

Оценочные материалы для промежуточной аттестации по дисциплине:

Высокомолекулярные соединения, спец., 4 курс, 7 семестр

Код, направление подготовки	04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия
Направленность (профиль)	Аналитическая химия
Форма обучения	очная
Кафедра-разработчик	Химии
Выпускающая кафедра	Химии

Типовые задания для контрольной работы

Вариант 1

1. Что является катализатором анионной полимеризации:
 - а) вещества основного, электродонорного характера, щелочные металлы, их гидриды и амиды;
 - б) органические соединения металлов 1 и 2 групп периодической системы Д.И. Менделеева;
 - в) органические пероксиды, гидроперекиси, азотсоединения;
 - г) протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$) и кислоты Льюиса (соединения формулы MeX_n , где Me-металл, X-галоген: BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$)?
2. Во сколько раз изменится средняя степень полимеризации x полимера при полимеризации метилакрилата в массе, инициированной разложением азо-бис-изобутиронитрила при $70^\circ C$, если увеличить концентрацию инициатора в 4раза (влиянием реакции передачи цепи пренебречь):
 - а) не изменится;
 - б) увеличиться в 2 раза;
 - в) уменьшится в 2 раза;
 - г) уменьшится в 4 раза;
 - д) увеличиться в 4 раза.
3. При радикальной сополимеризации стирола (А) и винил ацетата (В) константы сополимеризации равны $r_A=55$ и $r_B=0,01$. Сополимер какой структуры образуется, если мономерная смесь имела состав 1:1?
 - а) АААА В АААА;
 - б) ВВВВ А ВВВВ;
 - в) АВАВАВАВ;
 - г) ААААВВВВ.

Вариант 2

1. Какие мономеры нужно выбрать для получения полимера класса полиамидов?
 - а) $NH_2-(CH_2)_5-COOH$;
 - б) $HO-R-OH + HOOC-R-COOH$;
 - в) $NH_2-R-NH_2 + HOOC-R-COOH$;



2. Как можно повысить молекулярную массу полимера, получаемого методом обратимой поликонденсации при данной степени превращения «Р»?

- а) повышением температуры;
- б) повышением концентрации катализатора;
- в) удалением выделяющегося НМС;
- г) введением монофункционального мономера.

3. Как изменится молекулярная масса поликонденсационного полимера, если в мономерную смесь ввести монофункциональный мономер?

- а) не изменится;
- б) увеличится;
- в) уменьшится.

Вопросы к экзамену

1. Основные понятия и определения: полимер, олигомер, макромолекула, мономерное звено, степень полимеризации, контурная длина цепи. Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения (ММР). Усредненные (средние) молекулярные массы (среднечисловая, средневесовая). Нормальное (наиболее вероятное) распределение. Важнейшие свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул. Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна и пленки, покрытия, клеи). Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях (полимерах). Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических дисциплин. Её роль в научно-техническом прогрессе и основные исторические этапы ее развития.

2. Классификация полимеров в зависимости от происхождения, химического состава и строения основной цепи, в зависимости от топологии макромолекул. Однотяжные и двухтяжные макромолекулы. Природные и синтетические полимеры. Органические, элементоорганические и неорганические полимеры. Линейные, разветвленные, лестничные и сшитые полимеры, дендримеры. Гомополимеры, сополимеры, блок-сополимеры, привитые сополимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры. Биополимеры, основные биологические функции белков, рибонуклеиновой и дезоксирибонуклеиновой кислот. Краткая характеристика и области применения важнейших представителей различных классов полимеров.

3. Конфигурация макромолекулы и конфигурационная изомерия. Локальные и конфигурационные изомеры в макромолекулах полимеров монозамещенных этиленов и диенов. Стереосомерия и стереорегулярные макромолекулы. Изотактические и синдиотактические полимеры.

4. Конформационная изомерия и конформация макромолекулы. Внутримолекулярное вращение и гибкость макромолекулы. Количественные характеристики гибкости макромолекул (среднеквадратичное расстояние между концами цепи, радиус инерции макромолекулы, статистический сегмент, персистентная длина). Свободно-сочлененная цепь как идеализированная модель гибкой макромолекулы. Функция распределения расстояний между концами свободносочлененной цепи (гауссовы клубки). Средние размеры макромолекулы с учетом постоянства валентных углов. Энергетические барьеры внутреннего вращения; понятие о природе тормозящего потенциала. Поворотные изомеры и гибкость реальных цепей. Связь гибкости (жесткости) макромолекул с их химическим строением: факторы, влияющие на гибкость реальных цепей. Упорядоченные конформации изолированных макромолекул (полипептиды, белки, нуклеиновые кислоты). Полимер-полимерные комплексы синтетических и природных полимеров. Кооперативные конформационные превращения.

