

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Смирнов Сергей Николаевич

Должность: врио ректора

Дата подписания: 02.10.2024 09:21:52

Уникальный программный ключ:

69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»



Утверждаю:

Руководитель ООП:

 П.М. Пахомов

27 мая 2024 г.

Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Синтез и химические превращения полимеров

Направление подготовки

04.04.01 Химия

Направленность (профиль)

Физическая химия

Для студентов 1 курса

Очная форма

Составитель: к.х.н., Вишневецкий Д.В.

Тверь, 2021

I. Аннотация

1. Цель и задачи дисциплины:

Содержание дисциплины «Синтез и химические превращения полимеров» определяется как учением о теоретических аспектах основных *классических и новых методов получения полимеров*, так и учением о *методах модификации* полимеров.

Предмет дисциплины составляет рассмотрение основных типов процессов полимеризации и поликонденсации, методов их практического осуществления, а также модификации полимеров. Рассматриваются вопросы термодинамики и кинетики полимеризации и поликонденсации. Обсуждаются элементарные стадии процессов. Излагаются принципы вывода основных кинетических уравнений для скорости и степени полимеризации. Рассматриваются вопросы о возможности получения сополимеров различного строения, как важных прекурсоров для промышленных материалов и тонких технологий. Рассматриваются основные фазовые диаграммы процесса сополимеризации. Излагаются вопросы о возможности получения стереорегулярных полимеров. Рассматриваются основные механизмы полимеризации. Излагаются основные методы проведения полимеризации. Рассматриваются вопросы о новейших методах синтеза полимеров. Излагаются основные типы модификации полимеров. Рассматриваются полимераналогичные реакции, как мощный инструмент получения полимеров, которые не могут быть синтезированы непосредственно из их мономеров. Рассматриваются методы модификации полимеров, как возможность устранения нежелательных или придания полимерам новых свойств (растворимость, способность к кристаллизации, адгезия, термомеханические характеристики). Излагаются основные эффекты, определяющие поведение полимеров при их полимераналогичных превращениях. Рассматриваются основные кинетические закономерности при проявлении данных эффектов. Рассматриваются внутримолекулярные превращения полимеров, как инструмент получения новых полимеров с необычными свойствами. Излагаются основные принципы деструкции и старения полимеров.

Целями освоения дисциплины - познакомить магистра с теоретическими аспектами синтеза полимеров и макромолекулярного дизайна, а также идеями и методами химических превращений полимеров, составляющими теоретический фундамент современной химической науки. **Задачи** дисциплины: а) раскрыть основные особенности процессов, происходящих при получении полимеров различного строения, помочь магистру освоить их понятийный аппарат и научить применять его при формировании новых идей маромолекулярного дизайна, как сильного инструмента для получения материалов с новыми свойствами; б) научить предсказывать свойства материалов, полученных на основе конкретных полимеров.

2. Место дисциплины в структуре ООП:

Дисциплина «Синтез и химические превращения полимеров» входит в обязательную часть Блока 1. «Дисциплины» учебного плана.

Она неразрывно связана с дисциплинами по выбору «Основы переработки полимеров» и «Основы физики и химии полимеров».

3. Объем дисциплины: 3 зачетных единиц, 108 академических часов,

в том числе:

контактная аудиторная работа: лекции - **15** часов, лабораторные работы - **45** часов, в т.ч. лабораторная практическая подготовка - **45** часов;

самостоятельная работа: 21 часов, контроль - **27** часов.

4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы:

| Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции) | Планируемые результаты обучения по дисциплине |
|--|---|
| ОПК-1 Способен выполнять комплексные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в избранной области химии или смежных наук с использованием современных приборов, программного обеспечения и баз данных профессионального назначения | ОПК-1.1. Использует существующие и разрабатывает новые методики получения и характеристики веществ и материалов для решения задач в избранной области химии или смежных наук; ОПК-1.2. Использует современное оборудование, программное обеспечение и профессиональные базы данных для решения задач в избранной области химии или смежных наук. |
| ОПК-4 Способен готовить публикации, участвовать в профессиональных дискуссиях, представлять результаты профессиональной деятельности в виде научных и научно-популярных докладов | ОПК-4.2 Представляет результаты своей работы в устной форме на русском и английском языке. |

5. Форма промежуточной аттестации и семестр прохождения:
экзамен во 2-м семестре.

6. Язык преподавания: русский.

