


Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

УТВЕРЖДЕНО
решением Ученого совета института
медицины, экологии и физической культуры
18 мая 2022 г., протокол № 9/239

Председатель _____ / В.И. Мидленко /
подпись расшифровка подписи
18 мая 2022 г.



РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Дисциплина	Высокомолекулярные соединения
Факультет	Экологический
Кафедра	Общей и биологической химии
Курс	4

Направление (специальность) **04.03.01 Химия**

Направленность (профиль/специализация) Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность

Форма обучения **Очная**

Дата введения в учебный процесс УлГУ: « 1 » сентября 2022 г.

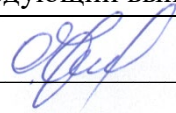
Программа актуализирована на заседании кафедры: протокол № 1 от 30.08.2023 г.


Программа актуализирована на заседании кафедры: протокол № 1 от 29.08.2024 г.

Программа актуализирована на заседании кафедры: протокол № _____ от _____ 20 ____ г.

Сведения о разработчиках:

ФИО	Кафедра	Должность, ученая степень, звание
Жуков Константин Петрович	Общей и биологической химии	к.б.н., доцент

СОГЛАСОВАНО
Заведующий выпускающей кафедрой
( / <u>Шроль О.Ю.</u> /
<u>« 16 » мая 2022 г.</u>

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

1 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Целью освоения дисциплины

1 Изучить основы науки о полимерах и ее важнейшие практические приложения: свойства высокомолекулярных соединений, отличные от свойств низкомолекулярных веществ, методы синтеза и химической модификации полимеров, особенности агрегатных, фазовых и физических состояний полимеров.

Задачи освоения дисциплины:

1. Изучение состава ВМС;
2. Изучение общих закономерностей анализа состава и свойств ВМС;
3. Формирование умений и навыков для решения проблемных и ситуационных задач в области химии высокомолекулярных соединений.

2 МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП:

Дисциплина относится к обязательным дисциплинам базовой части учебного плана, базируется на знаниях и умениях, выработанных при прохождении предшествующих курсов (неорганическая химия, аналитическая химия и др.), углубляет фундаментальную естественнонаучную подготовку студентов по направлению подготовки бакалавров 04.03.01 Химия.

Данная дисциплина изучается на 4 курсе.

3 ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ (МОДУЛЮ), СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОПОП


Код и наименование реализуемой компетенции	Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с индикаторами достижения компетенций
ПК-3: Владеет системой фундаментальных химических понятий	<p>Знать: фундаментальные законы и понятия химии высокомолекулярных соединений</p> <p>Уметь: применять фундаментальные законы в химии</p> <p>Владеть: системой фундаментальных понятий и методологических аспектов химии высокомолекулярных соединений.</p>

ОБЩАЯ ТРУДОЕМКОСТЬ ДИСЦИПЛИНЫ

4.1. Объем дисциплины в зачетных единицах (всего) 3 ЗЕТ

4.2. По видам учебной работы (в часах): 108

Вид учебной работы	Количество часов (форма обучения - очная)	
	Всего по плану	В т.ч. по семестрам
		7
1	2	3
Контактная работа обучающихся с преподавателем в соответствии с УП	90	90


Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Аудиторные занятия:	90	90
лекции	36	36
семинары и практические занятия	18	18
лабораторные работы, практикумы	36	36
Самостоятельная работа	18	18
Форма текущего контроля знаний и контроля самостоятельной работы: тестирование, контрольная работа, коллоквиум, реферат и др. (не менее 2 видов)	Тестирование, устный опрос	Тестирование, устный опрос
Курсовая работа	-	-
Виды промежуточной аттестации	Зачет	Зачет
Всего часов по дисциплине	108	108

4.3 Содержание дисциплины (модуля.) Распределение часов по темам и видам учебной работы:

Форма обучения: очная

Название разделов и тем	Все-го	Виды учебных занятий					Форма текущего контроля знаний
		Аудиторные занятия			Занятия в интерактивной форме	Самостоятельная работа	
		Лекции	Практические занятия, семинары	Лабораторные работы, практикумы			
Основные понятия. Классификация полимеров. Мономеры для синтеза полимеров.		1	1			1	Тест, задачи
Молекулярные массы полимеров, молекулярно- массовое распределение и методы их определения		3	1	3	3	1	Тест, задачи
Свойства и характеристики изолированных макромолекул		3	2	3	3	2	Тест, задачи
Макромолекулы в растворах. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе . Вязкость.		3	2	3	3	2	Тест, задачи
Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты)		3	2	3	3	2	Тест, задачи
Концентрированные растворы полимеров, гели		3	2	3	3	2	Тест, задачи
Агрегатные, фазовые и физические состоя-		3	2	3	3	2	Тест, задачи

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

ния полимеров. Стеклообразное состояние полимеров.							
Высокоэластическое состояние полимеров.	3	2	3	3	2	Тест, задачи	
Вязкотекучее состояние полимеров.	3	2	3	3	2	Тест, задачи	
Полимеризация	3	2	3	3	2	Тест, задачи	
Сополимеризация	3		3	3		Тест, задачи	
Поликонденсация	3		4	4		Тест, задачи	
Химические свойства и химические превращения полимеров	3		3	3		Тест, задачи	
ИТОГО	36	18	36	36	18		

5 СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Основные понятия. Мономер, полимер, олигомер. Средние молекулярные массы (ММ) полимеров. Макромолекула, полимерная цепь, повторяющееся звено цепи, степень полимеризации. Связь между ММ мономера и полимера, специфика понятия «молекулярная масса полимера» применительно к полимерным веществам.


Способы записи химических формул молекул полимеров, номенклатура полимеров.

Классификация полимеров по химической природе атомов, образующих главную цепь полимера; гомоцепные и гетероцепные полимеры. Классификация по геометрии строения цепи – линейные, разветвленные, сетчатые, гребнеобразные, лестничные, звездообразные. Гомополимеры и сополимеры, типы сополимеров: статистические, блок- и привитые сополимеры. Примеры.

Классификация полимеров по принадлежности макромолекулы к определенному классу химических соединений: полиолефины, полидиены, полиэфиры (простые и сложные), полиамиды, поликарбонаты, полиуретаны, полисилоксаны и др.). Примеры. Классификация полимеров по реакциям их получения. Примеры. Классификация полимеров по характеристике регулярности строения главной цепи. Примеры.

Молекулярные массы полимеров, молекулярно-массовое распределение и методы их определения. Молекулярная масса (ММ) полимеров как средняя количественная характеристика массы молекул полимеров. Среднечисленная, среднемассовая и средневязкостная молекулярная масса. Практические методы измерения ММ.

Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Уравнение Ньютона. Вязкость низкомолекулярных жидкостей, вязкость растворов полимеров. Методы измерения вязкости растворов. Устройство вискозиметров Оствальда и Уббелюде. Закон Пуазейля как основа метода определения вязкости в капиллярных вискозиметрах. Ламинарный и турбулентный поток. Закона Ньютона. Относительная, приведенная и характеристическая вязкость, их размерности. Связь характеристической вязкости с ММ полимера. Уравнение Марка-Хаувинка-Куна. Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы полимера. Зависимость характеристической вязкости от природы растворителя, температуры. Константа Хаггинса как мера оценки термодинамического «качества» растворителя. Молекулярно-массовое распределение, интегральные и дифференциальные


Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

кривые распределения. Методы фракционирования полимеров. Методы определения молекулярно-массового распределения полимеров.

Структура полимеров. Уровни структурной организации полимеров: химическое строение цепи, конфигурация и конформация цепи, надмолекулярная структура. Типы конфигурационной изомерии полимерных цепей. Конфигурационные изомеры: цис-, транс изомеры; изомеры, возникающие в результате присоединения по типу голова-к-голове и голова-к-хвосту; стереоизомеры. Примеры. Внутреннее вращение в молекулах с одинарной связью. Конформации молекул *trans*, *gauch*, *cis*. Потенциальный барьер вращения и факторы, определяющие его величину. Конформации макромолекул. Гибкость цепи полимеров. Гауссовы клубки макромолекул. Агрегатные и фазовые состояния веществ. Аморфные, кристаллические, кристаллизующиеся полимеры (примеры). Влияние строения полимера на его способность находиться в различных фазовых и агрегатных состояниях. Надмолекулярная структура аморфных полимеров. Домены. Кристаллизация полимеров. Условия, необходимые для кристаллизации полимеров. Влияние энтальпии и энтропии процесса на величину равновесной температуры плавления полимера. Температуры плавления важнейших кристаллических полимеров, производимых промышленностью (ПЭ, ПП, ПА, ПТФЭ, ПЭТФ). Степень кристалличности полимеров. Монокристаллы полимеров и сферолиты. Условия их образования. Типы сферолитов. Ориентированное состояние полимеров. Структура волокон и пленок полимеров.


Деформационные свойства полимеров в различных фазовых и физических состояниях. Фазовые и физические состояния полимеров. Различие понятий «фаза» и «агрегатное состояние». Аморфные и кристаллические полимеры. Влияние строения цепи и способа синтеза полимеров на их способность к образованию аморфных или кристаллических структур. Три физических состояния аморфных полимеров. Температуры переходов: температура стеклования (T_g) и температура текучести (T_f). Термомеханический метод исследования полимеров и его использование для оценки температур переходов в полимерных телах. Зависимость от гибкости цепи и природы полимеров. Кинетический сегмент цепи, его зависимость от гибкости цепи полимера. Температуры стеклования полимеров различных классов. Высокоэластическое состояние полимеров. Термодинамика и молекулярный механизм эластичности. Роль энтропии и энергии процесса в развитии высокоэластической деформации. Релаксационная природа эластичности. Гистерезисные явления при развитии деформации эластомеров. Стеклообразное состояние полимеров. Пластификация. Механизмы пластификации. Пластификаторы. Примеры. Деформационные кривые полимерных стекол. Примеры. Образование шейки. Вынужденная эластичность полимерных стекол, ее механизм. Практическое значение явления вынужденной эластичности. Течение жидкостей. Уравнение Ньютона. Ньютоновское и неньютоновское течение. Единицы измерения

вязкости. Вязкотекучее состояние полимеров. Температурный диапазон проявлений вязкотекучих характеристик полимеров. Физические состояния кристаллических полимеров. Кристаллизующиеся полимеры. Особенности деформационных кривых пленок, полученных из кристаллических полимеров. Примеры. Механизм разрушения полимеров. Прочность полимеров при постоянном напряжении и при деформировании в условиях нарастающего напряжения. Разрывная прочность полимеров. Понятия о композиционных полимерных материалах; армированные и наполненные полимеры. Примеры композитов, широко используемых в практике. Термомеханические кривые (с указанием температур переходов наиболее распространенных в практике полимеров: полистирола, полиметилметакрилата, поливинилхлорида, полиэтилена; натурального каучука, полиизобутилена, полибутадиена (ПБ) и сополимеров бутадиена со стиролом (СКС) и акрилонитрилом (СКН) и резин на их основе; полиамидов, сложных и простых полиэфиров (полиэтилентерефталата, полиэтиленоксида).

