



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ИНСТИТУТ НАУКОЕМКИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ПЕРЕДОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

СОГЛАСОВАНО
Руководитель ОИ

(подпись)

Патрушева О.В.
(Ф.И.О.)



УТВЕРЖДАЮ

Директор департамента ядерных технологий

(подпись)

Тананаев И.Г.
(Ф.И.О.)

20 декабря 2022 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Химия и физика полимеров

Направление подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Профиль «Материаловедение и управление свойствами материалов (совместно с МИФИ)»

Форма подготовки очная

курс 3 семестр 6
лекции 36 час.
практические занятия 00 час.
лабораторные работы 36 час.
всего часов аудиторной нагрузки 72 час.
самостоятельная работа 108 час.
в том числе на подготовку к экзамену 27 час.
зачет Не предусмотрен
экзамен 6 семестр

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» утвержденного приказом Министерства науки и высшего образования РФ от 02 июня 2020 г. № 701

Рабочая программа обсуждена на заседании Департамента химии и материалов Института наукоемких технологий и передовых материалов
протокол № 763 от « 27 » января 2021 г.
Заведующий Департамента химии и материалов: к. х. н. Капустина А. А.
Составитель: к. х. н. Калинина Т. А. :

Владивосток

2022

Оборотная сторона титульного листа РПУД

I. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от « 27 января _____ » _____ 2021__ г. №763 _____

Заведующий кафедрой _____ Капустина А. А. _____

(подпись)

(И.О. Фамилия)

II. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от « _____ » _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____ _____

(подпись)

(И.О. Фамилия)

III. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от « _____ » _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____ _____

(подпись)

(И.О. Фамилия)

I. Цели и задачи дисциплины

Цель: познакомить студентов со спецификой полимерного состояния вещества, проанализировать сходство и отличия методов синтеза и свойств высокомолекулярных соединений с методами синтеза и свойствами низкомолекулярных (прежде всего органических) соединений, познакомить с физико-химическими свойствами полимеров.

Задачи:

- Дать представление об основных способах синтеза полимеров из мономеров: рассмотреть механизмы реакций, зависимость их протекания и результатов от строения мономеров и условий, практические способы их проведения.

- Формирование у студентов знаний о специфике физико-химических свойств полимеров на макромолекулярном, надмолекулярном и макроуровнях, зависимости этих свойств от строения макромолекул и динамических условий, практическом использовании специфики физикохимии полимеров.

- Дать представление о специфике химических превращений полимеров, типах этих превращений, зависимости их протекания и их результатов от строения полимеров и от условий, практическое значение и практическое использование химических реакций полимеров.

В результате изучения данной дисциплины у обучающихся формируются профессиональные компетенции.

Профессиональные компетенции выпускников и индикаторы их достижения:

Тип задач	Код и наименование профессиональной компетенции (результат освоения)	Код и наименование индикатора достижения компетенции
Научно-исследовательский	ПК-1 - способен использовать в исследованиях и расчетах знания о методах исследования, анализа, диагностики и моделирования свойств материалов, физических и химических процессах, протекающих в материалах при их получении, обработке и модификации	ПК-1-1. готов проводить исследования структуры и свойств новых материалов, перспективных для использования
		ПК-1-2. Выбирает современное аналитическое оборудование, технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для проведения материаловедческих исследований
		ПК-1-3. Применяет знание закономерностей физических и химических процессов для участия в разработке новых конструкционных и функциональных материалов, полуфабрикатов и изделий с заданным уровнем свойств и структурных характеристик

Код и наименование индикатора достижения компетенции	Наименование показателя оценивания (результата обучения по дисциплине)
ПК-1-1. готов проводить исследования структуры и свойств новых материалов, перспективных для использования	Знает: методы определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов
	Умеет: проводить стандартные операции для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов
	Владет: навыками проведения стандартных операций для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов.
ПК-1-2. Выбирает современное аналитическое оборудование, технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для проведения материаловедческих исследований	Знает: правила выбора серийного научного оборудования для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов
	Умеет: пользоваться серийным научным оборудованием для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов
	Владет: навыками проведения исследований высокомолекулярных соединений с использованием серийного научного оборудования
ПК-1-3. Применяет знание закономерностей физических и химических процессов для участия в разработке новых конструкционных и функциональных материалов, полуфабрикатов и изделий с заданным уровнем свойств и структурных характеристик	Знает закономерности физических и химических процессов при получении полимеров и эксплуатации полимерных изделий
	Умеет применять теоретические основы физики и химии для разработки новых конструкционных и функциональных полимерных материалов, полуфабрикатов и изделий с заданным уровнем свойств и структурных характеристик
	Владет навыками анализа свойств новых конструкционных и функциональных полимерных материалов, полуфабрикатов и изделий с заданным уровнем свойств и структурных характеристик