II. Содержание дисциплины, структурированное по темам с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

| № | Учебная программа – наименование разделов и тем | Всего (час.) | Контактная работа (час.) | | Самос- тоя- тель- ная работа (час.) | Конт роль |
|----|---|-----------------|-----------------------------|--|--|--------------|
| | | | Лек- ции | Прак- тиче- ские заня- тия | | |
| 1. | Введение в синтез полимеров | 5 | 1 | 3 | 0 | 1 |
| 2. | Радикальная полимеризация | 13 | 2 | 6 | 2 | 3 |
| 3. | Ионная полимеризация | 13 | 2 | 6 | 2 | 3 |
| 4. | Сополимеризация | 16 | 2 | 6 | 4 | 4 |
| 5. | Поликонденсация | 17 | 2 | 6 | 4 | 5 |
| 6. | Новые методы синтеза полимеров | 9 | 1 | 3 | 2 | 3 |
| 7. | Введение в модификацию полимеров | 9 | 1 | 3 | 3 | 2 |
| 8. | Полимераналогичные реакции | 12 | 2 | 6 | 2 | 2 |
| 9. | Внутримолекулярные превращения | 5 | 1 | 3 | 0 | 1 |
| 10 | Реакции, приводящие к изменению степени полимеризации | 9 | 1 | 3 | 2 | 3 |
| | Итого | 108 | 15 | 45 | 21 | 27 |

III. Образовательные технологии

| Учебная программа – наименование разделов и тем <i>(в строгом соответствии с разделом II РПД)</i> | Вид занятия | Образовательные технологии |
|---|--|--|
| 1. Введение в синтез полимеров. | <ul style="list-style-type: none"> лекция | <ul style="list-style-type: none"> традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) |

| | | |
|--------------------------------------|---|--|
| 2. Радикальная полимеризация. | <ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий | <ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения |
| 3. Ионная полимеризация. | <ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий | <ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения |
| 4. Сополимеризация. | <ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий | <ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения |
| 5. Поликонденсация. | <ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий | <ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения |
| 6. Новые методы синтеза полимеров. | <ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий | <ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения |
| 7. Введение в модификацию полимеров. | <ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий | <ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения |

| | | |
|--|---|--|
| 8. Полимераналогичные реакции. | <ul style="list-style-type: none"> лекция решение задач и упражнений проверка домашних заданий | <ul style="list-style-type: none"> традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология модульного и блочно-модульного обучения |
| 9. Внутримолекулярные реакции. | <ul style="list-style-type: none"> лекция решение задач и упражнений проверка домашних заданий | <ul style="list-style-type: none"> традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология модульного и блочно-модульного обучения |
| 10. Реакции, приводящие к изменению степени полимеризации. | <ul style="list-style-type: none"> лекция решение задач и упражнений проверка домашних заданий | <ul style="list-style-type: none"> традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология модульного и блочно-модульного обучения |

IV. Оценочные материалы для проведения текущей аттестации

РАССЧЕТ БАЛЛОВ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ» 1 модуль

| № | Результат (индикатор) | Вид работы / способ | Критерии оценивания |
|---|-------------------------------|----------------------------|--|
| 1 | ОПК-1.1 ОПК-1.2 ОПК-4.2 | Тесты - 6 | 6 баллов (тест содержит 10 вопросов, 0.1 балл за 1 правильный ответ) |
| 2 | | Коллоквиум №1 | 15 баллов (коллоквиум включает обсуждение ответов за тест – 7.5 баллов, решение 10 задач – 7.5 баллов) |
| 3 | | Выполнение домашней работы | 4 |
| 4 | | Посещаемость | 1 |
| 5 | | Работа на занятии | 4 |
| | | Итого: | |

2 модуль

| № | Результат (индикатор) | Вид работы / способ | Критерии оценивания |
|---|-------------------------------|----------------------------|--|
| 1 | ОПК-1.1 ОПК-1.2 ОПК-4.2 | Тесты - 4 | 6 баллов (тест содержит 10 вопросов, 0.15 баллов за 1 правильный ответ) |
| 2 | | Коллоквиум №2 | 15 баллов (коллоквиум включает обсуждение ответов за тест – 7.5 баллов, решение 10 задач – 7.5 баллов) |
| 3 | | Выполнение домашней работы | 4 |
| 4 | | Посещаемость | 1 |
| 5 | | Работа на занятии | 4 |
| | | Итого: | 30 |
| 6 | | Экзамен | 40 (10 заданий в билете по 4 балла) |
| | | Итого за семестр | 100 баллов |

Текущий контроль успеваемости

1 модуль

Тест №1. Тема: «Введение в синтез полимеров»

Пример

1. Какие из следующих допущений используют для кинетического вывода выражения для константы полимеризационно-деполимеризационного равновесия в виде $K(\text{равн})=1/[M]$:

- А. независимость реакционной способности активного центра макромолекул от длины цепи (принцип Флори),
 - Б. равенство скоростей роста и обрыва цепи,
 - В. образование полимера со средней степенью полимеризации $\gg 1$,
 - Г. равенство скоростей роста и деполимеризации,
 - Д. условие квазистационарности ?
- [M] - равновесная концентрация мономера.

