимеры.

Гибкость макромолекул в открытых системах.

Кинетическая гибкость. Понятие о времени релаксации, спекте времен релаксации и стрелке действия. Механическая релаксометрия. Принцип температурно-временной эквивалентности.

Изучая материалы настоящего раздела, нужно сразу же понять, что макромолекулярные характеристики в отличие от характеристик низкомолекулярных веществ, все свойства которых, по сути, задаются одной конфигурацией молекул, должны быть комплексными и включать, по меньшей мере, три характеристики: конфигурацию макромолекул, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение, показатели гибкости макромолекул (параметры конформации макромолекулы). В отличие от конфигурации низкомолекулярных соединений полимеры описывают интегральной конфигурацией, включающей конфигурационные подуровни

- конфигурация звена, конфигурация ближнего порядка, конфигурация дальнего порядка, конфигурация макромолеклы. С конфигурацией ближнего порядка тесно связано понятие тактичности, то есть стереорегулярности, которая оказывает значительное влияние на свойства макромолекул и полимерного вещества. Так, например, изотактический полипропилен – аморфное непрочное вещество, в то время как стереорегулярный полипропилен является высококристаллическим конструкционным материалом. Важно понять, что полимеры следует характеризовать различными значениями молекулярной массы, каждое их которых дает представление об определенной части спектра молекулярно-массового распределения, влияющего в свою очередь на большинство свойств полимеров. Соотношение между различными средними молекулярными массами характеризует ширину молекулярно-массового распределения в виде коэффициента полидисперсности. Для практических целей важны как дифференциальная, так и интегральная кривые молекулярно-массового распределения, которые достаточно несложно расчетными методами могут переведены друг в друга. Для получения кривых молекулярно-массового распределения из достаточно широкого набора различных методов выбирается тот, который наиболее пригоден для конкретного вещества. Гибкость макромолекул - это характеристика, отражающая способность макромолекул к конформационным превращениям. Последняя является результатом либо деформации связей, либо следствием поворотной изомерии, обусловленной возможностью вращения или колебания отдельных фрагментов вокруг направления химических связей. Поскольку гибкость не может быть определена прямыми методами, то обычно используют количественные показатели,получаемые по определенным её проявлениям в оптических, реологических и других рактеристиках. В зависимости от критериев гибкости полимеры условно подразделяют на гибкоцепные и жесткоцепные.

Важной характеристикой макромолекул является их кинетическая гибкость, оцениваемая по параметрам внутренней вязкости и показателям релаксационных свойств. Время релаксации характеризует длительность перехода из одного равновесного состояния в другое. Отклик системы на внешнее воздействие будет зависеть от соотношения времен релаксации и времени возмущения. Меняя частоту внешних воздействий и замеряя отклик вещества,получают релаксационный спектр, являющийся объективной характеристикой полимера. Вязкоупругие свойства обязательно учитываются при переработке растворов и расплавов полимеров. Принцип температурно-временной эквивалентности дает возможность получать одну и ту же информацию о веществе, меняя либо температуру, либо скорость воздействия.

В открытых системах, где осуществляется обмен энергии с окружающей средой, гибкость макромолекул зависит от количества "закачиваемой" в них энергии. В ряде случаев, вследствие повышения жесткости макромолекулы в силовом поле наблюдается фазовое разделение. Это явление используется при получении сверхпрочных волокон и пленок.

Вопросы для самопроверки.

1. В чем проявляется системность понятия конфигурация?
2. Как различаются по величине средние молекулярные массы?
3. На какие показатели свойств влияют средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение?
4. В рамках каких моделей оценивается гибкость макромолекул?
5. Насколько совпадают характеристики термодинамической и кинетической гибкости?
6. Какие конформационные уровни можно рассматривать при анализе полимерных молекул?

4.1.4 Надмолекулярная структура полимеров

Надмолекулярная организация полимеров. Первичная, вторичная, третичная и др. структуры макромолекул. Виды надмолекулярных структур (НМС): организованные и неорганизованные, дискретные и флуктуационные, термодинамически и кинетически стабильные. Время жизни НМС. Основные геометрические формы. Влияние НМС на показатели свойств полимерных систем.

При изучении надмолекулярной организации высокомолекулярных соединений следует обратить особое внимание на то, что представления об этом уровне в большинстве случаев требуют учета временного фактора, так как надмолекулярные структуры могут быть термодинамически стабильными или кинетически стабильными, дискретными и флуктуационными. Определяющим в данном случае является природа и величина сил межмолекулярного взаимодействия, а также наличие специфических взаимодействий между макромолекулами. Надмолекулярные структуры могут быть идентифицированы лишь в том случае, если время наблюдения за ними существенно меньше их времени "жизни". Поэтому среди методов их обнаружения есть не только прямые, но и косвенные. Знание типа надмолекулярных структур во многих случаях необходимо, так как значительное число макроскопических свойств опосредуются через них и одинаковые характеристики получаются для разных по химическому строению веществ, но с однотипными надмолекулярными структурами.

Вопросы для самопроверки

1. Какие структуры называют надмолекулярными?
2. Чем объясняется многообразие НМС?
3. На проявление каких свойств оказывает определяющее влияние характер НМС?

4.1.5 Особенности конденсированного состояния полимеров

Полимерные вещества как дисперсные системы. Кластеры и проходные цепи. Фазовые состояния ВМС. Агрегатные состояния. Релаксационная природа температурных переходов.

4.1.5.1 Аморфное состояние полимеров. Особенности аморфного состояния полимеров. Температурные переходы в аморфных полимерах: температуры стеклования, текучести, хрупкости. Релаксационный характер температурных переходов.

Стеклообразное состояние. Теории стеклования: кинетическая, свободного объема, термодинамическая. Структурное стеклование. Связь с показателями свободного объема (плотности упаковки). Особенности деформации стеклообразных полимеров. Явление вынужденной эластичности. Механическое стеклование, физико-химическое стеклование, химическое стеклование. Влияние структуры полимера на температуру стеклования.

Высокоэластическое состояние полимеров. Характерные признаки высокоэластического состояния. Концепция идеального каучука. Теории высокоэластичности: молекулярная, термодинамическая, статистическая. Деформации реальных каучуков. Релаксационные явления: релаксация напряжения и деформации, гистерезисные явления и др. Влияние строения полимера на проявление высокоэластических свойств.

Вязко-текучее состояние полимеров. Особенности перехода в вязко-текучее состояние. Механизм течения расплавов высокомолекулярных веществ. Зависимость вязкости от условий определения: вида деформации,скорости ее приложения, температуры, давления. Аномалии вязкости. Влияние полидисперсности. Вязко-упругие свойства расплавов полимеров: эффект Вайссенберга, высоко-эластическое восстановление и высокоэластическая турбулентность.

4.1.5.2 Кристаллическое состояние полимеров

Особенности кристаллического состояния полимеров. Специфика фазовых переходов. Особенности термомеханических кривых кристаллических полимеров. Механизм кристаллизации: зародышеобразование, рост кристаллов. Кинетика кристаллизации: уравнение Авраами. Влияние структуры полимера на кристаллизацию. Морфология кристаллов. Влияние напряжения на кристаллизацию. Особенности механического поведения кристаллических полимеров.

4.1.5.3 Жидкокристаллическое состояние полимеров

Виды жидкокристаллических структур в полимерах. Термотропные и гидротропные жидкие кристаллы (ЖК). Особенности нематических, смектических и холестерических структур в высокомолекулярных соединениях. Ориентационный жидкокристаллический порядок в аморфных полимерах и расплавах кристаллических полимеров. Мезоморфные структуры блок-сополимеров в студнях. Фазопереходные линейные и сшитые полимеры. Применение полимеров в жидкокристаллическом состоянии.