II. Трудоемкость дисциплины и видов учебных занятий по дисциплине

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачётных единиц (180 академических часов).

(1 зачетная единица соответствует 36 академическим часам)

Видами учебных занятий и работы обучающегося по дисциплине могут являться:

Обозначение	Виды учебных занятий и работы обучающегося
Лек	Лекции
Лр	Лабораторные работы
СР	Самостоятельная работа обучающегося в период теоретического обучения
Контроль	Самостоятельная работа обучающегося и контактная работа обучающегося с преподавателем в период промежуточной аттестации

Структура дисциплины:

Форма обучения – очная.

№	Наименование раздела дисциплины	Семестр	Количество часов по видам учебных занятий и работы обучающегося	Формы промежуточной аттестации
---	---------------------------------	---------	---	--------------------------------

			Лек	Лаб	Пр	ОК	СР	Контроль	
1	Раздел 1. Введение.	6	2	2	-				Экзамен
2	Раздел 2. Синтез высокомолекулярных соединений	6	16	14					
3	Раздел 3. Особенности физико-химического поведения полимерных тел	6	12	8			81	27	
4	Раздел 4. Химические реакции высокомолекулярных соединений	6	6	12					
	Итого:		36	36			81	27	

III. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Раздел 1. Введение (2 часа)

Тема 1: Введение в теорию высокомолекулярных соединений (2 часа), в том числе с использованием МАО лекции- беседы (2 часа)

Предмет, цели, задачи. Основные понятия и термины, классификация и номенклатура полимеров. Специфические свойства высокомолекулярных соединений.

Раздел 2. Синтез высокомолекулярных соединений (16 часов)

Тема 1: Основные принципы синтеза высокомолекулярных соединений; основные типы мономеров. Радикальная полимеризация (4 часа), в том числе с использованием МАО - проблемная лекция (4 часа)

Реакции инициирования, роста, обрыва цепей. Основные типы инициаторов, их распад. Передача цепи на мономер, инициатор, примеси, «мертвый» полимер. Регуляторы и ингибиторы полимеризации. Кинетика полимеризации. Влияние различных факторов на скорость полимеризации и среднюю степень полимеризации. Радикальная сополимеризация, основные варианты. Практические и теоретические методы нахождения констант сополимеризации.

Тема 2: Ионная полимеризация (4 часа)

Катионная полимеризация. Мономеры катионной полимеризации. Катализаторы и сокатализаторы. Элементарные стадии катионной

полимеризации. Чисто катионная полимеризация винильных и циклических мономеров. Реакции с катион-радикальным иницированием. Кинетика катионной полимеризации.

Анионная и анионно-координационная полимеризация. Чисто анионная полимеризация винильных и циклических мономеров. Полимеризация с анион-радикальным иницированием. Анионно-координационная полимеризация винильных и диеновых мономеров. Механизмы полимеризации в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Полимеризация с вероятным промежуточным образованием карбенов.

Тема 3: Ступенчатая полимеризация (2 часа)

Ступенчатая полимеризация. Миграционная полимеризация и полициклоприсоединение. Строение мономеров и их способность к полимеризации. Термодинамические и кинетические факторы. Практические способы проведения полимеризации. Особенности эмульсионной полимеризации, их теоретическое обоснование.

Тема 4: Поликонденсация (6 часов), в том числе с использованием МАО лекции- беседы (4 часа)

Мономеры и реакции, используемые в ступенчатых процессах синтеза полимеров. Основные схемы поликонденсации. Важнейшие типы реакций поликонденсации. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Зависимость результатов реакции от функциональности мономеров, соотношения реагирующих групп и глубины реакции. Строение мономеров и их способность к поликонденсации. Методы осуществления реакций поликонденсации. Особенности гетерофазной поликонденсации. Принципиальные основы синтеза важнейших биополимеров (белков и нуклеиновых кислот). Принцип матричного синтеза.