- 1) только А,В,Г 2) А,Б,В,Г 3) только А,В,Д 4) только А,Б,В

2. Определите глубину превращения в реакционной смеси в результате реакции полимеризации при температуре 27 град Ц, если исходная концентрация мономера была 1

моль/л, изменение стандартной энтропии -25 кал/(моль.К), а тепловой эффект реакции составил 10.26 ккал/моль. Газовая постоянная $R = 2$ кал/(моль.К).

1) 99% 2) 50% 3) 15% 4) 0%

3. Определите глубину превращения в реакционной смеси, достигаемую при установлении полимеризационно-деполимеризационного равновесия, если для реакции был взят раствор альфа-метилстирола в бензоле концентрации 5.0 моль/л. $K(\text{равн})$ при 30 град Δ равна 0.40 л/моль.

1) 50% 2) 90% 3) 30% 4) 10%

4. Какие из перечисленных термодинамических параметров реакционных систем характеризуют полимеризацию виниловых мономеров (Q - тепловой эффект, DS - изменение энтропии):

А. $Q > 0$ (экзотермичность), Б. $DS > 0$,
В. $Q < 0$ (эндотермичность), Г. $DS < 0$,
Д. верхняя предельная температура,
Е. нижняя предельная температура ?

1) А, Г, Д 2) А, В, Е 3) Б, В, Е 4) Б, Г, Д

Тест №2. Тема: «Радикальная полимеризация»

Пример

1. Энтропия реакционной системы при полимеризации виниловых мономеров:

- 1) убывает на $25-30$ кал/(моль.К) независимо от природы мономера
- 2) убывает и ее величина зависит от природы мономера
- 3) возрастает на $25-30$ кал/(моль.К) независимо от природы мономера
- 4) возрастает и ее величина зависит от природы мономера

2. Если полимеризация характеризуется увеличением энтропии, то происходит раскрытие:

- 1) ненапряженных циклов
- 2) $C=C$ связи
- 3) такая полимеризация невозможна
- 4) $C=O$ связи

3. Определите предельную температуру полимеризации (в градусах Кельвина) некоторого мономера, если тепловой эффект полимеризации равен 54 кДж/моль, а энтропия полимеризации составляет -100 Дж/(моль.К).

1) $400 - 600$ К 2) $300 - 399$ К 3) $200 - 299$ К 4) $100 - 199$ К

4. Какие из иницирующих систем вызывают радикальную полимеризацию стирола:

А. натрий-нафталиновый комплекс, Б. персульфат аммония,
В. гидропероксид изопропилбензола, Г. хлорид олова(IV),
Д. трихлоруксусная кислота, Е. диэтилмагний,

Ж. триизобутилалюминий - хлорид ванадия,
3. нагрев мономера до 80-100 град.Ц. ?

1) Б, В, З 2) А, В, Г 3) Б, Д, Е 4) Г, Д, Ж

Тест №3. Тема: «Ионная полимеризация»

Пример

1. Выполнение каких условий необходимо и достаточно для получения ионной полимеризацией полимера с узким молекулярно-массовым распределением ($MW/MN=1.1$) ? $K(i)$, $K(p)$, $K(o)$ и $K(\pi)$ - константы скоростей соответственно инициирования, роста, обрыва и передачи цепи, MW , MN - соответственно средневесовая и среднечисловая молекулярные массы.

1) $K(i) \gg K(p)$, $K(o) = 0$, $K(\pi) = 0$

2) $K(p) \gg K(i)$, $K(o) = 0$, $K(\pi) = 0$

3) гомогенность реакционной системы, $K(\pi) = 0$

4) гомогенность реакционной системы, $K(p) \gg K(i)$, $K(\pi) = 0$

2. Поли-2-винилпиридин с узким молекулярно-массовым распределением ($MW/MN=1.1$, где MW , MN - соответственно средневесовая и среднечисловая молекулярные массы) можно получить полимеризацией мономера в присутствии :

1) бутиллития

2) эквимольной смеси четыреххлористого титана и этанола

3) эквимольной смеси бромид алюминия и этилбромида

4) пероксида бензоила

3. В присутствии каких инициаторов можно получить полиметилметакрилат полимеризацией метилметакрилата :

А. н-бутиллития, Б. концентрированной серной кислоты,

В. пероксида бензоила, Г. натрий-нафталинового комплекса ?