Главной особенностью конденсированного состояния полимерного вещества является то, что, независимо от собственно фазового состояния, структуру вещества следует рассматривать как "суперсетку", состоящую из "узлов" (кластеров) - областей повышенной плотности - и проходных цепей. От фазового состояния зависит степень упорядоченности в кластерах. Большинство механических свойств определяется характером проходных цепей.

Полимерные вещества могут находиться в двух фазовых состояниях: аморфном и кристаллическом. Для характеристики аморфных веществ вместо понятия "агрегатные состояния" используются представления о физических или релаксационных состояниях. Высокомолекулярные соединения могут находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях, границы между которыми размыты и характеризуются значениями средних температур переходных областей, в которых происходит изменение характера зависимостей многих свойств от температуры.

Численные значения температурных переходов являются релаксационными характеристиками и зависят от скорости изменения температуры. Например, чем выше скорость охлаждения, тем выше фиксируемые величины. Основные температурные характеристики определяют переходы из стеклообразного состояния в высокоэластическое и из высокоэластического состояния в вязкотекучее (соответственно Тс и Тт). В пределах стеклообразного состояния можно обнаружить еще ряд переходов, важнейшим из которых является температура хрупкости (Тхр).

Переходы из высокоэластического и вязкотекучего состояния в стеклообразное при понижении температуры расплавов описывается в рамках различных теорий. Все они с разных позиций объясняют вырождение высокоэластической и пластической деформаций уменьшением свободного объема, замораживанием отдельных мод колебаний и т.п. В общем случае, чем более плотную упаковку позволяет структура полимера, тем выше Тс.

Помимо понижения температуры к стеклованию расплава или раствора могут приводить химическая сшивка полимерных цепей и концентрирование разбавленных систем.

Все перечисленные виды стеклования называют структурным стеклованием в отличие от механического стеклования, которое характеризует изменение отклика системы на внешнее воздействие. Например, чем выше скорость приложения нагрузки, тем большее число мод внутренних колебаний выключается из вязкого течения и высокоэластической деформации. Поэтому механическое стеклование можно характеризовать частотой внешнего воздействия при постоянной температуре, либо температурой - при постоянной частоте. Такую взаимосвязь разных параметров, как отмечалось, называют принципом температурно-временной эквивалентности (ТВЭ).

В пределах стеклообразного состояния может наблюдаться явление вынужденной эластичности - развитие больших по величине деформаций при практически постоянной нагрузке, которые исчезают при повышении температуры выше Тс.

Помимо твердого и жидкого состояния аморфные полимеры могут находиться в высокоэластическом состоянии. Нужно твердо запомнить и понять, что высокоэластические свойства проявляются только при значениях молекулярных масс больше величины термодинамического сегмента для конкретного высокомолекулярного соединения. Большие по величине упругие деформации, развивающиеся с достаточно большой скоростью и называемые высокоэластическими, являются результатом деформации макромолекул и изменения ими конформации. Количественно этот вид деформаций описывают в рамках молекулярной, термодинамической и статистической теорий. В высокоэластическом состоянии при различных деформациях в масштабе реального времени можно наблюдать различные релаксационные явления: релаксацию деформации, релаксацию напряжения, гистерезис и др.

В высокоэластическом состоянии для линейных полимеров характерна также пластическая деформация. Если последняя превалирует, то состояние полимера считают вязкотекучим.

Течение полимеров протекает по иному механизму, чем низкомолекулярных веществ. Элементами течения являются либо сегменты (при "червеобразном" механизме перемещения макромолекул), либо надмолекулярные агрегаты (при "гусеничном" механизме). Следует твердо усвоить, что вязкость расплавов зависит от вида деформации. Поэтому ее обычно подразделяют на сдвиговую, продольную и объемную. Численные показатели вязкости зависят от скорости деформации и, большей частью, вязкость приводят как эффективную величину, определяемую в стандартных условиях. Зависимость вязкости от условий ее определения называют аномалией вязкости. Аномалия вязкости не наблюдается для монодисперсных полимеров, что свидетельствует о постепенном выключении из процесса течения различных по размеру элементов в полидисперсных системах.

Наличие упругой и вязкой компонент при деформации расплавов полимеров является причиной ряда необычных эффектов, например эффекта Вайсенберга, высокоэластического восстановления струи и высокоэластической турбулентности.

Кристаллическое состояние полимеров имеет также ряд особенностей, среди которых важнейшими являются: высокая дефектность кристаллических морфоз, зависимость структуры вещества от кинетических факторов при формировании кристаллической фазы и т.п. В результате свойства кристаллического полимерного вещества в значительной степени зависят от его предыстории.

Фазовые переходы кристаллическое состояние – аморфное состояние также зависят от кинетических факторов, в первую очередь от скорости охлаждения, которая определяет строение и распределение по размерам кристаллических морфоз и, как следствие, интервалы плавления. Фазовые переходы в неравновесных условиях зависят от степени неравновесности системы, т.е. интенсивности обмена энергией со средой. В результате формируются различной степени упорядоченности структуры.

По кинетике кристаллизации в соответствии с уравнением Авраами-Колмогорова могут быть определены основные характеристики кристаллических морфоз.

В условиях действия механических полей наблюдается вынужденная эластичность кристаллических полимеров, аналогичная вынужденной эластичности аморфных полимеров, но отличающаяся наличием фазовых превращений при деформации (рекристаллизации).

Следует обратить внимание на то, что для полимеров, как и для некоторых низкомолекулярных соединений возможно существование их в жидкокристаллическом состоянии. Термотропное жидкокристаллическое состояние реализуется в определенном интервале температур, гидротропное - интервале концентраций. Жидкокристаллический порядок обнаружен в аморфных полимерах и расплавах кристаллических высокомолекулярных соединений. Существует ряд своеобразных состояний, который относят к жидкокристаллическому - регулярные структуры в студнях, а также достаточно обширный класс фазопереходных линейных и сшитых полимеров.

Основные области применения полимеров, способных к проявлению жидкокристаллических свойств: теплоаккумулирующие материалы и материалы для визуализации различных свойств.

Вопросы для самопроверки.

1. Какова наиболее простая модель полимерного тела?
2. Как проявляются особенности агрегатных и фазовых состояний полимеров?
3. Почему температурные переходы в полимерных телах являются релаксационными характеристиками?
4. В рамках каких теорий рассматривается стеклование полимеров?
5. Чем различаются структурное и механическое стеклование?
6. Что называют явлением вынужденно-эластической деформации?
7. При каких особенностях строения макромолекул высокомолекулярных соединений может проявляться высокоэластическое состояние?
8. Какие основные виды релаксационных явлений можно обнаружить в высокоэластическом состоянии полимеров?
9. В чем особенности течения полимеров?
10. Каковы основные особенности полимеров в вязкотекучем состоянии?
11. Какие эффекты в расплавах полимеров отражают их вязко-упругие свойства?
12. В чем главные особенности кристаллического состояния полимеров?
13. Как можно оценить экспериментально характеристики кристаллических морфоз?
14. Чем отличается вынужденная эластичность эластичность кристаллических полимеров от вынужденной эластичности аморфных?
15. Какие основные виды мезофаз обнаруживаются у полимеров?

4.1.6. Основные методы получения высокомолекулярных соединений из мономеров, олигомеров и других полимеров

Критерии классификации методов синтеза из мономеров и олигомеров

Прежде чем приступить к изучению основных методов синтеза макромолекул студентам необходимо внимательно ощнакомиться с основными понятиями химии полимеров и, в первую очередь с представлениями о стадийности превращений мономеров и олигомеров в высокомолекулярные соединения.

Синтез полимеров из мономеров и олигомеров по реакциям полимеризации и поликонденсации. На разных этапах развития науки о полимерах критерии классификации менялись, и в настоящее время принято считать, что различия в названных процессах определяются особенностями и спецификой главной стадии синтеза – стадии формирования макромолекул

Вопросы для самопроверки

1. Какие основные стадии характерны для любого процесса синтеза полимеров?