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Растворы высокомолекулярных соединений. Особенности растворения веществ с высокой молекулярной массой. Приготовление растворов полимеров. Способы представления концентрации полимеров. Признаки истинных и коллоидных растворов полимеров, условия их образования. Отклонения от идеальности в растворах полимеров и их причины. Термодинамические критерии растворимости и доказательство термодинамической равновесности растворов полимеров. Термодинамика растворения полимеров с различной гибкостью цепи. Энтальпия растворения. Влияние различных факторов на знак и величину энтальпии растворения. Изменение энтропии при растворении эластомеров, стеклообразных и кристаллических полимеров. Влияние температуры на растворимость полимеров. Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель для аморфных и кристаллических полимеров, их специфика в сравнении с диаграммами низкомолекулярных веществ. Примеры. Влияние на растворимость химической природы полимера и растворителя. Термодинамическое «качество» растворителя и методы его оценки. Влияние молекулярной массы полимера, степени кристалличности и наличия поперечных химических связей на его растворимость. Ограниченное и неограниченное набухание. Равновесная степень набухания и методы ее определения. Осмотическое давление растворов полимеров, его зависимость от природы растворителя и концентрации. Применение закона Вант Гоффа. Второй вириальный коэффициент. Θ -условия. Концентрированные растворы полимеров. Пластифицированная система как пример концентрированного раствора полимера. Практическое значение пластификации. Сольватация и ассоциация в растворах полимеров, влияние природы растворителя на ассоциативные характеристики растворов полимеров. Гели полимеров, их типы. Структура гелей. Значение гелей для химии природных высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов) и синтетических полимеров. Полиэлектролиты. Химические и физико-химические особенности поведения в растворе ионизирующихся макромолекул (поликислот, полиоснований и их солей). Количественные характеристики силы поликислот и полиоснований. Кооперативные конформационные превращения ионизирующихся полипептидов в растворах. Изоэлектрическая и изоионная точка. Амфотерные полиэлектролиты.


Синтез полимеров. Полимеризация и сополимеризация. Полимеризация, основные характеристики процесса. Строение мономеров, способных к полимеризации. Влияние различных факторов, улучшающих и, напротив, уменьшающих реакционную способность мономеров. Термодинамика полимеризации. Полимеризация ненасыщенных соединений, напряженных циклов. Роль энтальпии и энтропии процесса в осуществлении реакции полимеризации. Влияние температуры на возможность осуществления полимеризации различных по природе мономеров. Цепная и ступенчатая полимеризация, их основные особенности. Радикальная полимеризация, стадии развития процесса. Способы инициирования свободно-радикальной полимеризации: фото-, термическое инициирование, использование химических инициаторов. Примеры. Кинетика свободно-радикальной инициированной полимеризации. Влияние концентрации инициатора на степень полимеризации образующегося полимера. Особенности роста цепи, процессы, осложняющие рост линейной цепи полимера. Передача цепи на другую цепь и растворитель. Понятие о реакции теломеризации. Образование цепей по типу «голова-хвост» и «голова-голова», «хвост-хвост». Атактическое строение продуктов свободно-радикальной полимеризации. Влияние примесей, прерывателей цепи на молекулярную массу полимера. Варианты обрыва цепи при свободно-радикальной полимеризации в зависимости от строения использованного в реакции мономера. Радикальная сополимеризация. Уравнение состава сополимера (уравнение Майо-Льюиса). Константы сополимеризации и их роль в образовании сополимеров различного состава (примеры для различных соотношений между константами r и r_1). Ионная полимеризация, ее виды в зависимости от природы мономера и типа применяемого катализатора. Катионная полимеризация. Катализаторы и сокатали-

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

заторы. Рассмотрение процесса катионной полимеризации на примере синтеза полиизобутилена. Кинетика процесса. Анионная полимеризация, применяемые в реакции катализаторы. Основные стадии процесса. Понятие о “живых цепях”, их роль в создании новых полимеров. Анионно- координационная полимеризация. Типы применяемых катализаторов. Синтез стереорегулярных полимеров на катализаторах Циглера-Натта. Стереорегулярные изо- и синдиотактические полимеры. Примеры стереорегулярных винильных и полидиеновых полимеров, производимых промышленностью (их формулы строения цепи). Ступенчатая полимеризация циклов и мономеров типа диизоцианатов на примере синтеза полиамидов, полиэфиров (из лактамов и лактонов алифатических кислот) и синтеза полиуретанов. Получение сетчатых полимеров в реакции полимеризации (на примере сетчатых полиуретанов и некоторых сополимеров на основе мономеров винилового ряда). Способы проведения реакции полимеризации и сополимеризации в лаборатории и в технике. Полимеризация в массе жидкого мономера. Полимеризация в растворе (различные варианты метода). Полимеризация в эмульсии. Сравнение чистоты полимеров, полученных в эмульсионной, бисерной полимеризации, полимеризации в растворе, с продуктами полимеризации в массе мономера. Оценка экологической надежности методов. Влияние температуры на ММ продуктов полимеризации. Порядок величин молекулярных масс продуктов полимеризации.

Синтез полимеров. Поликонденсация. Реакция поликонденсации, ее основные особенности, отличие от реакции полимеризации. Строение мономеров, способных вступать в реакции поликонденсации. Функциональность мономеров и их способность образовывать линейные и сетчатые полимеры. Примеры. Кинетика поликонденсации. Равновесная и неравновесная поликонденсация, гомо- и гетерополиконденсация. Примеры. Регулирование ММ. Уравнение Карозерса. Способы проведения линейной поликонденсации в массе мономеров (в расплаве), в растворе, на границе раздела фаз. Особенности поликонденсации на границе фаз: скорость процесса, обрыв цепи, величины получаемых в реакции молекулярных масс полимеров. Трехмерная поликонденсация. Стадии протекания реакции, необходимость разделения стадий получения линейных и разветвленных полимеров от стадии образования сетчатого полимера. Рассмотрение особенностей реакции на примере синтеза новолачных и резольных фенол-формальдегидных смол. Синтез блок- и привитых сополимеров. Использование поликонденсации и «живых цепей» полимеров для синтеза этого класса сополимеров. Понятие о термоэластопластах.

Химические реакции и химические превращения полимеров. Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные перегруппировки. Особенности протекания реакций полимераналогичных превращений с учетом роли локального окружения групп в цепи, изменения реакционной способности групп по мере протекания процесса. Отличие полимераналогичных превращений от реакций соответствующих функциональных групп в низкомолекулярных соединениях. Получение различных производных целлюлозы, получение поливинилового спирта и его производных как примеры полимераналогичных превращений. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации. Реакции деструкции и сшивания полимерных цепей. Физическая деструкция под влиянием тепла, света, механического воздействия на полимер. Механизм процессов, способы защиты от физической деструкции при формировании и эксплуатации полимеров и изделий из них. Химическая гидролитическая деструкция гетероцепных полимеров. Примеры. Реакции ацидолиза, аминолиза, гликолиза, как реакции гидролитического типа и их роль в получении поликонденсационных полимеров. Примеры возможных реакций этого типа при образовании полиэфиров, полиамидов. Химическая окислительная деструкция, механизм реакций окисления полимеров различного химического строения. Антиоксиданты. Реакция сшивания полимерных цепей. Сшивание

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

под действием температуры, терморезактивные и термопластичные полимеры. Примеры. Вулканизация каучуков, типы вулканизирующих агентов. Цель осуществления вулканизации, ее влияние на свойства полученных из каучуков резин. Примеры вулканизации каучуков СКИ, НК, полихлоропрен, СКЭП. Отверждение пластмасс, цель проведения процесса. Примеры отверждения олигомерных соединений типа эпоксидов и новолачных смол. Сшивание пластмасс в ходе воздействия физических и химических агентов на готовые полимеры или изделия из них (на примере ПЭ, ПВХ и других полимеров).

Наиболее важные синтетические и природные полимеры. Технологическое оформление синтеза полимеров и характеристики основных промышленных полимеров. Основные технические методы получения полимеров, а также изделий из них: пленок, волокон, резин, пластмасс и др. Природные полимеры. Строение, свойства, значение. Натуральный каучук, целлюлоза, белки, нуклеиновые кислоты. Химические формулы, строение и способы получения важнейших полимеров: пластмасс, ПЭ, ПП, ПСТ, ПВХ, ПММА, ПАН, ПК, ПА-6, ПА-6,6, ПЭТФ, ПТФЭ, каучуков – НК, СКИ, ПИБ, ПДМС, ПХП, сополимеров типа СКС, СКМС, СКЭП.

5 ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ И СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

Растворы высокомолекулярных соединений

Набухание. Типы набухания. Кинетика набухания. Равновесная степень набухания и методы ее определения. Практическая значимость явления набухания.

Природа растворов высокомолекулярных соединений. Фазовые равновесия в растворах высокомолекулярных соединений. Фазовые диаграммы состояния систем полимер-растворитель. Критические температуры растворения. Термодинамические критерии критических температур растворения. Зависимость критической температуры растворения от молекулярной массы высокомолекулярного соединения. Практическая значимость явления ограниченной растворимости высокомолекулярных соединений. Физико-химические основы фракционирования высокомолекулярных соединений. Методы фракционирования: дробное растворение, дробное осаждение, турбидиметрическое титрование, гель-проникающая хроматография. «Умные» термочувствительные высокомолекулярные соединения.


Теория Флори – Хаггинса. Решеточная модель раствора высокомолекулярного соединения. Энтропия растворения. Причины отклонения свойств растворов высокомолекулярных соединений от свойств идеальных растворов.

Уравнение состояния полимера в растворе (уравнения осмотического давления). Второй вириальный коэффициент и константа Хаггинса. θ - условия: θ -температура и θ -растворитель. Термодинамическое качество растворителя.

Конформации макромолекул в разбавленных растворах.