1) только А,В,Г 2) А,Б,В,Г 3) только А,В 4) только В,Г

4. Для получения высокомолекулярного продукта при полимеризации пара-метоксистирила реакцию нужно проводить в присутствии :

1) хлорида олова(IV) в нитробензоле

2) бензохинона

3) бутиллития

4) натрия в жидком аммиаке

5. Какой из мономеров полимеризуется по механизму "живых цепей" в присутствии н-бутиллития ?

1) стирол

2) изобутилен

3) винилбутиловый эфир

4) пропилен

6. Какая из иницирующих систем позволяет получить высокомолекулярный полистирол с узким молекулярно-массовым распределением ($MW/MN=1.1$) ? MW , MN - средневесовая и среднечисловая молекулярные массы.

1) натрий-нафталиновый комплекс

2) эфират фторида бора

3) моногидрат хлорида олова(IV)

4) пероксид бензоила

7. Какие из указанных веществ: А. этиловый спирт, Б. углекислый газ, В. вода - прекращают рост цепи при полимеризации метилметакрилата под действием бутиллития ?

1) А, Б, В 2) только А 3) только Б 4) только В

8. Какие из указанных систем эффективны для получения высокомолекулярного полипропилена :

- А. четыреххлористый титан - триэтилалюминий,
- Б. пероксид бензоила,
- В. трехфтористый бор - диэтиловый эфир,
- Г. н-бутиллитий ?

1) только А 2) А, В 3) Б, В 4) Г

9. В каких условиях проведения полимеризации вода может служить сокатализатором ?

- 1) при иницировании фторидом бора
- 2) при иницировании бутиллитием
- 3) в растворе при иницировании пероксидом бензоила
- 4) в эмульсии при иницировании персульфатом калия

10. При полимеризации альфа-метилстирола в присутствии эфирата фторида бора(3) наиболее высокомолекулярный полимер образуется при температуре:

- 1) -30 град.Ц. 2) 0 град.Ц. 3) +30 град.Ц. 4) +60 град.Ц.

Тест №4. Тема: «Сополимеризация»

Пример

1. С каким из паразамещенных стиролов будет получаться сополимер стирола, содержащий максимальное количество звеньев стирола, если реакция протекает в присутствии трихлоруксусной кислоты ?

- 1) пара - нитростиролом
- 2) пара - метилстиролом
- 3) пара - цианостиролом
- 4) пара – метоксистиролом

2. Какой продукт образуется в результате сополимеризации эквимольной смеси стирола с метилметакрилатом в растворе нитробензола в присутствии хлорида олова(IV) ?

- 1) сополимер, значительно обогащенный стиролом
- 2) статистический сополимер эквимольного состава
- 3) сополимер, значительно обогащенный метилметакрилатом
- 4) чередующийся сополимер

3. Оцените величины констант сополимеризации R(A) и R(B), если при сополимеризации мономеров А и Б получен сополимер структуры - АБАБАБАБ-.

- 1) R(A) и R(B) стремятся к нулю
- 2) R(A) = R(B) = 1
- 3) R(A) > 1, R(B) < 1
- 4) R(A) < 1, R(B) > 1

4. Какую структуру имеет сополимер, образующийся при радикальной сополимеризации эквимольной смеси стирола (А) и винилацетата (Б), если константы сополимеризации равны R(A)=55, R(B)=0.01 ?

- 1) АААБАААА 2) ББББАБББ 3) АБАБАБАБ 4) ААААББББ

5. Какой продукт образуется при сополимеризации метилметакрилата со стиролом, иницированной четыреххлористым оловом в присутствии следов воды ?