2. Почему классификацию методов синтеза следует проводить в соответствии с особенностями стадии роста макромолекулы?

3. В чем принципиальные особенности стадии роста цепи при полимеризации и поликонденсации?

4.1.6.1. Реакция полимеризации

Основные особенности. Стадии реакции. Способы инициирования полимеризации: прямое энергетическое воздействие на мономеры или олигомеры и воздействие на исходную смесь, содержащую вещества-посредники.

Радикальная полимеризация. Применяемые способы энергетических воздействий. Инициаторы. Основные стадии: инициирование, рост цепи, прекращение роста цепи. Регуляторы и ингибиторы. Передача цепи.

Ионная полимеризация. Катализ процессов. Основные катализаторы. Особенности протекания главных стадий.

Ионно-координационная полимеризация. Влияние типа катализатора на тактичность. Реакция сополимеризации. Константы сополимеризации. Зависимость свойств сополимеров от состава и строения макромолекул.

Технические методы проведения реакции полимеризации: в массе, в растворе, в дисперсных системах.

К полимеризации относят процессы образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономера к реакционным центрам реагентов системы. Изучая реакцию полимеризации, необходимо предварительно усвоить общие особенности процесса безотносительно к природе активных центров, обратив особое внимание на специфику инициирования путем прямого физического воздействия на системы, содержащие и не содержащие вещества-посредники, а также на различные причины прекращения роста цепи.

При рассмотрении радикальной полимеризации следует сосредоточиться на изучении механизмов действия инициаторов, ингибиторов и регуляторов процесса для обеспечения понимания возможностей регулирования не только скоростей отдельных стадий, но и величин молекулярных масс.

Ионная полимеризация отличается от радикальной не только заряженностью активных центров, но и существенной зависимостью конфигурации образующейся макромолекулы от типа катализатора и условий проведения реакции. Особое внимание следует обратить на специфику протекания отдельных стадий и возможность образования «живых полимеров».

Важнейшее значение для практики имеет реакция ионно-координационной полимеризации. При ее изучении нужно усвоить причины формирования макромолекул регулярного строения, а также основные приемы регулирования макромолекулярных характеристик.

Возможности синтеза разнообразных полимеров существенно увеличиваются при использовании сополимеризации: совместной полимеризации двух и большего числа мономеров. По комплексу основных свойств сополимеры отличаются от смеси гомополимеров такого же состава. При совместной полимеризации состав сополимера зависит от строения мономеров, их соотношения, механизма реакции и условий ее проведения. Связь между соотношением мономеров в реакционной смеси и содержанием мономерных остатков в сополимере устанавливается уравнением сополимеризации. Значительная часть промышленных полимеров являются разнообразными сополимерами.

Вопросы для самопроверки

1. Как классифицируют реакции полимеризации?

2. В чем принципиальные особенности реакции радикальной полимеризации?

3. Какие энергетические воздействия могут вызвать радикальную полимеризацию?

4. Какие вещества посредники используют в реакциях радикальной полимеризации?

5. Как можно регулировать результаты радикальной полимеризации?

6. Какие разновидности ионной полимеризации обычно различают?

7. Чем отличаются ионные процессы полимеризации от радикальных?

8. В чем особенности ионно-координационной полимеризации?

9. Каковы возможности получения стереорегулярных полимеров по различным механизмам?

10. Как зависит состав сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации?

11. Какие промышленные сополимеры выпускаются в наибольших объемах?

4.1.6.2. Реакция поликонденсации

Определение. Основные мономеры, используемые в реакции поликонденсации. Виды поликонденсационных процессов. Главные стадии. Побочные реакции. Совместная поликонденсация.

Трехмерная поликонденсация.

Технические методы проведения реакций полимеризации и поликонденсации: в расплаве, в растворе, в дисперсных системах, в твердой фазе.

Поликонденсацией называется процесс образования макромолекул путем взаимодействия друг с другом реакционных центров всех реагентов системы. При изучении реакции поликонденсации важное значение имеет усвоение прежде всего особенностей строения основных мономеров для поликонденсации и приобретение навыка определения их функциональности. В зависимости от строения исходных веществ макромолекулы образуются из одного (гомополиконденсация) или двух (гетерополиконденсация) мономеров. Процесс формирования макромолекул может протекать обратимо и необратимо в зависимости от величин констант равновесия основной реакции. Важную роль при поликонденсации играют побочные реакции. Они влияют на величину молекулярной массы и разнозвенность макромолекул.

Особое место среди реакций поликонденсации занимает трехмерная поликонденсация. Для нее характерен ряд присущих только ей особенностей. Большей частью она завершается образованием неплавких и нерастворимых полимеров. Процесс характеризуется наличием «точки гелеобразования», когда формируется сплошная молекулярная сетка и резко меняются свойства системы.

Технические методы проведения полимеризации и поликонденсации во многом похожи.

Вопросы для самопроверки

1. Каковы основные отличия поликонденсации от полимеризации?

2. По каким признакам классифицируют реакции поликонденсации?

3. В чем принципиальные различия стадий роста цепи при полимеризации и поликонденсации?

4. Какие побочные реакции наблюдаются при поликонденсации?

5. В чем особенности неравновесных процессов поликонденсации?

6. Каковы основные закономерности трехмерной поликонденсации?

7. В чем похожи и чем различаются технические методы проведения реакций полимеризации и поликонденсации?

4.1.6.3. Химические превращения полимеров

Классификация реакций химических превращений полимеров.

Полимераналогичные превращения. Особенности реакционной способности полимеров. Реакции деструкции и сшивания макромолекул.

Химические реакции полимеров могут протекать без изменения степени полимеризации, с уменьшением или увеличением длины цепи. Превращения первого типа включают реакции полимераналогичных превращений (реакции функциональных групп), реакции концевых групп и внутримолекулярные превращения.

С уменьшением степени полимеризации протекают различные деградационные процессы. Их причинами могут быть часто те же, что являются и причинами образования макромолекул: физические и химические воздействия. Деструкция может протекать в результате естественных причин и при направленном воздействии с целью достижения определенных практических результатов: регенерации мономеров, снижения молекулярной массы и т.п.

Увеличение степени полимеризации протекает главным образом при «сшивании макромолекул». Этот процесс, часто называемый вулканизацией, имеет важное практическое значение, например при получении резин из каучуков, а также при синтезе различных загустителей и гелевых структур, применяемых в частности в нефтяной промышленности

Вопросы для самопроверки

1. Какие полимеры наиболее пригодны для химической модификации?

2. В чем особенности реакций полимераналогичных превращений по сравнению с реакциями низкомолекулярных соединений?

3. Как классифицируют реакции деструкции полимеров?

4. Какие полимеры подвергают направленной деструкции и зачем?

5. Какие цели преследуют, «сшивая» макромолекулы?

6. Каковы основные закономерности вулканизации?

4.1.6. Полимерные композиции

Классификация полимерных композиций

4.1.6.1 Системы полимер-растворитель. Растворы, студни, дисперсные системы.

Истинные растворы. Набухание: виды и кинетика. Давление набухания. Термодинамика растворения. Термодинамическое сродство полимера и растворителя. Осмотическое давление. Вириальные коэффициенты. Особенности фазовых диаграмм полимер-растворитель. Концентрированные растворы полимеров.

Коллоидные системы полимер-растворитель. Регулирование их устойчивости. Дисперсии и эмульсии. Особенности свойств и применения.

Полимерные студни. Классификация по характеру структурообразующей сетки. Особенности свойств. Синерезис.

Изучая этот раздел, следует твердо понять, что современные технологии всех материалов развиваются по пути создания композиционных материалов. Полимерные композиции представлены практически всеми возможными вариантами в сочетании различных фаз. Наиболее обширная группа - системы полимер - растворитель, включающие растворы, студни и дисперсные системы.