Раздел 3. Особенности физико-химического поведения полимерных тел (12 часов)

Тема 1: Структура макромолекул (6 часов), в том числе с использованием МАО лекции- беседы (4 часа)

Молекулярно-массовые характеристики. Практическая значимость молекулярно-массовых характеристик. Конфигурация макромолекул. Конфигурационные уровни макромолекул с центрами R,S-изомерии, л-диастереомерии. Конформационные уровни макромолекул. Гибкость макромолекулы. Термодинамический и кинетический сегменты. Факторы, определяющие гибкость.

Надмолекулярная структура. Структура аморфных и кристаллических тел. Релаксационные состояния. Стеклообразное состояние. Высокоэластическое состояние. Вязкотекучее состояние. Термомеханические

кривые. Практическая значимость релаксационных состояний. Жидкокристаллическом состоянии.

Тема 2: Растворы полимеров (6 часов), в том числе с использованием МАО лекции- беседы (2 часа)

Набухание. Классификация процессов набухания. Факторы, определяющие тип, скорость и степень набухания. Кинетика набухания. Практическая значимость.

Фазовые равновесия в растворах. Термодинамическая устойчивость растворов. Ограниченная растворимость. Практическая значимость фазового разделения. Термодинамическая теория растворов. Модель регулярного раствора. Энтропия и энтальпия смешения. Уравнение состояния высокомолекулярного соединения в растворе. Θ -условия.

Вязкость растворов. Гидродинамические свойства макромолекул в разбавленных растворах. Особенности гидродинамических свойств полиэлектролитов.

Раздел 4. Химические реакции высокомолекулярных соединений (6 часов)

Тема 1: Особенности реагирования (2 часа)

Полимераналогичные реакции. Реакционная способность полимеров. Реакции природных и синтетических полимеров. Циклизация при полимераналогичных превращениях, превращения трехмерных полимеров.

Тема 2: Реакции деструкции и сшивания макромолекул (2 часа), в том числе с использованием МАО лекции- беседы (2 часа)

Классификация реакций. Деструкция по закону случая. Деполимеризация. Реакции сшивания макромолекул. Превращения полимеров при нагревании, окислении и действии излучений.

Тема 3: Интерполимерные реакции (2 часа)

Кооперативный характер интерполимерных реакций. Классификация интерполимерных комплексов. Применение стехиометрических полиэлектролитных комплексов. Нестехиометрические полиэлектролитные комплексы.

IV. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Лабораторный практикум (36 часов)

Раздел 1. Введение (2 часа) в том числе с использованием МАО групповая дискуссия (2 часа)

Занятие 1. Тема: Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии. Знакомство с лабораторной посудой и оборудованием (2 часа)

Раздел 2. Синтез высокомолекулярных соединений (14 часов).

Лабораторная работа № 1. Эмульсионная полимеризация стирола (4 часа)

Способом проведения радикальной полимеризации стирола является эмульсионная полимеризация, выделяющаяся ярко выраженными особенностями механизма (большие скорости и степени полимеризации). Инициатор - персульфат натрия, эмульгатор – олеат натрия. Определяют выход полимера от времени полимеризации.

Лабораторная работа № 2. Синтез тиокольного каучука (6 часов)

Синтезируют полисульфидный каучук, являющийся продуктом поликонденсации алифатического дигалогенпроизводного и полисульфидом натрия. В основе реакции нуклеофильное замещение галогена на серосодержащую группу. Тиокольный каучук имеет известное техническое использование (высокая масло-, бензостойкость, газонепроницаемость).

Лабораторная работа № 3. Синтез полимера методом поликонденсации (4 часа)

Синтезируют трехмерный полимер на основе глицерина и фталевого ангидрида. Для полимера определяют растворимость и кислотное число.

