

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Аннотированная рабочая программа дисциплины
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Специальность

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Квалификация

Специалист

Форма обучения

очная

Томск-2016

1. Код и наименование дисциплины –

Код дисциплины Б1.Б.14 Высокомолекулярные соединения.

2. Цель изучения дисциплины (модуля)

Цель курса: 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.

3. Год/годы и семестр/семестры обучения. 3 год, 2 семестр.

4. Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц, 180 часов - из которых 96 часов составляет контактная работа обучающегося с преподавателем (48 часов – занятия лекционного типа, 16 часов – практические занятия, 32 часа – лабораторные работы), 48 часов составляет самостоятельная работа обучающегося, подготовка к экзамену – 36 часов.

5. Планируемые результаты обучения дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Формируемые компетенции (код компетенции, уровень (этап) освоения)	Планируемые результаты обучения дисциплине
(ОПК-1) -I - способность воспринимать, развивать и использовать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	В1 (ОПК-1) –I – Владеть: – основными приемами работы с различными источниками информации по полимерной тематике. У1 (ОПК-1) –I – Уметь: – выполнять стандартные действия, предлагать решения типовых заданий с позиций общих закономерностей, формулируемых в рамках дисциплины «Высокомолекулярные соединения». З1 (ОПК-1) –I – Знать: – основные понятия и закономерности химии и физики полимеров; основные методы получения полимеров; связь строения макромолекул с уникальными потребительскими свойствами полимеров.
(ОПК-2) –I - владение навыками проведения химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций	В1 (ОПК-2) –I – Владеть: – практическими навыками проведения химического эксперимента с участием полимеров.

6. Содержание дисциплины и структура учебных видов деятельности

6.1. Структура учебных видов деятельности

№ п/п	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)			
				Лекции	Практич.	Лаборат. работы	СРС
	Модуль 1. Общие представления о ВМС						8
1	Основные понятия. Классификация полимеров. Мономеры для синтеза полимеров.	6	1	2	1	4	
2	Молекулярные массы полимеров, молекулярно-массовое распределение и методы их определения	6	1	2	1		
	Модуль 2. Структура макромолекул. Растворы полимеров.						10
3	Свойства и характеристики изолированных макромолекул.	6	2	2	1		
4	Макромолекулы в растворах. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Вязкость.	6	2	2	1	4	
5	Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты)	6	3	2	1		
6	Концентрированные растворы полимеров, гели	6	3	2	1		
	Модуль 3. Основы физической химии полимеров. Полимерные тела.						10
7	Агрегатные, фазовые и физические состояния полимеров. Аморфные полимеры. Стеклообразное состояние полимеров.		4	2			
8	Высокоэластическое состояние полимеров.		4	2	1		
9	Вязкотекучее состояние полимеров.		5	2	1		
10	Кристаллические полимеры		5	2	1		
	Модуль 4. Методы получения	6					10

	полимеров.						
11	Полимеризация	6	6-7	6	2	12	
12	Сополимеризация	6	7-8	6	1	4	
13	Поликонденсация.	6	8-9	6	2	4	
14	Химические свойства и химические превращения полимеров.	6	10-13	8		4	
	Модуль 5. Наиболее важные природные, искусственные и синтетические полимеры						10
15	<i>Наиболее важные в практическом плане полимеры. Перспективы расширения промышленного производства полимеров (СРС)</i>	6	14-15	4	1		
16	Современные тенденции и новые направления в науке о полимерах	6	16	2	1		
	ЭКЗАМЕН	6	17	36			
				48	16	32	84
	ВСЕГО			180 час			

6.2. Содержание дисциплины

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, полиэферы (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 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_c) и температура текучести (T_T). Термомеханический метод исследования полимеров и его использование для оценки температур переходов в полимерных телах. Зависимость T_c и T_T от молекулярной массы полимеров. Зависимость T_c 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 (САН) и резин на их основе; полиамидов, сложных и простых полиэфигов (полиэтилентерефталата, полиэтиленоксида).

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. Изoeлектрическая 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_1 и r_2). Ионная полимеризация, ее виды в зависимости от природы мономера и типа применяемого катализатора. Катионная полимеризация. Катализаторы и сокатализаторы. 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 формовании и эксплуатации полимеров и изделий из них. Химическая гидролитическая деструкция гетероцепных полимеров. Примеры. Реакции ацидолиза, аминоллиза, 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 под действием температуры, терморезистивные 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 эпоксилов 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.

6.3. Форма промежуточной аттестации - экзамен

7. Ресурсное обеспечение:

7.1 Основная литература

Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для академического бакалавриата / под. Ред. А.Б. Зезина. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 340 с. – Серия: Бакалавр. Академический курс.

Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров / В.В. Киреев. – М.: Издательство Юрайт, 2013. – 602 с. – Серия. Бакалавр. Углубленный курс.

Н.Г. Рамбиди. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей: Учебное пособие / Н.Г. Рамбиди - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2009. – 264 с.

Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: Учебное пособие / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. - СПб.: Издательство «Лань», 2014. - 400 с.

7.2 Дополнительная литература

Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов / Ю.Д. Семчиков. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 368 с.

Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учеб. 3-е изд., перераб. и доп. / А.М. Шур. - М.: Высш. шк., 1981. - 656 с.

Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям: Учеб. пособие / Под ред. В.А. Кабанова. - М.: Химия, 1985. - 224 с.

7.3 Интернет-ресурсы и программное обеспечение

<http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000495490> – электронный ресурс:
Учебно-методическое пособие для самостоятельной работы студентов при освоении дисциплины "Высокомолекулярные соединения" : для студентов химического факультета направлений подготовки 04.03.01 - Химия и специальности 04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия /Томский гос. ун-т, Химический факультет ; [сост. Е. М. Березина, А. С. Кучевская]

<http://chemnet.ru> - официальное электронное издание Химического факультета МГУ в Internet.

<http://accent.tsu.ru> – система тестового контроля учебного процесса ТГУ.

Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – М., 2000- . – URL: <http://elibrary.ru/defaultx.asp?>

8. Преподаватель.

Автор, канд. хим. наук, доцент Е.М. Березина