Растворы полимеров, будучи истинными растворами, тем не менее имеют ряд особенностей как свойств, так и кинетики их образования и распада. Для них характерны высокие значения вязкости, своеобразные фазовые диаграммы, высокие значения осмотического давления и вириальных коэффициентов и т.п. Сам процесс растворения часто сопровождается присущим только полимерам явлению - набуханием, которое может быть неограниченное и ограниченное. В последнем случае образуются гели или студни.

Коллоидные системы полимер - растворитель часто являются естественными продуктами синтеза полимеров в дисперсных системах, например эмульсиях. Регулирование их устойчивости осуществляется аналогично регулированию свойств низкомолекулярных дисперсных систем. Многие из полимерных дисперсных систем, в первую очередь латексы, являются продуктами, готовыми к применению.

Студнеобразные свойства систем полимер - растворитель могут проявляться как в статических, так и в динамических условиях в зависимости от типа структурной сетки, которая может иметь различную природу. Одно из важнейших применений студней в нефтяной промышленности - гелевые очистные составы.

Вопросы для самопроверки

1. Как классифицируют системы полимер-растворитель?

2. В чем особенности процессов растворения полимеров?

3. В чем особенности термодинамики растворов полимеров?

4. Чем отличаются фазовые диаграммы полимер-растворитель от соответствующих диаграмм низкомолекулярных веществ?

5. Как классифицируют дисперсные системы полимер-растворитель? В чем их особенности?

6. Как классифицируют полимерные студни?

7. В чем особенности свойств студней?

4.1.6.2 Наполненные полимеры (полимерные композиты)

Определение сложных и композиционных материалов. Классификация и кодирование композиционых материалов с использованием топологического подхода. Взаимопроникающие сетки. Композиты с макроскопическими и тонкодисперсными наполнителями. Влияние наполнителей на основные свойства материалов. Механизмы усиления. Проницаемые и непроницаемые композиты. Полимерные смеси.

К композиционным полимерным материалам (КПМ) относят дисперсные системы с не менее, чем двумя непрерывными фазами, одна из которых полимерная, или с одной непрерывной полимерной фазой и любым числом дисперсных. Классификацию и кодирование КПМ целесообразно проводить по размеру и структуре наполнителя в композите: взаимопроникающие сетки (трехмерный наполнитель), системы с макроскопическим двумерным наполнителем (слоистые материалы) и системы с одномерным наполнителем. Аналогичный принцип можно положить и в основу классификации композитов с тонкодисперсными наполнителями. Наиболее важные группы композитов функциональные и армированные.

В функциональных проявляются в основном свойства наполнителя, в усиленных - наполнителя, полимера и межфазного слоя, образующегося при взаимодействии полимера и наполнителя. В зависимости от фазового состояния наполнителя композиты могут быть проницаемыми и непроницаемыми.

Вопросы для самопроверки

1. Как классифицируют системы полимер-растворитель?

2. В чем особенности процессов растворения полимеров?

3. В чем особенности термодинамики растворов полимеров?

4. Чем отличаются фазовые диаграммы полимер-растворитель от соответствующих диаграмм низкомолекулярных веществ?

5. Как классифицируют дисперсные системы полимер-растворитель? В чем их особенности?

6. Как классифицируют полимерные студни?

7. В чем особенности свойств студней

4.2 Тематика практических занятий

Таблица 2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № раздела  дисциплины | Тема  практического  (семинарского)  занятия | Количество часов | |
| очная форма  обучения | заочная  форма  обучения |
| 2 | № 1 Современные представления о многоуровневой организации высокомолекулярных соединений | 2 | 0,5 |
| 3 | № 2 Макромолекулярные характеристики | 2 | 0,5 |
| 4 | № 3 Надмолекулярная структура полимеров | 2 | 0,5 |
| 5 | № 4 Особенности конденсированного состояния аморфных полимеров. | 2 | 0,5 |
| 6 | № 5 Особенности конденсированного состояния кристаллических полимеров. | 2 | 0,5 |
| 7 | № 6 Основные методы получения высокомолекулярных соединений: из мономеров, олигомеров и других полимеров. | 4 | 0,5 |
| 8 | № 7 Полимерные композиции | 2 | 0,5 |
| 9 | № 8 Последние достижения науки о полимерах. Обзор курса | 2 | 0,5 |
|  | Итого | 18 | 4 |

На практических занятиях подробно обсуждаются обозначенные разделы курса. Содержание соответствует рабочей программе. Там же приведены ссылки на литературу.

4.3 Лабораторные работы

Таблица 3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № раздела дисциплины | Наименование и № лабораторной работы | Количество часов | |
| очная форма  обучения | заочная  форма  обучения |
| 3 | Лабораторная работе № 1 Влияние рН и концентрации низкомолекулярного электролита на вязкость растворов полиэлектролитов | 6 |  |
| 3 | Лабораторная работа №2.Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом | 6 | 4 |
| 5 | Лабораторная работа №3.Определение вида термомеханической кривой полимера | 6 |  |
| 5 | Лабораторная работа № 6 Термический анализ ВМС | 6 |  |
| 7 | Лабораторная работа №4.Кинетика полимеризации стирола | 6 |  |
| 7 | Лабораторная работа № 5 Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол ( эпоксидных смол) | 6 | 4 |
|  | Итого | 36 | 8 |

**5 Контрольная работа**

При выполнении контрольной работы студенты изучают все основные разделы курса, относящиеся как к особенностям структуры и строения высокомолекулярных соединений, так и к особенностям проявления основных свойств, являющихся производными от конкретных структурных характеристик.

При этом они знакомятся с основной литературой по дисциплине, углубляют навыки работы с химической литературой, прежде всего с текущими периодическими изданиями. Одновременно должны приобретаться навыки работы со справочной литературой и нормативными документами, чтобы в дальнейшем правильно выбирать материалы в курсовых и дипломных проектах, а также квалифицировано оценивать продукты нефтепереработки в качестве сырья для получения и модификации высокомолекулярных соединений.

При изучении курса студент выполняет одну контрольную работу, в которой должны содержаться ответы на четыре вопроса в соответствии с вариантом задания и решение пяти задач.

В заданиях указываются номера в соответствующем перечне из 15 вариантов по каждой из четырех основных тем. Ответы на вопросы должны быть полными, четкими и ясными и изложены в том же порядке, в котором они стоят в задании.

При необходимости в ответах приводятся уравнения химических реакций, формулы, графики, схемы, таблицы. Размерность физико-химических величин должна даваться в СИ.

### **6 Задания на контрольные работы**

**Тема 1** – Общие представление о высокомолекулярных соединения

и макромолекулярных характеристиках

*Вариант1* – Изложите краткую историю развития науки о полимерах. Перечислите этапные достижения

*Вариант* 2 – Охарактеризуйте современное состояние науки о полимерах. Перечислите основные достижения и проблемы

*Вариант* 3 – Дайте определение основным понятиям химии и физики высокомолекулярных соединений

*Вариант* 4 –Приведите основные классификации высокомолекулярных соединений

*Вариант* 5 – Изложите современные представления о многоуровневой организации высокомолекулярных соединений

*Вариант* 6 – Дайте определение конфигурации макромолекул и основным конфигурационным уровням

*Вариант* 7 – Охарактеризуйте основные виды средних молекулярных масс полимеров и способы их определения. Дайте определение коэффициентам полидисперсности

*Вариант* 8 – Изложите представления о средней молекулярной массе полимеров и кривых молекулярно-массового распределения

*Вариант* 9 – Опишите методы фракционирования полимеров и построения кривых молекулярно-массового распределения

*Вариант* 10 – Изложите представления о природе гибкости полимеров. Дайте определение термодинамической и кинетической гибкости макромолекул

*Вариант* 11 – Опишите количественные критерии гибкости макромолекул

*Вариант* 12 – Охарактеризуйте особенности проявления гибкости макромолекул в открытых системах

*Вариант* 13 – Дайте характеристику понятиям: время релаксации, спектр времен релаксации и стрелка действия. Изложите возможности релаксационной спектрометрии

*Вариант 14* – Сопоставьте критерии термодинамической и кинетической гибкости

*Вариант* 15 – Опишите зависимость гибкости макромолекул от их строения

**Задачи**

1.Рассчитайте молекулярную массу полиамида в метаноле , используя экспериментальные данные ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разбавлении раствора S = 1,95 с, константы К=1,86\*10-3, в =0,47.