Раздел 3. Особенности физико-химического поведения полимерных тел (8 часов)

Лабораторная работа № 4. Идентификация полимеров (4 часа), в том числе с использованием МАО - работа в малых группах (4 часа)

В работе знакомятся с методиками идентификации полимеров. Исследуют горение полимеров, проводят качественные реакции на полиэферы, галогенсодержащие полимеры, акрилонитрил, фталаты и фталевый ангидрид.

Лабораторная работа № 5. Набухание и пластификация полимеров (4 часа), в том числе с использованием МАО - работа в малых группах (4 часа)

Определяется способность к набуханию и пластификации полимеров

Раздел 4. Химические реакции высокомолекулярных соединений (12 часов)

Лабораторная работа № 6. Окислительная деструкция поливинилового спирта иодной кислотой (4 часа), в том числе с использованием МАО - работа в малых группах (4 часа)

В работе осуществляют частичную деструкцию поливинилового спирта иодной кислотой, которая расщепляет фрагменты, содержащие 1,2-диольные группы. Расщеплению подвержены элементарные звенья, соединенные по типу «хвост к хвосту». Содержание звеньев «хвост к хвосту» определяется по изменению молекулярной массы до и после деструкции вискозиметрическим методом.

Лабораторная работа № 7. Демполимеризация полиметилметакрилата (4 часа), в том числе с использованием МАО - работа в малых группах (4 часа)

Распад макромолекул полиметилметакрилата проводят при нагревании. (термическая деструкция). Определяют выход мономера.

Лабораторная работа № 8. Сульфирование полистирола (4 часа)

Химические реакции электрофильного замещения в цепях полимера позволяют получить с высоким выходом полиэлектролит, содержащий сульфогруппы.

V. СТРУКТУРА, СОДЕРЖАНИЕ, УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Химия и физика полимеров» включает в себя:

план-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине, в том числе примерные нормы времени на выполнение по каждому заданию;

характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению;

требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;

критерии оценки выполнения самостоятельной работы.

План-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине

№ п/п	Дата/сроки выполнения	Вид самостоятельной работы	Примерные нормы времени на выполнение	Форма контроля
1	1- неделя семестра	Подготовка лабораторным работам к	2 часа	ПР-6, УО-1
2	2–8 недели семестра	Подготовка лабораторным работам. Решение домашних заданий к	28 часов	ПР-6, УО-1 Опрос перед началом занятия. Прием домашних задач и отчетов

3	9–14 недели семестра	Подготовка лабораторным работам. Решение домашних заданий	к 30 часов	ПР-6, УО-1, ПР-1, УО-2 Опрос перед началом занятия. Прием домашних задач и отчетов
4	15–17 недели семестра	Подготовка лабораторным работам. Решение домашних заданий	к 15 часов	ПР-6, УО-1 Опрос перед началом занятия. Прием домашних задач и отчетов
5	18 неделя семестра	Подготовка лабораторным работам. Решение домашних заданий	к 6 часов	ПР-6, УО-1, ПР-1, УО-4 Опрос перед началом занятия. Прием домашних задач и отчетов
Итого:			81 час	

Характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению

Методические рекомендации для подготовки к вопросам по лабораторным работам

Большая часть учебного материала должна быть проработана студентом самостоятельно, вне аудиторных занятий. Самостоятельная работа студентов является неотъемлемой составной частью процесса подготовки специалистов.

Под самостоятельной работой студента понимается часть учебной планируемой работы, которая выполняется по заданию и при методическом руководстве преподавателя, без его непосредственного участия. Самостоятельная работа направлена на усвоение системы научных и профессиональных знаний, формирование умений и навыков, приобретение опыта самостоятельной творческой деятельности.

Самостоятельная работа студентов включает в себя подготовку к лабораторным работам, описание проделанной экспериментальной работы с приведением расчетов, графиков, таблиц и выводов, подготовка к защите теории по работе, самоконтроль знаний по теме работы с помощью вопросов к каждой работе, решение домашних задач, подготовку к тестированию.

Подготовка к лабораторной работе складывается из изучения цели, задач и содержания лабораторной работы, повторения теоретического материала, относящегося к работе, и теоретическом ознакомления со свойствами химических веществ до выполнения работы. Результаты подготовки отражаются студентами в рабочих тетрадях, куда записываются перечень

необходимых измерительных приборов и аппаратура, план выполнения лабораторной работы, расчетные формулы и зарисовываются схемы установок, таблицы для записи опытных и расчетных данных. Все записи в рабочих тетрадях как при подготовке к работе, так и в процессе выполнения ее должны вестись аккуратно.