Невозмущенные размеры макромолекулы. Связь невозмущенных размеров с величиной термодинамического сегмента. Коэффициент линейного увеличения размеров макромолекулярного клубка (коэффициент набухания макромолекулы).

Определение молекулярной массы и размеров макромолекулы.

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Определение среднечисловой молекулярной массы: осмометрия, метод концевых групп. Определение среднемассовой молекулярной массы и среднеквадратичного радиуса инерции методом светорассеяния. Определение Z-средней молекулярной массы методом ультрацентрифугирования.

Гидродинамические свойства макромолекул. Уравнение Пуазейля. Абсолютная, относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкости. Уравнение Хаггинса. Вискозиметрическая константа Хаггинса. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой высокомолекулярного соединения: уравнение Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады. Связь характеристической вязкости со среднеквадратичным расстоянием между концами цепи: уравнение Флори – Фокса. Определение коэффициента линейного увеличения размеров макромолекулярного клубка методом вискозиметрии.

Полиэлектролиты. Классификация полиэлектролитов. Особенности гидродинамических свойств полиэлектролитов. Зависимость вязкости раствора полиэлектролита от концентрации и величины рН раствора. Полиэлектролитное набухание. Определение характеристической вязкости раствора полиэлектролита. Изоэлектрическая и изоионная точки. Хемомеханические превращения полиэлектролитов. «Умные» полиэлектролиты. Кооперативное взаимодействие. Полиэлектролитные комплексы

6 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ, ПРАКТИКУМЫ

РАЗДЕЛ 1. ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ


Природные высокомолекулярные соединения (ВМС) (полимеры), входящие в состав растительных и животных организмов, получаются в результате биохимического синтеза из простейших веществ. Рассмотрение этого процесса является предметом биологической науки. Человек выделяет необходимые ему полимеры из растительного и животного сырья и использует их непосредственно или после определенной химической переработки. На рис. 1 показаны пути получения синтетических полимеров.

Синтетические полимеры получают превращением низкомолекулярных веществ – мономеров в высокомолекулярные. Синтез ВМС возможен лишь в том случае, если исходный мономер может реагировать по крайней мере с двумя другими молекулами мономеров, т.е. быть не менее чем бифункциональным.

Функциональность мономера определяется наличием в молекуле двойных или тройных связей, различных функциональных групп (-ОН, -СООН, -NH₂ и др.), подвижных атомов водорода в бензольных или других кольцах. Образование макромолекул из мономеров является следствием разрыва кратных связей, раскрытия цикла, реакций функциональных групп между собой, перегруппировок функциональных групп. В связи с этим различают полимеризацию и поликонденсацию мономеров, выделяя в каждой из этих реакций отдельные частные случаи. Новые полимеры могут быть также получены путем химических превращений (модификации) природных и синтетических полимеров с целью придания им новых, лучших свойств. На рис.1 приведена классификация различных путей получения полимеров.

Работа 1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ

Вариант 1. Полимеризация в блоке

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Цель работы: синтезировать полимер радикальной полимеризацией в блоке, определить скорость полимеризации при различных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.

Реактивы: мономер (стирол или метилметакрилат), инициатор полимеризации (перекись бензоила или динитрил азо-бис-изомасляной кислоты – ЧХЗ-57).

Посуда и приборы: пробирки с пробками на 20-25 мл (3 шт.), термостат на 75 °С, рефрактометр, пипетка на 10 мл, растворитель для мономера и полимера.

Последовательность выполнения работы

1. Приготовить посуду, приборы и реактивы.
2. Взвесить необходимое количество мономера и инициатора.
3. Провести полимеризацию, измеряя по ходу эксперимента показатель преломления реакционной смеси.
4. Найти выход полимера в пробах реакционной смеси.
5. Построить кинетические кривые полимеризации.
6. Найти скорость процесса при каждой исходной концентрации инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.
7. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола и метилметакрилата, инициируемых как перекисью бензоила, так и динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты (инициирование, рост цепей, обрыв цепей, передачи цепей).
8. Составить отчет по работе и защитить ее у преподавателя.


Методика эксперимента

В 3 пробирки с пробками помещают по 10 г мономера и растворяют в мономере инициатор. Мономер взвешивают на технических весах с точностью $\pm 0,01$ г, инициатор – на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г. Инициатора берут в количестве 0,2, 0,5 и 1,0 % от массы мономера.

С каким мономером проводить опыты и какой взять инициатор – указывает преподаватель в задании на работу!

Приготовленные растворы инициатора в мономере помещают в термостат при температуре 75 °С. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки отбирают первую пробу – примерно по 0,3 мл раствора реакционной смеси для определения выхода полимера рефрактометрическим методом. Далее отбор проб проводят еще 5 – 7 раз через каждые 10 – 15 мин.

Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на измерении показателя преломления реакционной смеси при одинаковой для всех проб температуре, обычно комнатной, но лучше – при термостатировании при 20 °С, если есть возможность, так как показатель преломления изменяется с температурой. Показатели преломления мономера и

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

полимера заметно различаются, а показатель преломления их смеси (рас-твора полимера в мономере) линейно зависит от содержания полимера.

В промежуток времени между отбором проб измеряют показатель преломления реакционной смеси в отобранных пробах. Содержание поли-мера в реакционной смеси (выход полимера) находят с помощью табл. 1 для полимеризации стирола. Найденные значения вносят в таблицу экспериментальных результатов (табл. 2). Выполнение измерений показателя преломления жидкостей на рефрактометрах предполагает умение студента пользоваться этими приборами. Навыки этой работы приобретаются студентом при изучении дисциплины «Аналитическая химия». Если студент не может работать с рефрактометром, он должен освоить эти измерения, пользуясь Инструкцией к рефрактометру, которую он должен получить у преподавателя или лаборанта.

Обработка результатов эксперимента. По экспериментальным данным, записанным в табл. 2, строят кинетические кривые зависимости выхода полимера от времени полимеризации. Кривые строят для всех трех концентраций инициатора. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кинетической кривой, находят изменение выхода полимера за единицу времени и рассчитывают скорость полимеризации по формуле, $\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с}), x \rho \cdot 1000 \cdot V = m, M \tau \cdot m \cdot 60 \cdot 100$

где x – выход полимера, г; ρ

m

– плотность мономера при начальной температуре полимеризации, $\text{г}/\text{см}^3$; τ – время реакции, соответствующее выходу мономера, мин; M – молекулярная масса мономера.

Концентрацию инициатора рассчитывают по формуле, $\text{моль}/\text{л}, G \cdot 1000 [I] = u, V \cdot M$ и

где G – навеска инициатора, г; V – объем стирола в реакционном сосуде, мл; M – молекулярная масса инициатора.

Пишут схемы всех элементарных стадий реакции полимеризации: инициирования, роста и обрыва цепей, все возможные реакции передачи цепей, а на основании найденного порядка реакции делают заключение о наиболее вероятном механизме обрыва цепей.


Вариант 2. Полимеризация в суспензии

Цель работы: синтезировать полимер радикальной полимеризацией мономера в суспензии, определить выход полимера и найти содержание в полимере остаточного мономера.

Реактивы: 20 мл мономера – стирола или метилметакрилата, 0,2 г инициатора полимеризации – перекиси бензоила или динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ЧХЗ-57), 0,1 г стабилизатора суспензии – поливинилового спирта, 500 мл дистиллированной воды.

Посуда и приборы: трехгорлая колба со шлифами на 250 мл, элек-троплитка, водяная баня, стеклянная воронка с фильтровальной бумагой, холодильник шариковый, мешалка с гидрозатвором, мерный цилиндр на 25 мл, чашка Петри, термометр.

Последовательность выполнения работы

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

1. Приготовить посуду, приборы и реактивы.
 2. Взвесить (отмерить) необходимое количество мономера, инициатора и стабилизатора суспензии.
 3. Провести полимеризацию, отмечая в рабочем журнале изменения в реакционной массе по ходу процесса.
 4. Найти выход полимера.
 5. Определить содержание остаточного мономера в полученном полимере (по специальному заданию преподавателя).
 6. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола и метилметакрилата, иницируемых как перекисью бензоила, так и динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты (инициирование, рост цепей, обрыв цепей, передачи цепей).
 7. Составить отчет по лабораторной работе и защитить ее у преподавателя.
- Методика эксперимента


Трехгорлую колбу закрепляют в водяной бане на электроплитке, оснащают мешалкой с гидрозатвором, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой (рис. 2).

В колбу заливают 100 мл дистиллированной воды и включают мешалку и нагрев электроплитки, затем медленно вносят поливиниловый спирт. При вращающейся мешалке растворяют поливиниловый спирт в воде при температуре 90 °С. Скорость вращения мешалки подбирают такой, чтобы в процессе растворения не образовывалась пена. Растворение при 90 °С длится не более 10 мин. О полноте растворения судят по полной прозрачности раствора. Готовый раствор охлаждают до 80 °С. Рис. 2. Прибор для проведения

Пока идет растворение поливинилового спирта в мономере - реакции полимеризации, растворяют инициатор и этот раствор переливают в капельную воронку. Из капельной воронки раствор инициатора в мономере переносят в водный раствор поливинилового спирта при непрерывно работающей мешалке. Скорость вращения мешалки теперь подбирают такой, чтобы капли мономера были не очень крупные, не более одного, максимум двух миллиметров, и равномерно распределялись по всему объему реакционной смеси. О равномерности капель удобно судить по «побелению» реакционной смеси, отсутствию на поверхности слоя мономера, отсутствию пены в реакционном объеме.

Реакцию полимеризации проводят при температуре 80 ± 3 °С в течение примерно 2 ч. За это время молочно-белая реакционная смесь постепенно светлеет, и в реакционном объеме становятся хорошо видны гранулы полимера.

В течение полимеризации необходимо поддерживать постоянной скоростью вращения мешалки, чтобы не произошло слипание образующихся гранул полимера в комок, или намотывание образующегося полимера на мешалку, или налипание образующегося полимера на стенки колбы. Все это может произойти только по причине неправильного подбора скорости вращения мешалки, которую необходимо тщательно подобрать и во время эксперимента следить за ней. Здесь, по всей видимости, не обойтись без квалифицированной помощи преподавателя или лаборанта.