5. Макромолекулы в растворах. Термодинамический критерий растворимости и доказательство термодинамической равновесности растворов. Фазовые диаграммы систем полимер - растворитель. Критические температуры растворения. Неограниченное набухание.
6. Термодинамическое поведение макромолекул в растворах и их особенности по сравнению с поведением молекул низкомолекулярных веществ. Отклонения от идеальности и их причины. Уравнение состояния полимера в растворе. Второй вириальный коэффициент и Θ -температура (Θ -условия). Невозмущенные размеры макромолекул в растворе и оценка гибкости.
7. Определение среднечисловой молекулярной массы из данных по осмотическому давлению растворов полимеров. Зависимость растворимости от молекулярной массы. Физико-химические основы фракционирования полимеров.
8. Светорассеяние как метод определения средневесовой молекулярной массы полимеров. Определение размеров макромолекул.
9. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов. Приведенная и характеристическая вязкости. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы.
10. Диффузия макромолекул в растворах. Гельпроникающая хроматография и фракционирование полимеров.
11. Седиментация макромолекул (ультрацентрифугирование). Определение молекулярных масс методами ультрацентрифугирования и диффузии.
12. Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты). Химические и физико-химические особенности поведения ионизирующихся макромолекул (поликислот, полиоснований и их солей). Количественные характеристики силы поликислот и полиоснований. Электростатическая энергия ионизированных макромолекул. Специфическое связывание противоположно заряженных ионов. Кооперативные конформационные превращения ионизирующихся полипептидов в растворах. Изоэлектрическая и изоионная точка. Амфотерные полиэлектролиты.
13. Концентрированные растворы полимеров и гели. Ассоциация макромолекул в концентрированных растворах и структурообразование. Жидкокристаллическое состояние жесткоцепных полимеров. Лиотропные жидкокристаллические системы и их фазовые диаграммы. Особенности реологических и механических свойств концентрированных растворов.
14. Структура и основные физические свойства полимерных тел. Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул. Аморфные и кристаллические полимеры. Условия, необходимые для кристаллизации полимеров. Температура кристаллизации и температура плавления. Структура и надмолекулярная организация кристаллических полимеров. Различия и сходство в структурной организации кристаллических и аморфных полимеров. Термотропные жидкокристаллические (мезоморфные) полимеры.
15. Свойства аморфных полимеров. Три физических состояния. Термомеханические кривые аморфных полимеров.
16. Высокоэластическое состояние. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластической деформации. Энтропийная природа высокоэластичности. Связь между равновесной упругой силой и удлинением. Нижний предел молекулярных масс,

необходимых для проявления высокоэластичности. Релаксационные явления в полимерах. Механические и диэлектрические потери. Принцип температурно-временной суперпозиции.

17. Стеклообразное состояние. Особенности полимерных стекол. Вынужденная эластичность и изотермы растяжения. Механизм вынужденно-эластической деформации. Предел вынужденной эластичности. Хрупкость полимеров.

18. Вязкотекучее состояние. Механизм вязкого течения. Кривые течения полимеров. Зависимость температуры вязкого течения от молекулярной массы. Аномалии вязкого течения. Формование изделий из полимеров на режиме вязкого течения.

19. Пластификация полимеров. Правила объемных и молярных долей. Механические модели аморфных полимеров.

20. Свойства кристаллических полимеров. Термомеханические кривые кристаллических и кристаллизующихся аморфных полимеров. Изотермы растяжения и молекулярный механизм "холодного течения" кристаллических полимеров и полимерных стекол при растяжении.

21. Долговечность полимерных материалов. Механизм разрушения полимеров.

22. Ориентированные структуры кристаллических и аморфных полимеров. Анизотропия механических свойств. Способы ориентации. Принципы формования ориентированных волокон и пленок из расплавов и растворов. Особенности формирования жидкокристаллической фазы; получение суперпрочных волокон и пластиков. Композиционные материалы. Принципы формования полимеров, наполненные полимеры.

23. Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул.

24. Примеры использования полимераналогичных превращений и внутримолекулярных реакций для получения новых полимеров.

25. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Деструкция полимеров. Механизм цепной и случайной деструкции. Деполимеризация. Термоокислительная и фотохимическая деструкция. Механодеструкция. Принципы стабилизации полимеров.

26. Сшивание полимеров (вулканизация каучуков, отверждение эпоксидных смол).

27. Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и изделий. Привитие и блок-сополимеры - основные принципы синтеза и физико-химические свойства.

28. Классификация основных методов получения полимеров.

29. Полимеризация. Термодинамика полимеризации. Понятие о полимеризационно-деполимеризационном равновесии. Классификация цепных полимеризационных процессов.

30. Радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Понятие о квазистационарном состоянии. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся при радикальной полимеризации. Полимеризация при глубоких степенях превращений. Реакционная способность мономеров и радикалов.

31. Радикальная сополимеризация. Уравнение состава сополимеров. Относительные реакционные способности мономеров и радикалов. Роль стерических, полярных и других

факторов; схема Q-e. 32. Способы проведения полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии.

33. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в катионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Рост и ограничение роста цепей при катионной полимеризации. Влияние природы растворителя. Кинетика процесса.

34. Анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в анионную полимеризацию. Катализаторы анионной полимеризации. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при анионной полимеризации. "Живые цепи".

35. Координационно-ионная полимеризация в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов типа Циглера - Натта. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров. Особенности ионной полимеризации циклических мономеров.

36. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов. Термодинамика поликонденсации и поликонденсационное равновесие. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации. Кинетика поликонденсации. Проведение поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз.

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

Пример экзаменационного билета

1. Общие сведения о ВМС. Молекулярно-массовые характеристики полимеров. Распределение полимеров по молекулярным массам. Полидисперсность полимеров. Полимергомологи. Числовое и массовое молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера. Кривые дифференциального и интегрального ММР полимера. Усредненные (средние) молекулярные массы: среднечисловая (M_n), среднемассовая (M_w), средневязкостная (M_η) и среднеседиментационная (M_z).
2. Ограниченная растворимость. Фазовые диаграммы растворов полимеров в координатах температура – содержание полимера. Верхняя (ВКТС) и нижняя (НКТС) критические температуры смешения. Θ -температура Флори и Θ -температура Роулинса. Зависимость растворимости полимеров от молекулярной массы. Физико-химические основы фракционирования полимеров.