2. Рассчитайте молекулярную массу поликапронамида в гексафторизопропаноле, используя экспериментальные данные ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разбавлении раствора S =0,91 с, константы: К =8,7\*10-3 , в =0,45.

3. Рассчитайте молекулярную массу полиамида в м-крезоле, используя экспериментальные данные ультрацентрифугирования: константа седиментации при бесконечном разбавлении раствора S =0,77 с, константы: К =8,7\*10-3 , в=0,45.

4. Вычислить молекулярную массу мальтозы, ее плотность

d =1,5\*103 кг/м3 , вязкость раствора η=0,001 Па\*с, коэффициент диффузии D=0,373 см/сут.

5. Вычислить молекулярную массу вискозы, ее плотность

d =2,39\*103 кг/м3, вязкость раствора η =0,00115 Па\*с, коэффициент диффузии D=0,0695см /сут при t=18 С.

6. Раствор 1г белка гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление 36,5 Па при 25 oС. Определите молекулярную массу и массу частицы гемоглобина. При расчете принять, что все осмотическое давление обусловлено только частицами белка.

4. Рассчитайте молекулярную массу полистирола по характери­стической вязкости [η ]=0,105. Растворитель - толуол; константы уравне­ния Марка-Хаувинка: К=1,7\* 10-5, α=0,69.

6 Какова молекулярная масса натурального каучука, если при его растворении в бензоле характеристическая вязкость [η ] = 0,126 м /кг,

константы уравнения Марка - Хаувинка К=5\*10'5 и α =0,67?

7 Какова молекулярная масса поливинилацетата в хлороформе, если характеристическая вязкость [η] = 0,340 м /кг, константы уравнения Марка - Хаувинка К=6,5\* 10-5 и α =0,71?

8 Рассчитайте молекулярную массу нитроцеллюлозы, если характе­ристическая вязкость [η. ] = 0,204 м /кг константы уравнения Марка - Хаувинка К=0,89\*10-4 и α =0,9.

9 Рассчитайте молекулярную массу поливинилацетата в бензоле, если характеристическая вязкость [л, ] = 0,225 м /кг, константы уравнения Марка -Хаувинка К = 5,7\* 10-5 и α =0,70.

10 Установлено, что связь между характеристической вязкостью и молекулярной массой М раствора полиизобутилена при 20 °С описывается формулой [η.] = 3,6\*10-4\*М0,64. Определите молекулярную массу фракции полиизобутилена в растворе с характеристической вязкостью 1,80 м3/кг.

11 Рассчитайте молекулярную массу этилцеллюлозы в анилине, используя экспериментальные данные вискозиметрического метода (константы: К = 6,9\*10'5, α = 0,72):

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентрация раствора С кг/м3 | 1,0 | 1,75 | 2,5 | 3,25 | 4,0 |
| Удельная вязкость раствора (η.- η.0)/ η.0 | 0,24 | 0,525 | 0,875 | 1,35 | 1,84 |

12. Рассчитайте молекулярную массу поливинилацетата в ацетоне,используя экспериментальные данные вискозиметрического метода (константы: К = 4,2\*10'5, α = 0,68):

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентрация раствора С кг/м3 | 1,0 | 3 | 5 | 7 |
| Удельная вязкость раствора  η.- η.0)/ η.0 | 0,14 | 0,465 | 0,84 | 1,3 |

13. Рассчитайте молекулярную массу этилцеллюлозы в толуоле, используя экспериментальные данные вискозиметрического метода (константы: К = 11,8\* 10"5, α = 0,666):

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентрация раствора С кг/м3 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Удельная вязкость раствора  η.- η.0)/ η.0 | 0,16 | 0,19 | 0,21 | 0,24 | 0,283 |

14 Методом осмометрии определены средние молекулярные массы одного и того же образца полидисперсного полимера в хорошем и плохом растворителе. Каково соотношение между этими молекулярными массами? Объяснить ответ

15 В каком порядке изменится гибкость макромолекул следующих полимеров: полиэтилен, поли-n-ксилиден, поливиниловый спирт, полистирол, полиэтиленсульфид.

**Тема 2** – Особенности конденсированного состояния полимеров

*Вариант* 1 – Изложите современные представления о надмолекулярной организации полимерного вещества

*Вариант* 2 – Охарактеризуйте полимерные вещества как дисперсные системы. Дайте определение понятиям кластер и проходные цепи

*Вариант* 3 – Опишите особенности аморфного состояния полимеров. Перечислите основные температурные переходы и проиллюстрируйте релаксационный характер температурных переходов

*Вариант* 4 – Изложите теории стеклообразного состояния полимеров. Опишите особенности механического поведения стеклообразных полимеров

*Вариант* 5 – Дайте характеристику высокоэластического состояния полимеров. Изложите основные теории эластичности.

*Вариант* 6 – Опишите особенности проявления релаксационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии

*Вариант* 7 – Охарактеризуйте вязко-текучее состояние полимеров. Отметьте его особенности по сравнению с жидким состоянием низкомолекулярных веществ

*Вариант* 8 – Опишите зависимость вязкости расплавов полимеров от условий ее определения. Объясните влияние полидисперсности

*Вариант* 9 – Изложите особенности механизма течения расплавов полимеров

*Вариант* 10 – Рассмотрите проявления нормальных напряжений при течении расплавов полимеров

*Вариант* 11 – Охарактеризуйте особенности кристаллического состояния полимеров и фазовых переходов

*Вариант* 12 – Рассмотрите кинетику и механизм кристаллизации полимеров

*Вариант* 13 – Опишите типичные кристаллические морфозы в полимерах и их зависимость от характера внешних воздействий

*Вариант* 14 – Изложите особенности механических свойств кристаллических полимеров

*Вариант* 15 – Охарактеризуйте особенности жидкокристаллического состояния полимеров

**Задачи**

1Объяснить отличия температур стеклования следующих полимеров:

|  |  |
| --- | --- |
| Полимер | Тс, ºC |
| –CF2–CF2– | –112 |
| –CH2–CH2– | –45 |
| –NH–(CH2)5–CO– | 40 |
| –CH2–CHCl– | 80 |
| –CH2–CH(CN)– | 100 |

2 . Нарисуйте в одних координатах термомеханические кривые атактического полиметилметакрилата, полиэтилметакрилата и полибутилметакрилата

3 Нарисуйте в одних координатах термомеханические кривые бутадиен-нитрильного каучука при содержании акрилонитрила 20, 40 и 60 мол %

4 Нарисуйте зависимость модуля упругости аморфного полимера от температуры в интервале от температуры хрупкости до температуры течения.

5 Охарактеризуйте стеклообразное состояние полимеров и процесс стеклование. Зависит ли температура стеклования от скорости деформирования?

6 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?

7 Температурные области стеклования полиакрилонитрила и поливинилового спирта близки и соответствуют 110 – 120 0С, объясните почему при одинаковой степени полимеризации (1000) значения температуры текучести для поливинилового спирта на 30-40 град. выше, чем для полиакрилонитрила.

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

9 От каких факторов зависят равновесная и экспериментальная температуры плавления?

10 . Нарисуйте графики изменения градиента температур между полимером и эталонным веществом с возрастанием температуры:

а) в области плавления полимера,

б) в области кристаллизации полимера,

в) в области перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое?