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

15 По завершении процесса полимеризации, о чем надо обязательно проконсультироваться с преподавателем, реакционную массу в колбе при вращающейся мешалке охлаждают до комнатной температуры, выключают мешалку и разбирают установку. Если опыт проведен правильно, то в колбе будет почти прозрачный раствор, а на дне ее будут хорошо видны гранулы полимера в виде правильных мелких твердых шариков белого цвета. Полимер отделяют от маточного раствора в воронке с фильтром, многократно промывают теплой водой и высушивают при 50 – 60 °С. Готовый сухой полимер взвешивают, рассчитывают его выход, а затем (по заданию преподавателя!) определяют в нем остаточное содержание мономера бромид-броматным методом. Этот метод подробно описан в литературе [4] на стр. 27 – 28.

Вариант 3. Полимеризация в эмульсии

Цель работы: синтезировать полимер эмульсионной полимеризацией мономера, определить выход полимера и найти содержание в полимере остаточного мономера.

Реактивы: 20 мл мономера – стирола или метилметакрилата, 0,3 или 0,2 г инициатора полимеризации – персульфат аммония (соответственно мономеру), 10 мл концентрированной соляной кислоты, 500 мл дистиллированной воды.


Посуда и приборы: трехгорлая колба со шлифами на 250 мл, электротроплитка, водяная баня, стеклянная воронка с фильтровальной бумагой, холодильник шариковый, мешалка с гидрозатвором, мерный цилиндр на 25 мл, чашка Петри, термометр.

Последовательность выполнения работы

1. Приготовить посуду, приборы и реактивы.
2. Взвесить (отмерить) необходимое количество мономера и инициатора.
3. Провести полимеризацию, наблюдая по ходу эксперимента за состоянием реакционной смеси.
4. Выделить полимер и найти выход полимера в реакции.
5. Определить содержание остаточного мономера в полученном полимере (по специальному заданию преподавателя).
- 16 6. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола и метилметакрилата, инициируемых персульфатом аммония (иницирование, рост цепей, обрыв цепей, различные реакции передачи цепей).
7. Составить отчет по лабораторной работе и защитить ее у преподавателя.

Методика эксперимента

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, заливают 100 мл дистиллированной воды (см. рис. 2). Включают мешалку и при вращающейся мешалке растворяют в воде персульфат аммония при комнатной темпера-

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

туре. Растворение длится не более 5 – 8 минут. О полноте растворения судят по прозрачности раствора.

Готовый раствор начинают нагревать на водяной бане до 90 °С для полимеризации стирола и до 80 °С для полимеризации метилметакрилата. Во время нагрева в водный раствор инициатора при быстро вращающейся мешалке из капельной воронки переносят мономер. Скорость вращения мешалки подбирают такой, чтобы реакционная смесь представляла собой равномерную по всему объему эмульсию – белого цвета жидкую массу без пены. Роль эмульгатора в данной реакционной смеси играет персульфат аммония.

Реакцию полимеризации проводят при температуре, указанной выше и поддерживаемой с точностью ± 3 °С в течение не менее 2 ч. За это время внешний вид реакционной смеси практически не изменяется. Скорость вращения мешалки в течение всего эксперимента необходимо поддерживать постоянной и достаточно высокой, чтобы не произошло расслаивания водной и органической фаз.

По завершении процесса полимеризации, о чем надо обязательно проконсультироваться с преподавателем, в реакционную массу в колбе при вращающейся со средней скоростью мешалке добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты для коагуляции (высаждения) полимера. Коагуляция полимера протекает за несколько минут, и внешне это выглядит как осаждение полимера в виде порошка и некоторое осветление реакционной смеси.

Когда процесс высаждения посчитают законченным, содержимое реакционной колбы охлаждают до комнатной температуры, выключают

17 мешалку и разбирают установку. Если опыт проведен правильно, то в колбе будет достаточно прозрачный раствор, а на дне колбы будут хорошо виден порошок полимера.


Полимер отделяют от маточного раствора, выливая реакционную смесь на бумажный фильтр в обыкновенной стеклянной воронке. Полученный полимер многократно промывают теплой водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивают при 60 – 65 °С. Готовый сухой полимер взвешивают, рассчитывают выход его, а затем (по заданию преподавателя!) определяют в нем остаточное содержание мономера бромид-броматным методом. Этот метод анализа подробно описан в литературе [4, с. 27 – 28].

Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным в подразделе «Оформление отчетов по лабораторным работам» настоящей методички, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

Защита лабораторной работы. Контрольные задания и вопросы. Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса по литературе [2], конкретно – тему 2 «Полимеризация мономеров» как метод получения полимеров по учебному пособию «Химия полимеров» (гл. 2), авторы Н.А. Козлов и З.А. Кудрявцева, с.

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

16 – 55; фактически - знать ответы на вопросы, помещенные в методической разработке по химии полимеров [4, с. 28] (вопросы 2 – 12, 26. Это вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляется оценка в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и в основном за знание теоретического материала по теме.

18 Работа 2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МОНОМЕРОВ

(в учеб. пособии [2] гл. 3)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ Поликонденсация – ступенчатый процесс взаимодействия би-и(или) полифункциональных молекул мономеров с образованием полимера за счет реакций функциональных групп мономеров (-ОН, -СООН, -NH₂ и дру-гих), сопровождающийся обычно выделением низкомолекулярных соединений - воды, спиртов, кислот и т.д. Состав полимера, таким образом, не совпадает с составом мономера, а поликонденсационные полимеры по сво-ему строению являются гетероцепными [2, гл. 3].

Для осуществления поликонденсации используется большое число реакций замещения и обмена между функциональными группами различных веществ. В общем виде процесс поликонденсации может быть изображен реакциями:

Когда реакцию посчитают законченной (согласовать с преподавателем!), горячий олигомер с температурой не ниже 70 °С сливают в предварительно взвешенную на технических весах фарфоровую чашку, дают отстояться и удаляют верхний водяной слой. Оставшуюся в чашке смолу промывают теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и досушивают под инфракрасной лампой, о чем судят по замедлению кипения воды. Фарфоровую чашку со смолой охлаждают до комнатной температуры и взвешивают – находят количество полученной смолы.


В пробирках определяют растворимость смолы в различных растворителях. Для этого стеклянной палочкой берут из фарфоровой чашки немного синтезированного олигомера и растворяют ее, отмечая ход процесса растворения.

Далее проводят отверждение олигомера нагреванием на электроплитке. Для этого на металлическую или стеклянную пластинку наносят олигомер (не более 1 г). Пластинку с образцом помещают на электроплитку, включают секундомер и нагревают. Все время нагрева стеклянной палочкой образец проверяют на текучесть, о чем судят по вытягиванию отверждающегося полимера в виде нити. За время отверждения принимают период от момента помещения образца на электроплитку до момента, когда образец перестает тянуться в виде нити и приклеивается к палочке.

Вскоре он становится хрупким.

Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным в подразделе «Оформление отчетов по лабораторным работам».

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Защита лабораторной работы.

Контрольные задания и вопросы.

Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса по литературе [2], конкретно – тему 3 «Поликон-денсация мономеров» как метод получения полимеров по учебному пособию

27 «Химия полимеров» (гл. 3), авторы Н.А. Козлов и З.А. Кудрявцева, с. 56 –83, фактически - знать ответы на вопросы, помещенные в методической разработке по химии полимеров [4, с. 29] (вопросы 13 – 18, 26. Это вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляется оценка в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и в основном за знание теоретического материала по теме.

Работа 3. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Вариант 1. Получение триацетата целлюлозы

Цель работы: получить триацетат целлюлозы гомогенным (задание 1) или гетерогенным (задание 2) методом. В каждом случае определить выход полученного продукта (в граммах и процентах), состав полученного продукта и степень замещения гидроксильных групп на ацетатные, растворов.

ВНИМАНИЕ! Работать с очень чистой и абсолютно сухой посудой!


Реактивы и приборы: хлопковая или древесная целлюлоза – 4 г; ледяная уксусная кислота; уксусный ангидрид; концентрированная серная кислота; сода; вода дистиллированная; бензол; полиэтиленовая банка с широким горлом и крышкой; водяная баня; термометр; калиброванные пипетки на 1 мл и 2,5 мл; предметные стекла; стаканы на 500 мл, мерные цилиндры на 50 мл.

Последовательность выполнения работы

1. Приготовить посуду, приборы и реактивы.
2. Взвесить (отмерить) необходимое количество реагентов для реакции ацетилирования.
- 29 3. Провести реакцию ацетилирования целлюлозы.
4. Высадить полимер, высушить его и рассчитать выход полимера.
5. Написать схемы реакций полимераналогичных превращений; пояснить, к какому типу таких реакций относится ацетилюрование целлюлозы.
6. Составить отчет по работе и защитить ее у преподавателя.

Методика эксперимента

Для проведения реакции ацетилирования целлюлозы необходимо прежде всего провести активацию целлюлозы, в процессе которой целлюлоза приобретает способность достаточно быстро вступать в химические реакции. После активации проводят собственно реакцию ацетилирования, затем полимер высаживают, промывают, сушат и изучают его свойства.

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Активация целлюлозы. Навеску целлюлозы помещают в полиэтиленовую банку и заливают 10 мл ледяной уксусной кислоты. Добиваются равномерного смачивания целлюлозы кислотой, помогая при этом стеклянной палочкой. Банку плотно закрывают крышкой и помещают на 25 мин в водяную баню при температуре 90 – 95 °С. После активации банку с активированной целлюлозой охлаждают в водяной бане до 40°С и начинают ацетилирование.

Задание 1. Ацетилирование целлюлозы гомогенным методом

Готовят в стакане ацетилирующую смесь смешением 15 мл уксусного ангидрида, 29 мл ледяной уксусной кислоты и 0,15 мл концентрированной серной кислоты. Посуда должна быть абсолютно сухой и чистой!

Ацетилирующую смесь не торопясь вносят в банку с уже активированной целлюлозой, находящейся в водяной бане с температурой 40 °С, банку закрывают крышкой. Содержимое банки непрерывно, но не слишком активно перемешивают вручную, следя, чтобы не образовались комки.

Если комки образуются, их тщательно разбивают стеклянной палочкой.

Весь процесс ацетилирования ведут при 40 °С. Продолжительность процесса ацетилирования определяется тщательностью приготовления реакционной смеси и активацией целлюлозы, в первую очередь – отсутствием воды в реакционной массе, так как вода в присутствии серной кислоты мгновенно разлагает уксусный ангидрид, что очень сильно замедляет скорость реакции.