- 1) сополимер, значительно обогащенный стиролом
- 2) статистический сополимер эквимольного состава
- 3) сополимер, значительно обогащенный метилметакрилатом
- 4) чередующийся сополимер

Тест №5. Тема: «Поликонденсация»

Пример

1. Для каких значений n достигается максимальная вероятность циклизации в процессе поликонденсации оксикислот строения: $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$?
 1) $n = 1$ 2) $n = 2$ 3) $n = 5$ 4) $n = 6$
2. На основе каких систем можно получить полиэтилентерефталат :
 А. этиленгликоль + хлорангидрид пара-фталевой кислоты,
 Б. этиленгликоль + диметиловый эфир пара-фталевой кислоты,
 В. гидрохинон + янтарная кислота,
 Г. этиленгликоль + гексаметилендикарбоновая кислота,
 Д. этиленгликоль + пара-фталевая кислота ?
 1) только А, Б, Д 2) А, Б, В, Г, Д 3) только Г 4) только Д
3. Принципиальное отличие реакций полимеризации и поликонденсации связано с :
 1) различием в механизмах химических реакций роста полимерных цепей
 2) различием молекулярно-массовых распределений образующихся полимеров
 3) различием в механизмах ограничения растущих цепей
 4) соответствием элементного состава мономеров и образующихся полимеров
4. Какие из нижеперечисленных систем приводят к реакциям неравновесной поликонденсации :
 А. гомополиконденсация 6-аминогексановой кислоты,
 Б. гексаметилендиамин + дихлорангидрид терефталевой кислоты,
 В. 1,2,3-пропантриол + 1,2-бензолдиовая кислота + 1,2-этандиол,
 Г. гексаметилендиол + гексаметилендиизоцианат ?
 1) Б, Г 2) А, Б 3) А, В 4) В, Г

Тест №6. Тема: «Новые методы синтеза полимеров»

Пример

1. Какие соединения можно использовать в качестве второго компонента катализаторов Циглера-Натта для получения стереорегулярных поли-альфа-олефинов, если одним из компонентов был взят триизобутилалюминий :
 А. пероксид бензоила, Б. четыреххлористый титан,
 В. бромистый магний, Г. четыреххлористый цирконий,
 Д. хлорокись ванадия, Е. хлорид цинка ?
 1) Б, Г, Д 2) А, В, Д 3) Б, В, Е 4) А, Г, Е
2. Полиметилметакрилат (ПММА) с содержанием синдиотактических триад около 100%, может быть получен радикальной полимеризацией метилметакрилата, инициированной :
 1) УФ-облучением при -70 град.Ц.
 2) пероксидом бензоила при 80 град.Ц.
 3) синдио-ПММА радикальной полимеризацией получить нельзя
 4) системой пероксид бензоила-метиланилин при 20 град.Ц.
3. Тритиокарбонаты относятся к агентам контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизму:
 1) обратимого ингибирования
 2) координационно-ионного
 3) обратимой передачи цепи
 4) радикальной полимеризации с переносом атома
4. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) может быть получен на катализаторах:
 1) комплексы галогениды-титан-аллюминий-магний
 2) хлорид титана (VI)
 3) хлорид алюминия
 4) дитиобензоаты

Коллоквиум №1. Тема: «Синтез полимеров»

Пример

Задача 1. Оцените среднечисловую молекулярную массу полибутадиена, полученного в присутствии натрий-нафталинового комплекса в растворе эфира, если исходная концентрация мономера – 3 моль/л, концентрация инициатора – 0,015 моль/л и реакцию остановили по достижению 80% превращения мономера.

Задача 2. Приведите примеры синтеза полимеров с одним и тем же повторяющимся звеном методами полимеризации и поликонденсации.

Задача 3. Как изменится степень полимеризации полимера, получаемого на начальной стадии радикальной полимеризации метилметакрилата, при увеличении исходных концентраций мономера и инициатора в 4 раза? Реакцией передачи цепи пренебречь.

2 модуль

Тест №1. Тема: «Введение в модификацию полимеров»

Пример

1. Образование окрашенного продукта на начальных стадиях дегидратации поливинилового спирта свидетельствует об:

- 1) автокаталитическом характере процесса
- 2) образовании шитого продукта
- 3) автозамедлении реакции
- 4) образовании циклического продукта

2. Какие из нижеперечисленных признаков характеризуют процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида: А. автоускорение реакции, Б. появление системы сопряженных связей, В. появление окраски, Г. изменение электропроводности ?

- 1) А, Б, В, Г
- 2) только А, В, Г
- 3) только А, Б, В
- 4) только А, Б, Г

3. Какими экспериментальными методами можно установить наличие ускоряющего "эффекта соседа" в полимераналогичной реакции:

- А. измерение кинетики процесса,
Б. определение относительных концентраций триад звеньев по данным ЯМР,
В. определение состава сополимера методом ИК-спектроскопии ?
- 1) только А, Б 2) только Б, В 3) только А, В 4) А, Б, В

4. К каким последствиям обычно приводит увеличение концентрации раствора исходного полимера при полимераналогичной реакции при степени превращения меньше 1 ?