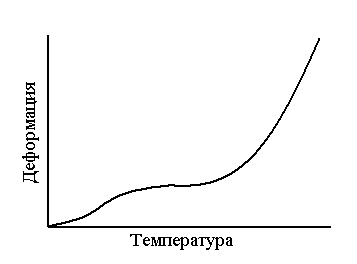
11.Каково соотношение между равновесными температурами плавления полистирола, полиэтиленоксида, полипропилена и полиэтилена?

12 Синтетические полиамиды (поликапроамид, полигексаметиленадипамид и т. д.) отличаются большей склонностью к кристаллизации, чем волокнообразующие белки. Почему?

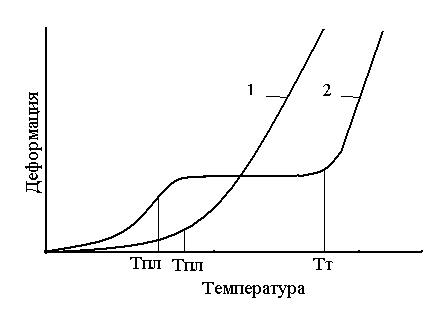
13 Полимеры цис-1,4-полиизопрен, сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (60:40), полиэтилентерефталат, полиэтилен при температуре выше Тс растягивают, затем температуру образца доводят до комнатной и снимают напряжение. Напишите формулы этих полимеров. Какие из них кристаллизуются при растяжении? 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?

14. Назовите тип полимера, к которому относится термомеханическая кривая.

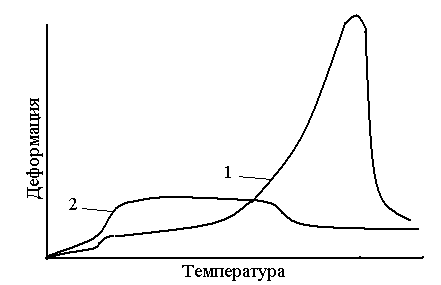
Тип а



Тип 2

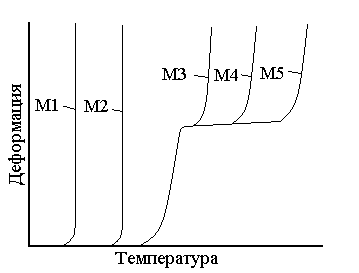


Тип 3



Тип 4

15. Поясните различия в виде термомеханических кривых.



**Тема 3** – Основные методы получения высокомолекулярных соединений из мономеров, олигомеров и других полимеров

*Вариант 1* – Проанализируйте существующие классификации методы синтеза высокомолекулярных соединений

*Вариант* 2 – Общие особенности реакции полимеризации. Основные стадии

*Вариант 3* – Радикальная полимеризация. Особенности основных стадий

*Вариант 4* – Ионная полимеризация. Особенности протекания главных стадий

*Вариант 5* – Ионно-координационная полимеризация. Влияние типа каталитической системы на тактичность образующихся макромолекул

*Вариант 6* – Реакция радикальной сополимеризации. Зависимость свойств сополимеров от состава и строения макромолекул

*Вариант 7* – Технические методы проведения реакции полимеризации: в массе, растворителе и т.д.

*Вариант 8* – Рассмотрите основные особенности поликонденсационных процессов

*Вариант 9 –*  Основные и побочные процессы при поликонденсации

*Вариант 10 –* Совместная поликонденсация и трехмерная поликонденсация

*Вариант 11 –* Технические методы проведения реакция поликонденсации: в расплаве, растворителе и т.д.

*Вариант 12 –* Классификация реакций химических превращений полимеров

*Вариант 13 –* Особенности реакционной способности полимеров. Полимераналогичные превращения

*Вариант 14 –* Реакции деструкции макромолекул

*Вариант 15 –* Реакции макромолекул, протекающие с увеличением их размера

**Задачи**

*Реакция полимеризации*

1. Приведите примеры агентов передачи цепи и ингибиторов. Как они влияют на молекулярную массу полимера и скорость полимеризации. Как можно определить скорость инициирования?

2 Можно ли получить высокомолекулярный полиаллиловый спирт методом радикальной полимеризации? Объяснить ответ.

3 . Как изменится среднечисловая степень полимеризации макромолекул образующихся в ходе радикальной полимеризации, если доля кинетических цепей, обрывающихся по механизму диспропорционирования увеличивается с 20 до 80%?

4.При катионной полимеризации получен полимер с n=5000.Как изменится n при уменьшении концентрации катализатора в 2 раза?

5 Механизм полимеризации акриламида в присутствии инициатора -перикиси бензола. Как изменится скорость реакции при той же температуре, если инициатором будет перекись бензола + диметиланилин?

6 Напишите механизм полимеризации стирола в ССl4 ( инициатор - перекись бензола). Как изменится n полимера, если заменить ССl4 на толуол ( Cs четыреххлористого углерода 90\*10-4, а толуола -0,125\*10-4)?

7 Какого состава получится сополимер, если r1=10, r2=0,5 ?

8 При катионной полимеризации вдвое увеличили концентрацию мономера. Как изменилась при этом скорость реакции? Режим стационарный.

*Поликонденсация и химические превращения полимеров*

91 К изменению каких свойств приводит хлорирование полиэтилена до конверсии 20-30%?

10 Какие новые свойства приобретет целлюлоза при замене гидроксильных групп на нитрогруппы?

11Напишите уравнение поликонденсации глутаровой кислоты (С5) и гексаметилендиамина. Определите степень завершенности реакции, если получен полимер с молекулярной массой 14800. Объясните влияние концентрации и соотношения мономеров на М. Способы смещения равновесия в сторону образования полимера.

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

13 Напишите уравнение поликонденсации аминоундекановой кислоты (С11) и рассчитайте степень завершенности реакции, если средняя молекулярная масса полимера 28000.

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

СН3

|

[ -СН2 -С - ]n [ -СН2 - СН2 ]n- [ CFCl - CF2 ]n ?

|

СН3

Дайте необходимые пояснения.

15 Составьте схему поликонденсации азелаиновой кислоты (С9) и гексаметилендиамина; определите n и М, если степень завершенности реакции 99,16%. Какие химические реакции определяют ММР при синтезе полиамидов?

**Тема 4** – Композиции на основе высокомолекулярных соединений

*Вариант* 1 – Приведите классификацию полимерных композиций. Рассмотрите особенности систем полимер-растворитель

*Вариант* 2 – Изложите основные особенности истинных растворов полимеров

*Вариант* 3 – Охарактеризуйте набухание высокомолекулярных соединений. Отметьте основные особенности кинетики процесса

*Вариант* 4 – Рассмотрите в общих чертах основные особенности термодинамики растворения и растворов полимеров

*Вариант* 5 – Опишите особенности фазовых диаграмм полимер-растворитель

*Вариант* 6 – Изложите особенности концентрированных растворов полимеров

*Вариант* 7 – Приведите примеры жидких полимерных дисперсных систем. Охарактеризуйте особенности их свойств

*Вариант* 8 – Дайте характеристику основным видам полимерных студней. Приведите примеры их использования

*Вариант* 9 – Дайте определение понятиям разбавленные и концентрированные растворы полимеров

*Вариант* 10 – Изложите особенности полимерных дисперсных систем

*Вариант* 11 – Пластификация полимеров. Механизмы пластификации

*Вариант* 12 – Охарактеризуйте особенности свойств полимерных смесей

*Вариант* 13 – Рассмотрите классификацию наполнителей для полимерных композитов

*Вариант* 14 – Охарактеризуйте особенности влияния поверхности наполнителей на свойства композитов

*Вариант* 15 – Опишите особенности получения полимерных композитов

**Задачи**

1 В одних координатах нарисовать зависимости относительного понижения давления пара растворителя над раствором полимера от мольной доли полимера в плохом, хорошем и - растворителе.