30 Через некоторое время в банке образуется тесто, постепенно переходящее в прозрачный вязкий сироп. Ацетилирование ведут до «чистоты поля», т.е. до полного исчезновения волокон. Для проверки «чистоты поля» стеклянной палочкой отбирают одну каплю сиропа и наносят её на чистое стекло, которое сверху закрывают другим стеклом. Стекла осторожно сдавливают пальцами и немного перемещают одно стекло по другому, рассматривая образующуюся плёнку сиропа в проходящем свете. Отсутствие волокон свидетельствует о «чистоте поля» и завершённости реакции.

При тщательном соблюдении методики эксперимента весь процесс ацетилирования занимает 1 – 1,5 ч.

Для высаживания триацетата целлюлозы полученный в банке сироп тонкой струйкой выливают в стакан с холодной водой. Воду в этом стакане непрерывно перемешивают стеклянной палочкой так, чтобы полимер высаждался в виде тонких волокон. Высаженный триацетат целлюлозы тщательно промывают водой до нейтральной реакции промывных вод (по метилоранжу). О полной отмывке уксусной кислоты из триацетата целлюлозы надёжно свидетельствует отсутствие характерного запаха уксуса от синтезированного полимера.

Промытый продукт сушат в термощкафу при 105 °С до постоянной массы или оставляют на воздухе до следующего занятия. Готовый триацетат целлюлозы взвешивают, определяют его выход в реакции, анализируют на растворимость.

В отдельных случаях по специальному заданию преподавателя выделения триацетата целлюлозы из ацетилирующей смеси не проводят, а сразу после завершения ацетилирования и получения триацетата его омыляют до диацетата целлюлозы.

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Задание 2. Ацетилирование целлюлозы гетерогенным методом

Ацетилирующая смесь для проведения реакции в гетерогенных условиях готовится смешением 30 мл уксусного ангидрида, 74 мл бензола и 0,20 мл концентрированной серной кислоты. Успех получения триацетата целлюлозы будет определяться тщательностью приготовления ацетилирующей смеси и глубиной активации целлюлозы, в первую очередь - отсутствием даже следов воды в реакционном объеме, так как вода в присутствии серной кислоты мгновенно разлагает уксусный ангидрид, основной ацетилирующий агент, и реакция прекращается. В активированную целлюлозу, охлажденную в полиэтиленовой банке до 40 °С в водяной бане, вливают при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой свежеприготовленную ацетилирующую смесь. Банку плотно закрывают крышкой. Ацетилирование проводят 3 часа при 40 °С при непрерывном перемешивании реакционной смеси вручную. Видимых изменений целлюлозы в реакционном объеме за это время не происходит.

По завершении реакции (согласовать с преподавателем!) банку с продуктами реакции охлаждают до комнатной температуры, реакционную смесь переносят в банку с холодной водопроводной водой. Полученный триацетат целлюлозы тщательно промывают водой до нейтральной реакции промывных вод (по метилоранжу). О полной отмывке уксусной кислоты из триацетата целлюлозы надежно свидетельствует отсутствие характерного запаха уксуса от синтезированного полимера.

Промытый продукт сушат в термощкафу при 105 °С до постоянной массы или оставляют на воздухе до следующего занятия. Готовый триацетат целлюлозы взвешивают, определяют его выход в реакции, анализируют на растворимость.

В отдельных случаях по специальному заданию преподавателя выделения триацетата целлюлозы из ацетилирующей смеси не проводят, а сразу после завершения реакции ацетилирования и получения триацетата его омыляют до диацетата целлюлозы.


Вариант 2. Получение диацетата целлюлозы

Цель работы: получить диацетат целлюлозы омылением триацетата целлюлозы, определить выход полученного продукта (в граммах и процентах), рассчитать степень замещения гидроксильных групп на ацетатные, изучить растворимость диацетата целлюлозы в органических растворителях.

Реактивы и приборы: триацетат целлюлозы в ацетилирующей смеси, полученный по заданию 1 настоящей работы; триацетат целлюлозы промышленного производства – 3 г; ледяная уксусная кислота; концентрированная серная кислота; 0,1 %-й раствор соды; вода дистиллированная; полиэтиленовая банка с широким горлом и крышкой; водяная баня; термометр; калиброванная пипетка на 1 мл; предметные стекла; стакан на 500 мл.

Методика эксперимента

В полиэтиленовую банку, содержащую триацетат целлюлозы в ацетилирующей смеси (сохраненный от выполненного задания 1) или преварительно 32 растворенные 3 г промышленного триацетата целлюлозы в 50 мл ледяной уксусной кислоты, медленно и при постоянном перемешивании вливают 2,5 мл дистиллированной воды. Смесь тщательно

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

перемешивают стеклянной палочкой и добавляют (осторожно!) 0,8 мл концентрированной серной кислоты. Банку плотно закрывают крышкой. Смесь продолжают перемешивать вручную и при перемешивании быстро нагревают до 60 °С. Омыление ведут 2 ч при температуре 60 – 65 °С, время от времени перемешивая реакционную смесь. Омыление прекращают, проведя высаждение полученного диацетата целлюлозы в холодную воду.

Методика высаждения диацетата целлюлозы совершенно аналогична описанной в задании 1 для триацетата целлюлозы, полученного гомогенным методом. После промывки диацетат целлюлозы кипятят в 0,1 %-м растворе соды для омыления сульфэфиров, затем тщательно промывают водой. Готовый диацетат целлюлозы сушат так же, как и триацетат целлюлозы, и изучают его растворимость и другие свойства.

Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным на с. 4, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

Защита лабораторной работы.

Контрольные задания и вопросы.

Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса по литературе [2], конкретно – темы 4 и 5 - «Химическая модификация природных и синтетических высоко-молекулярных соединений» и «Старение полимеров и защита от старения».


33 РАЗДЕЛ 2. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – огромный класс химических веществ, состоящих из молекул больших размеров с большой или даже очень большой молекулярной массой. Подавляющую часть ВМС составляют полимеры. Молекула полимера (ее часто называют макромолекулой) состоит из большого числа одинаковых повторяющихся группировок. Эти группировки называют мономерными звеньями, чередующимися звеньями, повторяющимися звеньями.

Мономерные звенья в цепи могут располагаться нерегулярно, регулярно (только по типу «голова к хвосту») или стереорегулярно. Различают изотактические, синдиотактические и атактические полимеры.

Мономерные звенья полимерных молекул различным образом могут соединяться в цепи, образуя разнообразные структурные виды макромолекул: линейные, разветвленные слабо или многообразно, гребнеобразные, лестничные, паркетные, циклоцепные, цепи из завешенных друг в друга колец, макроциклические, звезднообразные, трехмерносшитые, сетка в сетке (взаимопроникающие сетки) и другие.

Важнейшими свойствами индивидуальных макромолекул является их размер, в первую очередь – длина цепи, и гибкость. Эти два принципиально важных отличия ВМС от обычных низкомолекулярных соединений обуславливает присущий только ВМС комплекс свойств. Такими отличиями являются:

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

- специфическое механическое поведение, в частности способность полимеров к большим обратимым деформациям, называемым высокоэластическими;

- наличие у линейных аморфных полимеров одновременно свойств твердого тела и вязкой жидкости, проявляющихся в разной степени в зависимости от условий деформирования;

- способность полимеров к проявлению сильной анизотропии свойств, наиболее ярко проявляющейся при получении из полимеров волокон и пленок;

- яркое отличие свойств растворов ВМС от растворов низкомолекулярных веществ, проявляющееся в первоначальном набухании полимера при растворении, очень высокой вязкости растворов и т.п. Физическая химия полимеров изучает растворы полимеров, их получение и свойства. Предметом ее рассмотрения является также оценка гибкости цепей, молекулярной массы ВМС и молекулярно-массового распределения в них структуры полимеров. Особое внимание уделяется рассмотрению отдельных физических состояний аморфного полимера: высокоэластического, стеклообразного, вязкотекучего, а также кристаллического состояния как очень своеобразного состояния полимера с весьма сложной надмолекулярной организацией, во многом определяющей свойства этих веществ.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРАХ

Понятие молекулярной массы в обычном смысле к высокомолекулярным соединениям (полимерам) линейного строения неприменимо вследствие разного размера молекул, образующихся при синтезе. По этой причине для полимеров используют прямые способы усреднения молекулярной массы - по числу макромолекул, по массе (весу) макромолекул и другие, или косвенные способы, основанные на расчете усредненных молекулярных масс при изучении свойств полимеров – вязкости растворов, адсорбции макромолекул из растворов и т.д. Распределение количества макромолекул по молекулярной массе характеризуют интегральные и дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения (ММР). 35. Общепринятые в химии способы определения молекулярной массы низкомолекулярных соединений (криоскопия, эбулиоскопия и др.) для ВМС находят ограниченное применение, поэтому для характеристики усредненных молекулярных масс и ММР были разработаны специальные методы: осмометрический, вискозиметрический, светорассеяния, ультрацентрифугирования и др.

От молекулярной массы и ММР полимера зависит его растворимость в жидкостях. Эти характеристики ВМС придают растворам специфические свойства, к которым относятся набухание полимера, всегда предшествующее растворению, высокая вязкость даже очень разбавленных растворов, медленное достижение равновесия в системах полимер – растворитель, в том числе выравнивание концентрации по объему при приготовлении раствора и др.


Зависимость $\eta_{уд} / C$ от концентрации выражается прямой линией, экстраполяция которой к нулевой концентрации и дает характеристическую вязкость.

Удельной вязкостью раствора $\eta_{уд}$ называют приращение вязкости растворителя, вызванное добавлением к растворителю полимера, отнесенное к вязкости чистого растворителя:

$$\eta_{уд} = (\eta_{р-ра} - \eta_{р-теля}) / \eta_{р-теля} = \eta_{отн} - 1 .$$

Относительная вязкость $\eta_{отн}$, равная отношению вязкостей раствора и

растворителя, находится по времени течения τ раствора и растворителя в одном и том же

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

вискозиметре при одинаковой температуре и при допущении, что плотности раствора малой концентрации и чистого растворителя равны:

$$\eta_{\text{отн}} = \tau_{\text{р-ра}} / \tau_{\text{р-теля}} .$$

Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров основан на законе течения жидкостей Пуайзеля.