- 1) увеличению композиционной неоднородности полимера
- 2) уменьшению композиционной неоднородности полимера
- 3) нельзя ответить однозначно
- 4) концентрация не влияет на композиционную неоднородность

Тест №2. Тема: «Полимераналогичные реакции»

Пример

1. Какова причина того, что реакция ацетилирования целлюлозы не идет

до конца и образуется композиционно неоднородный продукт ?

- 1) надмолекулярный эффект
- 2) конформационный эффект
- 3) замедляющий "эффект соседа"
- 4) разная реакционная способность первичных и вторичных ОН-групп

2. Как изменяется скорость кислотного гидролиза поливинилпропионата в водной среде с увеличением молекулярной массы полимера при гомогенном характере течения реакции ?

- 1) уменьшается
- 2) увеличивается
- 3) не изменяется
- 4) зависит от молекулярно-массового распределения

3. Каковы кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида, если на начальной стадии реакции образуется окрашенный продукт ?

- 1) реакция протекает с автоускорением
- 2) реакция протекает с автозамедлением
- 3) реакция протекает с постоянной скоростью
- 4) нельзя сделать определенного вывода

4. Кинетика гидролиза синдиотактического полиметилметакрилата в присутствии серной кислоты описывается уравнением типа: $\lg[A] = -Kt + C$, где $[A]$ - концентрация метилметакрилатных звеньев, t - время, $K, C > 0$ - постоянные. Каково распределение исходных (А) и прореагировавших (В) звеньев в цепи при степени превращения 50% ?

- 1) случайное
- 2) блочное
- 3) строгое чередование звеньев АВАВАВ...
- 4) чередование пар ААВВААВВ...

Тест №3. Тема: «Внутримолекулярные реакции»

Пример

1. Какое заключение о свойствах продукта дегидрирования полиакрилонитрила верно: А. продукт обладает полупроводниковыми свойствами, Б. продукт окрашен, В. продукт обладает повышенной термостабильностью ?
1) А, Б, В 2) только А, Б 3) только А, В 4) только Б, В

2. Как изменится электропроводность полиакрилонитрила при прогревании образца при 300 град.Ц. в течение нескольких часов ?

- 1) увеличится
- 2) уменьшится
- 3) сначала уменьшится, а потом увеличится
- 4) не изменится

3. При нагревании поливинилацетата выделяется уксусная кислота и полимер окрашивается. Что представляет полимерный продукт реакции ?

- 1) поливинилден
- 2) поливиниловый спирт
- 3) сшитый поливинилацетат
- 4) циклический полимер

4. Как изменятся свойства полиэфирного волокна, получаемого из этиленгликоля и терефталевой кислоты, если при синтезе провести частичную замену терефталевой на адипиновую кислоту ?

- 1) повысится эластичность
- 2) повысится термостойкость
- 3) повысится прочность
- 4) ухудшится растворимость

Тест №4. Тема: «Реакции, приводящие к изменению степени полимеризации»

Пример

1. Какие из перечисленных процессов могут привести к превращению полимера в мономер :

- А. термодеструкция полимеров винилиденового ряда,
- Б. термоокислительная деструкция полимеров винилового ряда,
- В. гидролитическая деструкция гетероцепных полимеров,
- Г. механическая деструкция полимеров ?

- 1) только А, В
- 2) только А
- 3) только А, В, Г
- 4) А, Б, В, Г

2. Чем обусловлена обратная зависимость скорости термической деструкции полиметилметакрилата от молекулярной массы полимера ?

- 1) иницированием реакции с конца цепи
- 2) конформационным эффектом
- 3) цепным механизмом реакции
- 4) надмолекулярным эффектом

3. Чем объясняется высокий выход мономера при термическом разложении поли-альфа-метилстирола ?

- 1) отсутствием реакции передачи цепи при деструкции
- 2) высокой теплотой полимеризации альфа-метилстирола
- 3) низкой скоростью реакции роста цепи
- 4) высокой температурой размягчения

4. Какие реакции препятствуют образованию мономера при термической деструкции полиметилакрилата ?

- 1) передача кинетической цепи
- 2) разрушение полимера с образованием низкомолекулярных фрагментов
- 3) обрыв кинетической цепи
- 4) отщепление метильной группы

Коллоквиум №2. Тема: «Химические превращения полимеров»

Пример

Задача 1. Объясните различия в поведении полиакрилонитрила, полистирола, поли-альфа-метилстирола и поливинилхлорида при действии высоких температур в инертной атмосфере.