2 Определить осмотическое давление бессолевого водного раствора частично нейтрализованной ( =0.4) полиакриловой кислоты концентрации 0.02 осново-моль/л при 27оС, если степень связывания противоионов равна 0.6. R=0.082 л. атм/(К.моль).

3 Как изменяется второй вириальный коэффициент водного раствора полиакриловой кислоты при добавлении в этот раствор щелочи до точки полунейтрализации кислоты

4 Нарисовать зависимости приведенного осмотического давления от концентрации раствора для полистирола в а) бензоле и б) метилэтилкетоне (не Θ-условия)

5 Определить электростатическую составляющую энергии Гиббса поликислоты при степени диссоциации α=0.25 при 27оС, если характеристическая константа диссоциации равна 10-4 М, а при α=0.5 рК=4.5. Принять, что рК поликислоты линейно зависит от α; R=2 кал/(моль.К).

6. 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.

7 Рассчитать параметр растворимости для полиакролеина и показать расчетом, будет ли он растворяться в диоксане

8 Рассчитать параметры растворимости поликапроамида и муравьиной кислоты. Растворяется ли поликапроамид в муравьиной кислоте?

9 Рассчитать параметр растворимости поли-2,4-дицианстирола и показать расчетом, растворяется ли этот полимер в бензоле, тетрагидрофуране и α-пиперидине.

10 Рассчитать параметр растворимости смеси ацетона и этилового спирта при соотношении 85:15 (по массе) и показать,будет ли растворяться в этой смеси полиметилакрилат.

11 Показать расчетом, растворяется ли полиметилметакрилат ванилине и циклогексаноле при 25 °С.

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

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

14. Рассчитать, при каком соотношении спирта и воды растворится в этой смеси поливиниловый спирт при 25 °С.

15 Показать расчетом, растворяется ли полиэтилентерефталат в ацетоне, четыреххлористом углероде и ацетоне.

7 Содержание и оформление контрольных работ

Приводятся следующие требования к оформлению контрольных работ: контрольные работы выполняются на листах формата А4 по ГОСТ 2.301-68. Текст должен быть выполнен рукописно. Рукописный текст может быть записан на одной стороне листа формата А4 с высотой прописных букв не более 10 мм. Текст следует размещать, соблюдая размеры полей:

правое –15 мм;

левое – 30 мм;

верхнее - 15 мм;

нижнее – 25 мм.

При оформлении текста, заголовков, иллюстраций, таблиц, и приложений следует руководствоваться с требованиями ГОСТ Р 1.5-2002, ГОСТ 2.105-95, используя стандартную терминологию, а при ее отсутствии принятую в технической литературе.

Применяемые наименования величин в выполненном задании должны соответствовать требованиям ГОСТ 8.417-2003 и ОК 015-94.

Листы контрольной работы нумеруют арабскими цифрами. Номер листа проставляют на нижнем поле листа справа. На титульном листе номер листа не проставляют.

Оформление иллюстраций в форме графиков и диаграмм выполняют Р 50-77-88.

Требования к структуре и содержанию разделов контрольной работы:

*- Содержание -* располагаютпосле титульного листа и записываютстрочными буквами с первой прописной, в которое включают наименования всех вопросов;

- *Основная часть*, в которой приводятся: описательная информация, промежуточные математические доказательства, методики, формулы, расчеты др.;

- *Список использованных источников*, в которых приводятся сведения об использованных источниках, упомянутых в тексте контрольной работы в порядке их упоминания по ГОСТ 7.1-2003.

***Пример***

**Семенов, В. В.** Философия: итог тысячелетий. Философская психология [Текст] / В. В. Семенов, Рос. акад. наук, Пущин. науч. центр, Ин-т биофизики клетки, Акад. проблем сохранения жизни. – Пущино : ПНЦ РАН, 2000. – 64, [3] с. ; 22 см. – Рез.: англ. – Библиогр.: с. 60-65. – 200 экз. – ISBN 5-201-14433-0.

**Щепакин, М. Б.** Реклама. Дипломное проектирование [Текст] : учеб. пособие для вузов по специальности «Реклама» / М. Б. Щепакин, Г. М. Мишулин ; М-во образования Рос. Федерации ГОУ ВПО, Кубан. гос. технол. ун-т. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Краснодар : Изд-во КубГТУ, 2004. – 145 с. ; 23 см. – Библиогр.: с. 24-33. – 500 экз. – isbn 5-8333-0136-Х.

#### **Российская Федерация. Трудовой кодекс (2002).** Трудовой кодекс Российской Федерации [Текст] : офиц. текст. – М. : Золотой теленок, 2002. – 223 с. ; 20 см. – 15000 экз. – isbn 5-88257-035-2.

*Запись под заглавием*

#### Трудовой кодекс Российской Федерации [Текст]. – М. : Золотой теленок, 2002. – 223 с. ; 20 см. – 15000 экз. – isbn 5-88257-035-2.

*Нормативные документы*

Правила безопасности при обслуживании гидротехнических сооружений и гидромеханического оборудования энергоснабжающих организаций [Текст] : РД 153-34.0-03.205-2001: утв. М-вом энергетики Рос. Федерации 13.04.01 : ввод. в действие с 01.11.01. – М : ЭНАС, 2001. – 158, [1] с. ; 22 см. – В надзаг.: … РАО «ЕЭС России». – 5000 экз. – isbn 5-93196-091-0.

*Промышленный каталог*

Оборудование классных комнат общеобразовательных школ [Текст] : каталог / М-во образования РФ, Моск. гос. пед. ун-т. – М. : МГПУ, 2002. - 235 с. ; 21 см. – В тексте привед. наименования и адреса изготовителей. – 600 экз.

**8 Вопросы для подготовки к экзамену**

1. Цели и задачи дисциплины "Высокомолекулярные соединения".
2. Краткая история развития науки о полимерах. Этапные достижения. Выдающиеся российские и зарубежные ученые.
3. Современное состояние науки о полимерах. Основные проблемы и перспективы.
4. Основные определения и понятия науки о полимерах: макромолекула, элементарное (повторяющееся) звено, структурное звено, степень полимеризации.
5. Классификация макромолекул.

6. Современные представления о строении высокомолекулярных соединений. Понятие о многоуровневой организации вещества.

7. Взаимосвязь показателей свойств с особенностями структурной организации вещества.

8. Основные макромолекулярные характеристики

9. Конфигурация и конфигурационные уровни.

10. Тактичность полимеров: атактические, изотактические, синдиотактические и др. структуры. Влияние тактичности на свойства макромолекул и полимерного вещества.

11. Молекулярные массы и способы их выражения: среднечисловая, среднемассовая и Z-средняя молекулярные массы.

12. Коэффициенты полидисперсности.

13. Дифференциальные и интегральные кривые молекулярно-массового распределения. Принципы их построения.

14. Методы фракционирования полимеров: дробное осаждение, дробное растворение, гель-проникающая хроматография и др.

15. Влияние молекулярно-массового распределения на свойства полимерных.

16. Гибкость макромолекул. Природа гибкости макромолекул. Персистентная и поворотно-изомерная модели.

17. Термодинамическая и кинетическая гибкость.

18. Количественные характеристики термодинамической гибкости: Гибкоцепные и жесткоцепные полимеры.

19. Гибкость макромолекул в открытых системах.

Кинетическая гибкость. Понятие о времени релаксации, спектре времен релаксации и стрелке действия.

20. Принцип температурно-временной эквивалентности.

21. Надмолекулярная организация полимеров. Первичная, вторичная, третичная и др. структуры макромолекул.

22. Виды надмолекулярных структур (НМС): организованные и неорганизованные, дискретные и флуктуационные, термодинамически и кинетически стабильные.

23. Основные геометрические формы.

24. Влияние НМС на показатели свойств полимерных систем

25. Полимерные вещества как дисперсные системы. Кластеры и проходные цепи.

26. Особенности агрегатных и фазовых состояний ВМС.