Для оценки концентрационной зависимости вязкости разбавленных растворов полимеров приведенное выше общее уравнение связи вязкости растворов полимеров с их концентрацией Хаггинс предложил применять в виде

$\eta_{\text{уд}} / C = [\eta] + K \times [\eta]^2 C$, где константу K называют константой Хаггинса. Эта константа в физике полимеров имеет важное значение, так как она позволяет рассчитать конформационные характеристики макромолекул в разбавленных растворах полимеров: степень набухания клубков макромолекул в растворе, величину сегмента Куна, характеризующего гибкость полимерных цепей, приведенное среднеквадратичное расстояние между концами цепи в клубке, исключенный объем и другие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ


Цель работы: приготовить 4–5 растворов полимера разной концентрации, измерить вязкость этих растворов в U-образном вискозиметре, найти характеристическую вязкость раствора и константу Хаггинса для изучаемой системы полимер – растворитель, рассчитать молекулярную массу полимера и оценить гибкость цепей полимера в данном растворителе (рассчитать количество мономерных звеньев в сегменте макромолекулы и другие характеристики гибкости цепи).

37 Реактивы и препараты. Полимер водорастворимый (поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, полиакриловая кислота, полиакрилоамид), дистиллированная вода.

Приборы и посуда. Стеклообразный U-образный вискозиметр, секундомер, мерные колбы на 50 мл, стаканы 500 и 50 мл, мерные цилиндры на 50 и на 25 мл, воронка, стеклянная палочка.

Последовательность выполнения работы

1. Получить задание у преподавателя. Подготовить приборы, посуду, реактивы и препараты.
2. Приготовить исходный раствор полимера для исследования, затем методом разбавления – 3–4 раствора других концентраций.
3. Освоить работу с вискозиметром и определить время течения воды в этом вискозиметре. Рассчитать ошибку эксперимента – доверительный интервал при доверительной вероятности 95%.
4. Измерить время течения приготовленных растворов в вискозиметре.
5. Провести математическую обработку полученных результатов, рассчитать молекулярную массу полимера и константу Хаггинса, вычислить конформационные характеристики макромолекулы полимера в растворе.
6. Составить отчет по лабораторной работе, изучить теоретический материал о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении полимеров, защитить работу у пре-

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

подавателя.

Выполнение эксперимента

U-образные вискозиметры бывают разной конструкции. Простейшим является вискозиметр Оствальда, сложнее – вискозиметр Убеллоде с подвешенным уровнем (рис. 4). Устройство и общий вид различных виско-зиметров для изучения вязкости разбавленных растворов ВМС приводится в доступной учебной и научной литературе по полимерам. В некоторых конструкциях вискозиметров растворы разной концентрации можно готовить непосредственно в вискозиметре добавлением чистого растворителя. Рабочим органом вискозиметра является капилляр диаметром 0,3 – 1,5 мм и даже до 2 мм с шариком над ним для раствора. Для наших условий наиболее пригодны вискозиметры с капиллярами диаметром 0,56, 0,84, 1,12 и 1,2 мм.


Измерения вязкости основаны на течении жидкости через капилляр и наблюдении за временем течения. Поток жидкости должен быть ламинарным. Это определяет диаметр капилляра. Чем выше вязкость тем с бо-раствора, 2 3 лее широким капилляром можно использовать виско- 4 зиметр. Перепад давления 5 при течении должен быть 6 одинаков для одной серии измерений, поэтому более удобны в работе вискози-7 метры с подвешенным уров-8 нем. Объем измерительного 1 шарика обычно 5 мл, нижнего а) б) резервуара – не менее 10 мл. Рис. 4. Классический вискозиметр Оствальда (а) и

В большинстве вискозиметр- вискозиметр Убеллоде с подвешенным уровнем (б) ров длина капилляра составляет 9 - 10 см.

Для определения абсолютных значений вязкости в таких вискозиметрах необходимо знать его константу, которая определяется калибровкой по жидкости с известной вязкостью. Чаще, однако, определяют относительную вязкость, например, вязкость растворов по отношению к вязкости чистого растворителя. Это исключает необходимость определения константы вискозиметра, а результаты более точны, так как многие ошибки прибора примерно одинаковы как для раствора, так и для растворителя и поэтому не влияют на конечные результаты.

О приготовлении растворов полимеров. При приготовлении растворов полимеров и работе с ними приходится сталкиваться с различными трудностями, обусловленными очень большой разницей в размерах молекул полимера и растворителя и со специфическими особенностями самих полимеров.

Растворению полимера всегда предшествует набухание. Кроме того, с ростом температуры растворимость одних полимеров может существенно возрасти, других - уменьшиться. Процесс растворения идет очень медленно. Нелегко добиться и равномерного распределения полимера по объему жидкости. Нередко при интенсивном перемешивании образуется пена, от которой в дальнейшем трудно избавиться. Частички полимера склонны прилипать к стенкам сосуда, откуда их практически невозможно снять. Набухшие частицы полимера хорошо видны только в сильном проходящем свете, поэтому надо внимательно относиться к установлению конца растворения. Особенно надо внимательно разглядывать так называемые «гелики» – сильно набухшие, но не растворившиеся до конца частички полимера, и постараться избавиться от них, добиваясь полного растворения полимера. В готовом растворе нередко видны какие-то ворсинки, точечные примеси и другие включения, в этом случае раствор желателно профильтровать через стеклянный фильтр Шотта № 3 или № 2 с применением вакуума. Вязкость раствора сильно зависит от температуры, поэтому всю серию измерений надо проводить при одной и той же темпера-

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

туре с разбросом не более $\pm 0,2$ °.

Успех выполнения лабораторной работы зависит от тщательности приготовления рабочих растворов и точности поддержания температуры при измерении вязкости.

Приготовление исходного рабочего раствора. В нашей лаборатории мы измеряем молекулярную массу поливинилового спирта или простых эфиров целлюлозы – метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, карбоксиме-тилцеллюлозы. Все эти полимеры растворимы в воде.

Готовится раствор самой высокой концентрации из тех, что предстоит изучить. Это и есть исходный раствор. Для эфиров целлюлозы начальная концентрация не более 1 г/дл, для поливинилового спирта 1-2 г/дл. Эта концентрация зависит от диаметра капилляра вискозиметра, с которым предстоит работать. Концентрацию указывает преподаватель.


В случае эфиров целлюлозы на приготовление раствора уходит примерно неделя. Навеска образца берется на аналитических весах с учетом равновесной влажности полимера, известной из справочной литературы. Навеска помещается в мерную колбу на 50 мл. В колбу вносится дистиллированная вода примерно на 2/3 объема, осторожно перемешивается для полного смачивания полимера и оставляется для набухания. Через день – два необходимо перемешивать содержимое колбы для ускорения растворения. Дней через 5 – 6 раствор станет однородным, прозрачным или слегка мутноватым. На очередном занятии по расписанию он используется для приготовления растворов других концентраций, как это описано ниже.

Раствор поливинилового спирта можно приготовить достаточно быстро, в течение 10 – 30 мин. Дело в том, что выше 90 °С этот полимер растворяется быстро, так что если мерную колбу с навеской полимера нагреть на водяной бане при непрерывном, но осторожном перемешивании (во избежание образования пены), то вскоре получится прозрачный раствор без заметных невооруженному глазу примесей. Этот раствор надо затем охладить до комнатной температуры и из него готовить растворы других концентраций.

Для приготовления растворов полимеров требуемых концентраций (они указываются преподавателем) надо прежде всего из полученных заготовок растворов эфиров целлюлозы или поливинилового спирта получить раствор самой высокой концентрации. Для этого содержимое мерной колбы доводят до отметки 50 мл добавлением дистиллированной воды, осторожно перемешивают, переворачивая колбу, а затем весь раствор переносят в стакан, где его тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Необходимо в стакан вылить как можно больше раствора из мерной колбы, дать ему стечь в течение нескольких минут. Это гарантирует более точное значение концентрации раствора. Преподаватель может дать специальное задание определить точную концентрацию этого раствора путем высушивания навески раствора до постоянного веса в термощкафу. Готовый раствор снова помещают в мерную колбу, у него измеряют вязкость и из него готовят растворы других концентраций.

Если получено задание работать с растворами поливинилового спирта, то для ускорения приготовления раствора необходимо сразу же в начале работы поставить греть воду до 95 – 98 °С.

Приготовление рабочих растворов методом разбавления. Из раствора большой концентрации всегда можно приготовить раствор меньшей концентрации добавлением рассчитанного количества чистого растворителя. При этом надо обеспечить равномерное распределение растворителя в растворе, т.е. выровнять концентрацию путем тщательного перемешивания. Это практически невозможно сделать в мерной колбе из-за образования устойчивой пены, от которой потом нельзя избавиться и которая сильно мешает в последующей работе. Рекомендуется поступать следующим образом.

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Рассчитывают сначала количество раствора большей концентрации для приготовления раствора меньшей концентрации. Так как предполагается, что точнее всего раствор можно приготовить в мерной колбе, то взяв за основу мерную колбу на 50 мл по формуле

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2,$$

где V_1 и V_2 – объемы, а C_1 и C_2 – концентрации.

– объемы исходного и приготавливаемого растворов соответ-и C_2 - концентрации этих растворов, вычисляют, сколько надо взять миллилитров раствора большей концентрации. Отмеряют это количество раствора (а если это почему-либо затруднено, то отмеряют близкое к расчетному) мерным цилиндром, переносят в мерную колбу на 50 мл, мерный цилиндр обмывают небольшим количеством чистого растворителя и смыв переносят в мерную колбу. Если удобно, эту процедуру повторяют еще раз. Затем в мерную колбу прибавляют чистый растворитель, доводя раствор точно до 50 мл по метке на горлышке колбы. Всю процедуру осуществляют так, чтобы по возможности не нагреть раствор, а держать его при комнатной температуре.

Раствор из мерной колбы переносят в стаканчик, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и вновь переносят в мерную колбу.


Готовый раствор новой концентрации оставляют стоять для выравнивания температуры. За 7 – 10 минут до внесения раствора в вискозиметр колбу с раствором помещают в стакан с водой комнатной температуры.

После приготовления раствора рассчитывают точную концентрацию его по фактическим значениям объемов и концентраций исходного раствора и чистого растворителя.

Новый раствор можно приготовить и другим путем. Можно взять два раствора разной концентрации и, смешав их, получить раствор новой, промежуточной концентрации. Надо только правильно рассчитать количество исходных растворов, пользуясь приведенной выше формулой, или же воспользоваться старинным «правилом креста», которое можно найти в справочниках.

Измерение времени течения растворов в вискозиметре. Чистый и сухой вискозиметр закрепляют в штативе в вертикальном положении. Через широкую трубку вискозиметра заливают чистый растворитель примерно на $\frac{1}{2}$ объема нижнего шарика. При всех последующих измерениях вязкости необходимо заливать такое же количество растворов, так как высота столба жидкости, создающего давление для течения через капилляр, зависит от залитого объема исследуемой жидкости, и этот объем должен быть во всех опытах постоянным. В этом, кстати, нет необходимости, если используется вискозиметр с подвешенным уровнем.