Задача 2. Используя стирол и изопрен в качестве мономеров, предложите способ получения блок-сополимера.

Задача 3. Приведите примеры использования полимераналогичных превращений для синтеза полимеров, которые не могут быть получены методами полимеризации или поликонденсации.

Экзамен

Пример экзаменационного билета

1. Определите глубину превращения в реакционной смеси, достигаемую при установлении полимеризационно-деполимеризационного равновесия, если для реакции был взят раствор альфа-метилстирола в бензоле концентрации 5.0 моль/л. $K(\text{равн})$ при 30 град Ц равна 0.40 л/моль.

1) 50% 2) 90% 3) 30% 4) 10%

2. Если полимеризация характеризуется увеличением энтропии, то происходит раскрытие:

- 1) ненапряженных циклов
- 2) С=С связи
- 3) такая полимеризация невозможна
- 4) С=О связи

3. Какие из нижеперечисленных систем приводят к реакциям неравновесной поликонденсации :

- А. гомополиконденсация 6-аминогексановой кислоты,
- Б. гексаметилендиамин + дихлорангидрид терефталевой кислоты,
- В. 1,2,3-пропантриол + 1,2-бензолдиовая кислота + 1,2-этандиол,
- Г. гексаметилендиол + гексаметилендиизоцианат ?

1) Б, Г 2) А, Б 3) А, В 4) В, Г

4. Какое заключение о свойствах продукта дегидрирования полиакрилонитрила верно: А. продукт обладает полупроводниковыми свойствами,

Б. продукт окрашен, В. продукт обладает повышенной термостабильностью ?

1) А, Б, В 2) только А, Б 3) только А, В 4) только Б, В

5. Способ получения 1,4 – цис-полиизопрена?

6. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие?

7. Полимеризация в блоке на малых и глубоких конверсиях?

8. Влияние температуры на скорость и молекулярную массу полимеров?

9. Выведите уравнение скорости радикальной и ионной полимеризации?

10. Механизм стабилизации полимеров?

Шкала оценивания выполнения индикаторов:

Индикатор считается выполненным, если либо во время текущей, аттестации студент набрал как минимум пороговое количество баллов за те виды активности, которые отвечают за данный индикатор.

| № | Индикатор | Текущая аттестация | | Экзамен | |
|---|-----------|--------------------|----------|---------|----------|
| | | Порог | Максимум | Порог | Максимум |

| | | | | | |
|---|-------------------------------|----|----|----|----|
| 1 | ОПК-1.1 ОПК-1.2 ОПК-4.2 | 20 | 60 | 20 | 40 |
|---|-------------------------------|----|----|----|----|

Шкала и критерии выставления оценок за дисциплину:

Шкала и критерии выставления оценок «отлично», «хорошо», «удовлетворительно» и «неудовлетворительно» описаны в локальной нормативной документации Тверского государственного университета (Положение о рейтинговой системе обучения студентов ТвГУ). Положительная оценка может быть выставлена только в том случае, если выполнены все индикаторы.

V. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины:

1. Рекомендуемая литература

а) Основная литература:

1. Высокомолекулярные соединения : учебник и практикум для академического бакалавриата / под ред. А. Б. Зезина. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 340 с. – Серия : Бакалавр. Академический курс; ISBN 978-5-9916-5603-0. То же [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://nashol.com/2017022893334/visokomolekulyarnie-soedineniya-zezina-a-b-2016.html>

б) Дополнительная литература:

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения : учебник для бакалавров. – М.: Издательство Юрайт, 2013. – 602 с. – Серия : Бакалавр. Углубленный курс. ISBN 978-5-9916-2280-6. Режим доступа: http://static.ozone.ru/multimedia/book_file/1009501915.pdf.

2. Программное обеспечение

а) Лицензионное программное обеспечение:

- Microsoft Office профессиональный плюс 2013
- Microsoft Windows 10 Enterprise
- HyperChem
- Origin 8.1
- ISISDraw 2.4 Standalone

б) Свободно распространяемое программное обеспечение Google Chrome

3. Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

- ЭБС «ZnaniUM.COM» www.znanium.com;
- ЭБС «Университетская библиотека онлайн» <https://biblioclub.ru/>;

- ЭБС «Лань» <http://e.lanbook.com>

4. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. Виртуальная образовательная среда ТвГУ (<http://moodle.tversu.ru>)
2. Научная библиотека ТвГУ (<http://library.tversu.ru>)

- <http://library.tversu.ru>
- <http://www.iprbookshop.ru/>
- <https://biblioclub.ru/>
- <https://www.nature.com/>
<https://rd.springer.com/>

VI. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины:

Учебная программа дисциплины «Синтез и химические превращения полимеров»

Тема 1. Введение в синтез полимеров. Общие представления о процессе полимеризации. Основные стадии полимеризации. Термодинамика полимеризации. Верхняя и нижняя критические температуры полимеризации. Деполимеризация. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Кинетика полимеризации.