27. Особенности аморфного состояния полимеров. Температурные переходы в аморфных полимерах Релаксационный характер температурных переходов.

28. Стеклообразное состояние. Теории стеклования: кинетическая, свободного объема, термодинамическая. Структурное стеклование. Связь с показателями свободного объема (плотности упаковки).

29. Особенности деформации стеклообразных полимеров. Явление вынужденной эластичности.

30. Механическое стеклование, физико-химическое стеклование, химическое стеклование. Влияние структуры полимера на температуру стеклования.

31.Высокоэластическое состояние полимеров. Характерные признаки высокоэластического состояния.

32. Концепция идеального каучука. Теории высокоэластичности: молекулярная, термодинамическая, статистическая.

33. Деформации реальных каучуков. Релаксационные явления: релаксация напряжения и деформации, гистерезисные явления и др. Влияние строения полимера на проявление высокоэластических свойств.

34. Вязко-текучее состояние полимеров. Особенности перехода в вязко-текучее состояние.

35. Механизм течения расплавов высокомолекулярных веществ. Зависимость вязкости от условий определения: вида деформации,скорости ее приложения, температуры, давления.

36. Аномалии вязкости. Влияние полидисперсности.

37. Вязко-упругие свойства расплавов полимеров: эффект Вайссенберга, высоко-эластическое восстановление и высокоэластическая турбулентность.

38. Особенности кристаллического состояния полимеров. Специфика фазовых переходов.

39. Особенности термомеханических кривых кристаллических полимеров.

40. Механизм кристаллизации: зародышеобразование, рост кристаллов. Кинетика кристаллизации: уравнение Авраами.

41. Влияние структуры полимера на кристаллизацию. Морфология кристаллов. Влияние напряжения на кристаллизацию.

42. Особенности механического поведения кристаллических полимеров.

43. Виды жидкокристаллических структур в полимерах.

44. Термотропные и гидротропные жидкие кристаллы (ЖК).

45. Ориентационный жидкокристаллический порядок в аморфных полимерах и расплавах кристаллических полимеров.

46. Пластичные кристаллы

47. Критерии классификации методов синтеза из мономеров и олигомеров

48. Основные особенности реакции полимеризации. Стадии реакции.

49.Способы инициирования полимеризации: прямое энергетическое воздействие на мономеры или олигомеры и воздействие на исходную смесь, содержащую вещества-посредники.

50. Радикальная полимеризация. Применяемые способы энергетических воздействий.

51. Инициаторы радикальной полимеризации.

52. Основные стадии: инициирование, рост цепи, прекращение роста цепи.

53. Регуляторы и ингибиторы в реакциях радикальной полимеризации. Передача цепи.

54. Ионная полимеризация. Катализ процессов.

55. Основные катализаторы. Особенности протекания главных стадий.

56. Ионно-координационная полимеризация. Влияние типа катализатора на тактичность. Ценовые катализаторы.

57. Реакция сополимеризации. Константы сополимеризации.

58. Зависимость свойств сополимеров от состава и строения макромолекул.

59.Технические методы проведения реакции полимеризации: в массе, в растворе, в дисперсных системах.

60. Реакция поликонденсации. Определение и основные мономеры

61. Виды поликонденсационных процессов. Главные стадии. Побочные реакции.

62. Совместная поликонденсация.

63. Трехмерная поликонденсация.

64. Технические методы проведения реакции поликонденсации: в расплаве, в растворе, в дисперсных системах, в твердой фазе.

65. Классификация реакций химических превращений полимеров.

66. Полимераналогичные превращения. Особенности реакционной способности полимеров.

67.Реакции деструкции

68. Реакции сшивания макромолекул.

69. Классификация полимерных композиций

70. Системы полимер-растворитель.

71. Истинные растворы полимеров.

72. Набухание: виды и кинетика. Давление набухания.

73. Термодинамика растворения. Термодинамическое сродство полимера и растворителя. Осмотическое давление. Вириальные коэффициенты.

74. Особенности фазовых диаграмм полимер-растворитель. Концентрированные растворы полимеров.

75. Коллоидные системы полимер-растворитель. Регулирование их устойчивости. Дисперсии и эмульсии. Особенности свойств и применения.

76. Полимерные студни. Классификация по характеру структурообразующей сетки. Особенности свойств. Синерезис.

77. Определение сложных и композиционных материалов.

78. Классификация и кодирование композиционых материалов с использованием топологического подхода.

79. Полимерные композиты типа взаимопроникающих сеток.

80. Композиты с макроскопическими наполнителями.

82. Композиты с тонкодисперсными наполнителями.

83. Влияние наполнителей на основные свойства материалов.

84. Механизмы усиления армированных материалов.

85. Проницаемые и непроницаемые композиты.

86. Полимерные смеси.

**9 Список рекомендуемой литературы**

9.1 Основная и дополнительная литература

###### Основная:

.1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для бакалавров– М.: Издательство Юрайт.,2013.- 602 с.

2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров.- М.: Научный мир, 2007.-576 с.

*Дополнительная:*

3. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. Для вузов/ Юрий Денисович Семчиков. – Н.Новгород: Издательство Нижегородского государственного университета им.Н.И. Лобачевского; М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 368 с.

4. Кузнецов В.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физике полимеров.- М.:Химия,1977.- 256 с.

5. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: Учеб.пособие для вузов.-М.:Химия,1989.-432 с.

6. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол.вузов.- М.:Высш.шк.,1988.-1988.-312 с.

7. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров/ Пер. с англ. Под ред.А.Я.Малкина.- М.:Химия,1976.- 416 с.

8. Принципы создания композиционных материалов/ Ал.Ал.Берлин, С.А.Вольфсон, В.Г.Ошмян и др.- М.:Химия,1990.- 240 с.

9 Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.:Химия,1980.- 304 с.

10 Промышленные полимерные композиционные материалы./Пер. с англ.- М.:Химия,1980.- 472 с.

9.2 Средства обеспечения усвоения дисциплины

9.2.1. Перечень учебно-методической документации по дисциплине.

1 Высокомолекулярные соединения: метод. указания к лабораторным работам для студентов всех форм обучения направления 08.03.01-Химическая технология/ Сост. С.Г.Шабалина; Кубан. гос. технол. ун-т. Каф. Технологии нефти и газа. – Краснодар.: 2017. – 51 с. Режим доступа: http://moodle.kubstu.ru (по паролю)..

3 Высокомолекулярные соединения.: методические указания по самостоятельной работе для студентов очной формы обучения направления 18.03.01-Химическая технология/ Сост. С.Г. Шабалина; Кубан. гос. технол. ун-т. Каф. Технологии нефти и газа. – Краснодар.: Изд. КубГТУ, 2017. – 15с. Режим доступа: http://moodle.kubstu.ru (по паролю)

4 Высокомолекулярные соединения; методические указания к практическим занятиям для студентов всех форм обучения направления 18.03.01-Химическая технология/Сост. С.Г.Шабалина; Кубан. гос. технол. ун-т. Каф. Технологии нефти и газа. – Краснодар.: Изд. КубГТУ, 2017. – 24с. Режим доступа: http://moodle.kubstu.ru (по паролю)..

9.2.2 Перечень программного обеспечения

*Интернет-ресурсы*

**1 Государственная публичная научно-техническая библиотека России (ГПНТБ России)** Регион: Москва. Режим доступа: <http://www.gpntb.ru/>

2.ЭБС «ZNANIUM.COM» ООО издательства «ИНФРА-М» Режим доступа: <http://www.znanium.com>

3.ЭБС «Лань» Издательства «Лань». Режим доступа: https://e.lanbook.com/

4 ЭБС «Юрайт». Издательство ЮРАЙТ. Режим доступа : https://biblio-online

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания

Составитель Шабалина Светлана Григорьевна

Чеников Игорь Всеволодович

Компьютерная верстка С.Г. Шабалина