Дожидаются установления постоянной температуры. Это может быть просто комнатная температура, если вискозиметр не помещен в водяной термостат с заданной температурой. Заполняют растворителем рабочий (верхний) шарик вискозиметра. Для этого закрывают пробкой или просто указательным пальцем левой руки широкую трубку вискозиметра, а правой рукой с помощью резиновой груши, присоединенной через резиновую трубку, нагнетают слегка воздух для передавливания жидкости из нижнего шарика вискозиметра через капилляр в верхний рабочий шарик. В некоторых вискозиметрах над рабочим шариком есть еще один шарик для жидкости, который служит своеобразным буфером для удобства работы. Жидкость передавливают так, чтобы она заполнила не только рабочий

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

шарик полностью, но и буферный шарик примерно на $\frac{3}{4}$ его объема.

Отнимают палец от широкой трубки вискозиметра (или вынимают пробку из нее) и дают растворителю свободно перетекать по капилляру из шариков. С помощью секундомера с точностью $\pm 0,1$ секунды измеряют время течения жидкости от верхней до нижней метки на рабочем шарике вискозиметра. Это время необходимо для ориентировки при измерениях, его можно не фиксировать в рабочем журнале. Процедуру повторяют два раза для полного смачивания растворителем вискозиметра, выработки навыка заполнения шариков вискозиметра и отсчета времени течения по секундомеру. После этого растворитель выливают из вискозиметра и заливают новую порцию его теперь уже для исследования.

Приступают к точной фиксации времени течения растворителя с записью результатов в рабочем журнале. Опыт с чистым растворителем повторяют 10 раз, форма записи результатов этих экспериментов и экспериментов с растворами полимеров следующая (табл. 4)
Таблица 4

Время истечения растворов полимера разной концентрации

Концентрация раствора, г/дл	Время течения, с

При проведении экспериментов с растворами полимера с целью получения хорошо воспроизводимых результатов поступают следующим образом. Выливают через широкое колено вискозиметра отработанный растворитель как можно полнее, но осторожно, чтобы не разбить и не сломать хрупкий стеклянный прибор. Заливают в вискозиметр 6 – 8 мл измеряемого раствора для споласкивания его этим раствором, затем не менее трех раз прогоняют раствор через шарики и капилляр вискозиметра, добиваясь хорошей смачиваемости стенок. После этого промывочный раствор выливают из вискозиметра и заливают в вискозиметр новую порцию раствора. При невысоких концентрациях раствора с этим раствором можно проводить контрольные измерения. Если же концентрация раствора достаточно высокая, то лучше еще раз промыть вискозиметр раствором, а уже с третьей порцией его проводить контрольные замеры времени истечения. Критерием здесь может служить воспроизводимость времени течения раствора при промывке: если она находится в пределах $\pm 0,4$ с, то с этим раствором можно ставить контрольные опыты.


Так поступают со всеми растворами разных концентраций, результаты измерений заносят в табл. 4.

Обработка результатов экспериментов. Данные таблицы наблюдений используют для оценки точности определения времени течения, нахождения молекулярной массы полимера и константы Хаггинса, расчета величины сегмента Куна как характеристики гибкости макромолекулы.

Ошибку эксперимента – доверительный интервал при доверительной вероятности 95 % в абсолютных величинах и в процентах рассчитывают по результатам экспериментов с чистым растворителем.

Молекулярную массу полимера рассчитывают как описано в теоретической части настоящей работы по характеристической вязкости раствора. Для этого по результатам таблицы экспериментальных данных составляется новая таблица с вычисленными значениями относительной, удельной и приведенной вязкости (значениями $\eta_{уд} / C$) (табл. 5).

Таблица 5 Таблица обработки результатов измерений

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Точная концентрация раствора, г/дл

По результатам этой таблицы строится график зависимости приведенной вязкости раствора от его концентрации. В этих координатах на графике будет прямая линия, экстраполяция которой к «нулевой» концентрации дает значение характеристической вязкости, а по наклону прямой к оси абсцисс

можно рассчитать константу Хаггинса (см. уравнение зависимости вязкости раствора полимера от концентрации в теоретической части настоящей работы).

По найденному значению характеристической вязкости рассчитывают средневязкостную молекулярную массу, а по значению константы Хаггинса – конформационные характеристики цепей исследуемого полимера. Полученные результаты анализируют, оформляют отчет по работе, предъявляют его преподавателю и защищают выполненную лабораторную работу.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕРА


Цель расчета: найти длину сегмента Куна L , число мономерных звеньев в сегменте Куна n , приведенное среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи в ϑ -растворителе $\bar{r}^2_{0\vartheta}/M$, степень разбухания клубка макромолекулы в растворе средневязкостную α_{η} , линейную α_h , объемную α_R , удельный исключенный объем β .

Исходные данные для расчета: характеристическая вязкость раствора полимера $[\eta]$, константа Хаггинса K_x , средневязкостная молекулярная масса полимера \bar{M}_η и мономерного звена M_0 , длина мономерного звена полимера в макромолекуле λ , универсальная вискозиметрическая постоянная $\Phi_0 = 2,68 \cdot 10^{21}$, постоянные K и α в уравнении Куна – Марка – Хаувинка.

Последовательность расчета:

1. По уравнению Куна – Марка – Хаувинка $[\eta] = K \cdot \bar{M}_\eta^\alpha$ рассчитываем средневязкостную массу полимера.
2. По уравнению связи константы Хаггинса со степенью набухания $K_x = 1/\alpha_{\eta^3} - 1/2\alpha_{\eta^6}$ вычисляем сначала α_{η^3} , а затем и α_{η} - вискозиметрическую степень набухания клубка макромолекулы.
3. Рассчитываем линейную и объемную степени набухания клубков макромолекулы из соотношений: $\alpha_h^{2,5} = \alpha_{\eta^3}$; $\alpha_R^{2,43} = \alpha_{\eta^3}$.
4. Находим значение характеристической вязкости раствора полимера в ϑ -растворителе по уравнению $\alpha_{\eta^3} = [\eta]/[\eta_\vartheta]$.
5. По уравнению Куна – Марка – Хаувинка для ϑ -растворителей $[\eta_\vartheta] = K_\vartheta \cdot \bar{M}_\eta^{0,5}$ рассчитывают значение константы K_ϑ .
6. Вычисляем приведенное среднеквадратичное расстояние между концами цепи в клубке $\bar{r}^2_{0\vartheta}/M = (K_\vartheta / \Phi_0)^{2/3}$.
7. Находим длину сегмента Куна L и число мономерных звеньев в сегменте n $L = (\bar{r}^2_{0\vartheta}/M) / (M_0/\lambda)$; $n = L/\lambda$.
8. По уравнению Штокмайера – Фишера $[\eta] = K_\vartheta \bar{M}_\eta^{0,5} + 0,51 \cdot \Phi_0 \beta \cdot \bar{M}_\eta$ находят значение коэффициента β^* и затем вычисляют удельный исключенный объем $\beta^* = 2\beta/V$.


7 ТЕМАТИКА КУРСОВЫХ, КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ, РЕФЕРАТОВ

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

Данный вид работы не предусмотрен УП

8 ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ К ЗАЧЕТУ

1. Перечислите основные особенности свойств высокомолекулярных соединений, отличающие их от свойств низкомолекулярных соединений.
2. Укажите основные методы получения синтетических полимеров и приведите несколько примеров их синтеза.
3. Какие существуют способы регулирования молекулярной массы полимеров при их синтезе.
4. Каковы основные различия между радикальной и ионной полимеризацией.
5. Сформулируйте основные особенности реакций поликонденсации в сравнении с реакциями радикальной полимеризации.
6. Приведите примеры всех возможных конфигурационных изомеров для одного из полимеров винилового ряда.
7. Укажите основные отличия конфигурации от конформации макромолекул.
8. Дайте краткую характеристику трем физическим состояниям полимеров.
9. Опишите особенности механических свойств полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии.
10. Опишите особенности механических свойств кристаллических полимеров.
11. В чем проявляются существенные различия свойств разбавленных растворов полимеров и низкомолекулярных соединений.
12. Что такое стереорегулярные полимеры и как их получают? Приведите примеры.
13. Как количественно оценить гибкость макромолекул?
14. От каких факторов зависит гибкость полимерных цепей?
15. Какие существуют методы определения молекулярной массы полимеров?
16. Почему для высокомолекулярных соединений вводят понятия среднечисловой и средневесовой молекулярной массы?
17. Перечислите основные особенности свойств растворов полиэлектролитов по сравнению со свойствами не ионизирующихся полимеров.
18. Укажите в чем проявляется различие и сходство в структурной организации аморфных и кристаллических полимеров.
19. Что такое сополимеры? Дайте классификацию сополимеров и приведите различные типы синтетических и природных сополимеров.
20. Перечислите основные отличия в химических свойствах высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений.
21. Перечислите методы модификации полимерных материалов, ответ проиллюстрируйте несколькими примерами.
22. Что такое полимераналогичные превращения, приведите несколько примеров подобного типа реакций.
23. Что такое деструкция полимеров и как их защищают от химических процессов «разрушения»?
24. Расскажите об основных принципах получения ориентированных полимерных волокон и пленок.
25. Какова природа высокоэластической деформации эластомеров?
26. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вискозиметрия как метод определения молекулярной массы.
27. Что такое фракционирование полимеров? Расскажите о физико-химических основах фракционирования.


Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

10 САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА ОБУЧАЮЩИХСЯ

Содержание, требования, условия и порядок организации самостоятельной работы обучающихся с учетом формы обучения определяется в соответствии с «Положением об организации самостоятельной работы обучающихся», утвержденным Ученым советом УлГУ (протокол № 8/268 от 26.03.19 г.).

Форма обучения: очная.