В начале занятия преподаватель путем опроса и ознакомления с записями в рабочих тетрадях проверяет подготовленность каждого студента. Неподготовленные студенты к выполнению лабораторной работы не допускаются.

Требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы

Подготовка к лабораторным работам оценивается в ходе устного опроса по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам составляются студентами индивидуально и защищаются устно, оцениваются по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам представляются в электронной форме, подготовленные как текстовые документы в редакторе MSWord.

– размер шрифта - 14 пт., в том числе в заголовках (в таблицах допускается 10-12 пт.);

– выравнивание текста – «по ширине»;

– поля страницы - левое – 25-30 мм, правое – 10 мм., верхнее и нижнее – 20 мм.;

– нумерация страниц – в правом нижнем углу страницы (для страниц с книжной ориентацией), сквозная, от титульного листа до последней страницы, арабскими цифрами (первой страницей считается титульный лист, на котором номер не ставится, на следующей странице проставляется цифра «2» и т. д.).

– режим автоматического переноса слов, за исключением титульного листа и заголовков всех уровней (перенос слов для отдельного абзаца блокируется средствами MS Word с помощью команды «Формат» – абзац при выборе опции «запретить автоматический перенос слов»).

Если рисунок или таблица размещены на листе формата больше А4, их следует учитывать, как одну страницу. Номер страницы в этих случаях допускается не проставлять.

Список литературы и все приложения включаются в общую в сквозную нумерацию страниц работы.

Критерии оценки самостоятельной работы

Подготовка к лабораторным работам оценивается в ходе устного опроса по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам составляются студентами индивидуально и защищаются устно, оцениваются по пятибалльной системе.

По теме для самостоятельного изучения студенты опрашиваются устно на консультациях согласно графику, оцениваются по пятибалльной системе.

Оценка «Отлично»

- 1) Задание выполнено полностью.
- 2) Отчет/ответ составлен грамотно.
- 3) Ответы на вопросы полные и грамотные.
- 4) Материал понят, осознан и усвоен.

Оценка «Хорошо»

- 1), 2) - те же, что и при оценке «Отлично».
- 3) Неточности в ответах на вопросы, которые исправляются после уточняющих вопросов.

- 4) Материал понят, осознан и усвоен.

Оценка «Удовлетворительно»

- 1), 2) - те же, что и при оценке «Отлично».
- 3) Неточности в ответах на вопросы, которые не всегда исправляются после уточняющих вопросов.

- 4) Материал понят, осознан, но усвоен не достаточно полно.

Оценка «Неудовлетворительно»

- 1) Программа не выполнена полностью.
- 2) Устный отчет и ответы на вопросы не полные и не грамотные.
- 3) Материал не понят, не осознан и не усвоен.

Методические рекомендации для подготовки к устному опросу

Собеседование является одной из составляющих учебной деятельности студента по овладению знаниями. Целью собеседования является определение качества усвоения лекционного материала и части дисциплины, предназначенной для самостоятельного изучения.

Задачи, стоящие перед студентом при подготовке к устному опросу:

1. закрепление полученных ранее теоретических знаний;
2. выработка навыков самостоятельной работы;
3. выяснение подготовленности студента к будущей практической работе.

Тема собеседования известна и проводится оно по сравнительно недавно изученному материалу, в соответствии с перечнем тем и вопросов для подготовки.

Преподаватель готовит задания либо по вариантам, либо индивидуально для каждого студента. По содержанию работа может включать теоретический материал, задачи, тесты, расчеты и т.п. выполнению работы предшествует инструктаж преподавателя.

Ключевым требованием при подготовке к собеседованию выступает творческий подход, умение обрабатывать и анализировать информацию, делать самостоятельные выводы, обосновывать целесообразность и эффективность предлагаемых рекомендаций и решений проблем, чётко и логично излагать свои мысли. Подготовку к собеседованию следует начинать с повторения соответствующего раздела учебника, учебных пособий по данной теме и конспектов лекций.