Тема 2. Радикальная полимеризация. Инициирование полимеризации. Рост цепи. Обрыв цепи. Передача цепи. Кинетика процесса.

Тема 3. Ионная полимеризация. Катионная полимеризация. Анионная полимеризация. Кинетика процессов.

Тема 4. Сополимеризация. Радикальная сополимеризация. Ионная сополимеризация. Стереорегулирование при данных процессах. Биметаллический и монометаллический механизмы роста цепи. Способы проведения сополимеризации.

Тема 5. Поликонденсация. Виды поликонденсации. Основные классы конденсационных полимеров. Основные стадии процесса. Термодинамика и кинетика поликонденсации. Трехмерная поликонденсация. Способы проведения поликонденсации.

Тема 6. Новые методы синтеза полимеров. Полимеризация с раскрытием цикла. Металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы. Метатезисная и аддитивная полимеризации. Псевдоживая радикальная полимеризация.

Тема 7. Введение в модификацию полимеров. Основные виды модификаций.

Тема 8. Полимераналогичные реакции. Эффект цепи. Эффект соседа. Конфигурационный эффект. Конформационный эффект. Концентрационный эффект. Надмолекулярный эффект. Электростатический эффект.

Тема 9. Внутримолекулярные превращения. Системы с ненасыщенными связями. Внутримолекулярная циклизация.

Тема 10. Реакции, приводящие к изменению степени полимеризации. Виды деструкции полимеров. Цепная деструкция. Окислительная деструкция. Реакции сшивания. Синтез блок- и привитых сополимеров.

Вопросы для подготовки к экзамену

1. Различия реакций полимеризации и поликонденсации?
2. Основные типы реакций цепной полимеризации?
3. Приведите возможные механизмы и методы инициирования полимеризации и выведите для них кинетические уравнения?
4. Выведите уравнение для степени полимеризации?
5. Факторы, определяющие скорость радикальной и ионной полимеризаций?
6. Каким способом можно получить изотактический полипропилен?
7. Способ получения 1,4 – цис-полиизопрена?
8. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие?
9. Полимеризация в блоке на малых и глубоких конверсиях?
10. Влияние температуры на скорость и молекулярную массу полимеров?
11. Выведите уравнение скорости радикальной и ионной полимеризации?
12. Особенности полимеризации на «живых цепях»?
13. Перечислите основные виды сополимеров и предложите способы их получения?
14. Количественные параметры реакционной способности мономеров в полимеризации?
15. Промышленные методы получения полимеров? Достоинства и недостатки.
16. Новейшие методы получения полимеров?
17. Способы осуществления макромолекулярного дизайна?
18. Основные различия химических реакций макромолекул и их низкомолекулярных аналогов?
19. Типы химических реакций с участием макромолекул?
20. Основные направления практического использования полимераналогичных превращений?

21. Что такое внутримолекулярные превращения и основные направления их практического использования?
22. Три способа получения поливинилена?
23. Способ получения сшитого эластомера на основе полиэтилена?
24. Типы деструкционных процессов для полимеров?
25. Механизм стабилизации полимеров?
26. Основные отличия цепной деполимеризации и деструкции по закону случая?
27. Механизм сшивания полимеров и основные направления практического использования данного процесса?
28. Способы получения блок- и привитых сополимеров?
29. Способы различения блок-сополимера и смеси гомополимеров?
30. Макромолекулярный дизайн с использованием новейших методов получения полимеров?

VII. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине:

В ходе изучения дисциплины используется приборная база для проведения научных исследований физико-химическими методами анализа, которым располагают лаборатории кафедры физической химии химико-технологического факультета.

- компьютеры
- столы
- стулья
- доска учебная
- проектор

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

| №п.п. | Обновленный раздел рабочей программы дисциплины | Описание внесенных изменений | Реквизиты документа, утвердившего изменения |
|-------|---|--|--|
| 1. | Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины | Добавлены новые пособия в основной список литературы | Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета |
| 2. | | | |