Название разделов и тем	Вид самостоятельной работы	Объем в часах	Форма контроля
Основные понятия. Классификация полимеров. Мономеры для синтеза полимеров.	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.	1	выборочная проверка во время аудиторных занятий; включение вопросов на итоговом занятии, на зачете
Молекулярные массы полимеров, молекулярно-массовое распределение и методы их определения	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.	1	выборочная проверка во время аудиторных занятий; включение вопросов на итоговом занятии, на зачете
Свойства и характеристики изолированных макромолекул	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.	2	выборочная проверка во время аудиторных занятий; включение вопросов на итоговом занятии, на зачете
Макромолекулы в растворах. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Вязкость.	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.	2	выборочная проверка во время аудиторных занятий; включение вопросов на итоговом занятии, на зачете
Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты)	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.	2	выборочная проверка во время аудиторных занятий; включение вопросов на итоговом занятии, на зачете
Концентрированные растворы полимеров, гели	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.	2	выборочная проверка во время аудиторных занятий; включение вопросов на итоговом занятии, на зачете
Агрегатные, фазовые и физические состояния полиме-	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного	2	выборочная проверка во время аудиторных занятий; вклю-

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

ров. Стеклообразное состояние полимеров.	обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.		чение вопросов на итоговом занятии, на зачете
Высокоэластическое состояние полимеров.	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.	2	выборочная проверка во время аудиторных занятий; включение вопросов на итоговом занятии, на зачете
Вязкотекучее состояние полимеров.	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.	2	выборочная проверка во время аудиторных занятий; включение вопросов на итоговом занятии, на зачете
Полимеризация	Проработка учебного материала с использованием ресурсов учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины. Подготовка к сдаче зачета.	2	выборочная проверка во время аудиторных занятий; включение вопросов на итоговом занятии, на зачете

11 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

а) Список рекомендуемой литературы


Основная :

1. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 1 : учебник для вузов / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 365 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-03986-3. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/470444> .
2. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 2 : учебник для вузов / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 243 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-03988-7. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/470445> .
3. Высокомолекулярные соединения : учебник и практикум для вузов / М. С. Аржаков [и др.] ; под редакцией А. Б. Зезина. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 340 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-01322-1. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/469143> .

Дополнительная

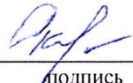
1. Шишонок, М. В. Высокомолекулярные соединения : учеб. пособие / М. В. Шишонок - Минск : Выш. шк. , 2012. - 535 с. - ISBN 978-985-06-1666-1. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9789850616661.html>
2. Теоретические основы синтеза высокомолекулярных соединений : учебное пособие / Н. Ю. Санникова, Л. А. Власова, С. С. Никулин, И. Н. Пугачева. — Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2020. — 55 с. — ISBN 978-5-00032-465-3. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/106452.html>
3. Нейн, Ю. И. Химия и технология высокомолекулярных соединений : учебно-методическое пособие / Ю. И. Нейн, О. С. Ельцов, М. Ф. Костерина ; под редакцией Т. В. Глухаревой. — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2018. — 116 с. — ISBN 978-5-7996-2399-9. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/106548.html>

учебно-методическая

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

1. Шроль О. Ю. Высокомолекулярные соединения: методические указания для выполнения лабораторных работ и самостоятельной работы бакалавров направления подготовки 04.03.01 Химия / О. Ю. Шроль, С. В. Пантелеев, Ф. Э. Халиуллов. - Ульяновск : УлГУ, 2019. - 25 с. - Неопубликованный ресурс. - URL: <http://lib.ulsu.ru/MegaPro/Download/MObject/10877>. - Режим доступа: ЭБС УлГУ. - Текст : электронный. <http://lib.ulsu.ru/MegaPro/Download/MObject/10877>

Согласовано:

Начальник отдела НБ УлГУ / Окунева И.А. /  16.05.2022
Должность сотрудника научной библиотеки ФИО Подпись

б) программное обеспечение

1. Microsoft Office
2. ОС Windows Professional
3. Антиплагиат ВУЗ

Профессиональные базы данных, информационно-справочные системы

1. Электронно-библиотечные системы:

1.1. Цифровой образовательный ресурс IPRsmart : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Компания «Ай Пи Ар Медиа». - Саратов, [2022]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

1.2. Образовательная платформа ЮРАЙТ : образовательный ресурс, электронная библиотека : сайт / ООО Электронное издательство ЮРАЙТ. – Москва, [2022]. - URL: <https://urait.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

1.3. База данных «Электронная библиотека технического ВУЗа (ЭБС «Консультант студента») : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Политехресурс. – Москва, [2022]. – URL: <https://www.studentlibrary.ru/cgi-bin/mb4x>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.4. Консультант врача. Электронная медицинская библиотека : база данных : сайт / ООО Высшая школа организации и управления здравоохранением-Комплексный медицинский консалтинг. – Москва, [2022]. – URL: <https://www.rosmedlib.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.


1.5. Большая медицинская библиотека : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Букап. – Томск, [2022]. – URL: <https://www.books-up.ru/ru/library/>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.6. ЭБС Лань : электронно-библиотечная система : сайт / ООО ЭБС Лань. – Санкт-Петербург, [2022]. – URL: <https://e.lanbook.com>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.7. ЭБС Znanium.com : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Знаниум. - Москва, [2022]. - URL: <http://znanium.com>. – Режим доступа : для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

1.8. Clinical Collection : научно-информационная база данных EBSCO // EBSCOhost : [портал]. – URL: <http://web.b.ebscohost.com/ehost/search/advanced?vid=1&sid=9f57a3e1-1191-414b-8763-e97828f9f7e1%40sessionmgr102>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

1.9. База данных «Русский как иностранный» : электронно-образовательный ресурс для иностранных студентов : сайт / ООО Компания «Ай Пи Ар Медиа». – Саратов, [2022]. – URL: <https://ros-edu.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

: электронный.

2. КонсультантПлюс [Электронный ресурс]: справочная правовая система. /ООО «Консультант Плюс» - Электрон. дан. - Москва : КонсультантПлюс, [2022].

3. Базы данных периодических изданий:

3.1. База данных периодических изданий EastView : электронные журналы / ООО ИВИС. - Москва, [2022]. – URL: <https://dlib.eastview.com/browse/udb/12>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

3.2. eLIBRARY.RU: научная электронная библиотека : сайт / ООО Научная Электронная Библиотека. – Москва, [2022]. – URL: <http://elibrary.ru>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный

3.3. Электронная библиотека «Издательского дома «Гребенников» (Grebinnikon) : электронная библиотека / ООО ИД Гребенников. – Москва, [2022]. – URL: <https://id2.action-media.ru/Personal/Products>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

4. Федеральная государственная информационная система «Национальная электронная библиотека» : электронная библиотека : сайт / ФГБУ РГБ. – Москва, [2022]. – URL: <https://нэб.рф>. – Режим доступа : для пользователей научной библиотеки. – Текст : электронный.

5. SMART Imagebase : научно-информационная база данных EBSCO // EBSCOhost : [портал]. – URL: <https://ebSCO.smartimagebase.com/?TOKEN=EBSCO-1a2ff8c55aa76d8229047223a7d6dc9c&custid=s6895741>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Изображение : электронные.

6. Федеральные информационно-образовательные порталы:


6.1. [Единое окно доступа к образовательным ресурсам](http://window.edu.ru/) : федеральный портал . – URL: <http://window.edu.ru/>. – Текст : электронный.

6.2. [Российское образование](http://www.edu.ru) : федеральный портал / учредитель ФГАУ «ФИЦТО». – URL: <http://www.edu.ru>. – Текст : электронный.

7. Образовательные ресурсы УлГУ:

7.1. Электронная библиотечная система УлГУ: модуль «Электронная библиотека» АБИС Мега-ПРО / ООО «Дата Экспресс». – URL: <http://lib.ulsu.ru/MegaPro/Web>. – Режим доступа : для пользователей научной библиотеки. – Текст : электронный.


Согласовано:

Зам. начальника УИТиТ / Ключкова А.В. /  16.05.2022 г.
Должность сотрудника УИТиТ ФИО подпись дата

12 МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

Учебная аудитория 3/211 для проведения лекционных занятий, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации (с набором демонстрационного оборудования для обеспечения тематических иллюстраций в соответствии с рабочей программой дисциплины). Помещение укомплектовано специализированной мебелью на 16 посадочных мест и техническими средствами: доска аудиторная. Рабочее место преподавателя, WI-FI. Площадь 42,93 кв.м.

Учебная аудитория 216 для проведения занятий лабораторного типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации (с набором демонстрационного оборудования для обеспечения тематических иллюстраций в соответствии с рабочей программой дисциплины). Помещение укомплектовано

Министерство науки и высшего образования РФ Ульяновский государственный университет	Форма	
Ф - Рабочая программа дисциплины		

специализированной мебелью на 16 посадочных мест и техническими средствами: доска аудиторная. Рабочее место преподавателя, Wi-Fi. Площадь 42,93 кв.м.

Учебная аудитория для самостоятельной работы студентов 230 с доступом к ЭБС. для самостоятельной работы студентов, Wi-Fi с доступом к ЭИОС, ЭБС. Компьютерный класс укомплектованный специализированной мебелью на 32 посадочных мест и техническими средствами обучения (16 персональных компьютеров) с доступом к сети «Интернет», ЭИОС, ЭБС. Площадь 93,51 кв.м.

Читальный зал научной библиотеки (аудитория 237) с зоной для самостоятельной работы, Wi-Fi с доступом к ЭИОС, ЭБС. Аудитория укомплектована специализированной мебелью на 80 посадочных мест и оснащена компьютерной техникой с доступом к сети «Интернет», ЭИОС, ЭБС, экраном и проектором. Площадь 220,39 кв.м.

13 СПЕЦИАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ (ОВЗ) И ИНВАЛИДОВ


В случае необходимости, обучающимся из числа лиц с ограниченными возможностями здоровья (по заявлению обучающегося) могут предлагаться одни из следующих вариантов восприятия информации с учетом их индивидуальных психофизических особенностей:

для лиц с нарушениями зрения: в печатной форме увеличенным шрифтом; в форме электронного документа; в форме аудиофайла (перевод учебных материалов в аудиоформат); в печатной форме на языке Брайля; индивидуальные консультации с привлечением тифлосурдопереводчика; индивидуальные задания и консультации;

для лиц с нарушениями слуха: в печатной форме; в форме электронного документа; видеоматериалы с субтитрами; индивидуальные консультации с привлечением сурдопереводчика; индивидуальные задания и консультации;

для лиц с нарушениями опорно-двигательного аппарата: в печатной форме; в форме электронного документа; в форме аудиофайла; индивидуальные задания и консультации.

В случае необходимости использования в учебном процессе частично/исключительно дистанционных образовательных технологий, организация работы ППС с обучающимися с ОВЗ и инвалидами предусматривается в электронной информационно-образовательной среде с учетом их индивидуальных психофизических особенностей.

Разработчик:  _____ доцент К.П. Жуков 16.05.2022