Самостоятельная работа студентов по изучению отдельных тем дисциплины включает поиск учебных пособий по данному материалу, проработку и анализ теоретического материала, самоконтроль знаний по данной теме с помощью контрольных вопросов и заданий.

Тестовые задания для самопроверки

Синтез ВМС – раздел 2

Тест-вариант 1

1. ИНИЦИАТОРОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОЖЕТ СЛУЖИТЬ

- 1) 3,6-диметилпиридазин
- 2) 1,4-диметил-1,4-дигидропиразин
- 3) 4,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидро-1,3-диазепин (4,7-диметил-1,3-диазациклопентен-1)
- 4) 3,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидро-1,2-диазепин (3,7-диметил-1,2-диазациклопентен-1)

2. НАИМЕНЬШЕЕ КОЛИЧЕСТВО СОЧЕТАНИЙ ЗВЕНЬЕВ «ХВОСТ К ХВОСТУ» ОБРАЗУЕТСЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

- 1) стирола при иницировании $\text{Ph-CO-O-O-CO-Ph} + \text{PhNMe}_2$
- 2) стирола при иницировании $\text{Me}_2\text{C(CN)-N=N-C(CN)Me}_2$
- 3) винилхлорида при иницировании $\text{Me}_2\text{C(CN)-N=N-C(CN)Me}_2$
- 4) винилхлорида при иницировании $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

3. ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ ПРИ ХРАНЕНИИ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ

- 1) гидропероксид кумола (изопропилбензола)
- 2) 1,4-дихлорнафталин
- 3) 1,5-динитронафталин
- 4) 1,4-нафтохинон

4. КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НАИБОЛЕЕ ПРОСТА ПРИ ГЛУБИНЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

- 1) 5%
- 2) 20%
- 3) 40%
- 4) 80%.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОРРЕКТНО ПРИ ГЛУБИНЕ КОНВЕРСИИ МОНОМЕРОВ

- 1) до 5%
- 2) до 15%
- 3) до 25%
- 4) выше 25%

6. ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНОГО МОНОМЕРА ЦЕПЬ МОЖЕТ РАСТИ С ДВУХ КОНЦОВ, ЕСЛИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ИСПОЛЬЗОВАТЬ

- 1) амид натрия
- 2) AlCl_3
- 3) $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$
- 4) бутиллитий

7.МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ КАК В СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ТАК И В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

- 1) стирол 2) 1,4-бутандиол 3) бутадиен-1,3 4) этиленоксид

8. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ (ПРИ КИСЛОТНОМ КАТАЛИЗЕ) МОЖНО ПРОВЕСТИ

- | | |
|----|--------------------|
| 1) | в этаноле |
| 2) | в бензоле |
| 3) | в уксусной кислоте |
| 4) | в этилацетате |

Установите соответствие

9. УЧАСТИЕ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

СОЕДИНЕНИЕ

- | | |
|---------------------------------|--------------------------|
| 1) инициатор | А) гидропероксид кумола |
| 2) регулятор | Б) 1,4-дигидроксиафталин |
| 3) ингибитор | В) бензилхлорид |
| 4) не участвует в полимеризации | Г) фосфат натрия |

- Д) персульфат калия
Е) додецилмеркаптан
Ж) тетрабромметан

ОТВЕТЫ 1 _____ 2 _____ 3 _____ 4 _____

Установите правильную последовательность.

10. УМЕНЬШЕНИЕ МИНИМАЛЬНОЙ ГЛУБИНЫ ПРОЦЕССА, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

- 1) поликонденсация диметилтерефталата и этиленгликоля
2) поликонденсация лимонной кислоты и этиленгликоля
3) поликонденсация лимонной кислоты и глицерина

Особенности физикохимии – раздел 3

Тест-вариант 1

1. Наибольшие силы внутри- межмолекулярного взаимодействия характерны для

- 1) полибутадиена 2) поливинилового спирта 3) полиакрилонитрила 4) поливинилхлорида

2. ВЕЛИЧИНА СЕГМЕНТА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НЕ ЗАВИСИТ ОТ

- 1) молекулярной массы 2) температуры 3) растворителя

3. ФИБРИЛЛЯРНЫЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НЕ ОБРАЗУЮТСЯ В СЛУЧАЕ

- 1) гибкоцепных полимеров в отсутствие нагрузки
2) гибкоцепных полимеров при действии нагрузки
3) жесткоцепных полимеров в отсутствие нагрузки
4) жесткоцепных полимеров при действии нагрузки

4. ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ 50 000 ПО СРАВНЕНИЮ С ОБРАЗЦОМ ТОГО ЖЕ ПОЛИМЕРА С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ 200 000

- 1) ниже 2) выше 3) одинакова

5. В ОДНИХ И ТЕХ ЖЕ УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРА ХРУПКОСТИ НАИБОЛЬШАЯ ДЛЯ

- 1) полистирола 2) полиакрилонитрила 3) полибутадиена 4) поливинилхлорида

6. НАИБОЛЕЕ ХОРОШО КРИСТАЛЛИЗУЕТСЯ

- 1) поли- α -метилстирол 2) поликапролактam
3) полибутадиен 4) полиизопрен

7. ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ ЭНТРОПИЯ СИСТЕМЫ

- 1) всегда уменьшается
2) всегда увеличивается
3) не меняется
4) в большинстве случаев уменьшается
5) в большинстве случаев увеличивается
6) в большинстве случаев не меняется

8. СТЕПЕНЬ СРОДСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ И ПОЛИМЕРА ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ

- 1) первым вириальным коэффициентом
2) вторым вириальным коэффициентом
3) обоими этими коэффициентами

Установите правильную последовательность

9. ВОЗРАСТАНИЕ ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ

- 1) полиэтилен 2) полибутадиен 3) амилоза 4) полиакрилонитрил

Установите соответствие

**10. ВЛИЯНИЕ НА ГИБКОСТЬ
МАКРОМОЛЕКУЛ**

ФАКТОРЫ

- | | |
|------------------------|--|
| 1) Увеличение гибкости | А) Повышение температуры |
| 2) Уменьшение гибкости | Б) Циклические структуры в основной цепи |
| | В) Боковые гидроксигруппы |
| | Г) Наличие ионных фрагментов |
| | Д) Включение двойных связей в систему простых связей основной цепи |

ОТВЕТЫ 1 _____ 2 _____

Химические свойства ВМС – раздел 4

Тест-вариант 1

1. НАИБОЛЕЕ СКЛОНЕН К ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ

- 1) поликапролактam 2) поливиниловый спирт
3) полиизобутилен 4) полиэтилен

2. ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИМЕРОВ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ

- 1) полимераналогичные превращения
2) реакции окислительной деструкции
3) реакции гидролитической деструкции
4) реакции концевых групп

3. ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ *НАИБОЛЬШИЙ* ВЫХОД МОНОМЕРА НАБЛЮДАЕТСЯ ДЛЯ

- 1) полиэтилена
- 2) полипропилена
- 3) полистирола
- 4) полибутадиена

4. *НАИБОЛЕЕ* УСТОЙЧИВ К ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

- 1) крахмал
- 2) полиэтиленоксид
- 3) полиэтилентерефталат
- 4) поликапролактан

5. ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ КАУЧУКА С ЦЕЛЬЮ ОБЛЕГЧЕНИЯ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЕСТРУКЦИЮ

- 1) термическую
- 2) фотохимическую
- 3) радиационную
- 4) механическую
- 5) окислительную

6. ПРИ ДЕЙСТВИИ *РАЗБАВЛЕННЫХ* РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ НА АМИЛОЗУ

- 1) происходит полимераналогичное превращение
- 2) происходит гидролитическая деструкция
- 3) происходит окислительная деструкция
- 4) ничего не происходит

7. ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРА, СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИЭФИРНЫЕ И ПОЛИАМИДНЫЕ БЛОКИ, ЦЕЛЕСООБРАЗНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ СХЕМУ

- 1) $\text{HO}\sim\sim\sim\text{O-CO}\sim\sim\sim\text{OH} + \text{HOOC}\text{-----CO-NH}\text{-----COOH}$
- 2) $\text{H}_2\text{N}\sim\sim\sim\text{NH-CO}\sim\sim\sim\text{NH}_2 + \text{HOOC}\text{-----CO-O}\text{-----COOH}$
- 3) $\text{H}_2\text{N}\sim\sim\sim\text{NH-CO}\sim\sim\sim\text{NH}_2 + \text{ClOC}\text{-----CO-O}\text{-----COCl}$
- 4) $\text{HOOC}\sim\sim\sim\text{CO-O}\sim\sim\sim\text{COOH} + \text{ClOC}\text{-----CO-NH}\text{-----COCl}$

Установите правильную последовательность

8. УВЕЛИЧЕНИЕ ЛЕГКОСТИ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

- 1) поливинилформаль
- 2) полиакриламид
- 3) полиметилметакрилат

Установите соответствие

9. ВОЗМОЖНОСТЬ ДЕСТРУКЦИИ

ПРОЦЕСС

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1) Возможность полной деструкции | А) Действие рестриктаз на ДНК |
| 2) Частичная деструкция клеточные | Б) Действие рестриктаз на стенки бактерий |
| 3) Отсутствие деструкции крахмал | В) Действие растворов щелочей на белки |
- ОТВЕТЫ 1 _____ 2 _____ 3 _____
- Г) Действие растворов щелочей на ДНК
Д) Действие топоизомераз на ДНК
Е) Сплайсинг

10. Поливиниловый спирт (получение, свойства).

Вопросы для собеседования к лабораторным работам № 1-8

Теоретические вопросы по цепной полимеризации

1. Механизм радикальной полимеризации. Элементарные реакции.
2. Инициирование полимеризации под действием физических факторов. Инициаторы полимеризации (основные классы и схемы гомолиза).
3. Эффективность инициирования. Критерии подбора инициаторов или других способов инициирования.
4. Кинетика радикально-цепной полимеризации (основные допущения при выводе кинетических уравнений). Влияние различных факторов (концентрация мономера и инициатора, температура, давление, вязкость) на скорость полимеризации.
5. Длина кинетической цепи. Влияние различных факторов (концентрация мономера и инициатора, температура, давление, вязкость) на длину кинетической цепи.
6. Среднечисловая степень полимеризации и молекулярная масса полимеров. Связь между степенью полимеризации и длиной кинетической цепи в отсутствие реакций передачи цепи.
7. Реакции передачи цепи на мономер, макромолекулу, инициатор, растворитель и другие компоненты реакционной системы.
8. Связь между степенью полимеризации и длиной кинетической цепи при протекании в системе реакций передачи цепи.
9. Регуляторы молекулярной массы, замедлители и ингибиторы полимеризации. Теломеризация.
10. Связь расходов мономера и регулятора молекулярной массы в ходе полимеризации.
11. Кинетика радикально-цепной полимеризации в присутствии замедлителя (слабого ингибитора).
12. Роль кислорода в полимеризации.
13. Длина кинетической цепи и среднечисловая степень полимеризации полимера, полученного в присутствии замедлителя (слабого ингибитора) полимеризации (при условии как соизмеримого, так и преимущественного обрыва цепи на ингибиторе).
14. Молекулярная масса и полидисперсность полимеров. Способы определения молекулярной массы полимеров.
15. Полимеризация при высоких конверсиях мономера. Явление гель-эффекта. Способы снижения «негативных» последствий гель-эффекта.

16. Сополимеризация мономеров. Уравнение дифференциального состава сополимера. Относительные реакционные способности мономеров (константы сополимеризации).
17. Основные закономерности процесса сополимеризации. Интегральный состав сополимера.
18. Строение мономеров, содержащих двойные С=C-связи, и их реакционная способность. Эффект резонансной стабилизации, эффект полярности, стерический эффект.
19. Строение мономеров и их способность к гомо- и сополимеризации, предпочтительный механизм реакции для разных мономеров.
20. Механизм и кинетика катионной полимеризации. Мономеры.
21. Каталитические системы. Особенности способа.
22. Механизм и кинетика анионной полимеризации. Мономеры.
23. Инициаторы. Особенности способа. Живые полимеры. Блоксополимеры. Применение в промышленности.
24. Ионно-координационная полимеризация. Механизм. Применение в промышленности. Стереорегулярные полимеры.
25. Основные положения термохимии и термодинамики полимеризации мономеров с С=C-связью. Предельная температура реакции.
26. Характеристика разных технологических способов получения полимеров методом цепной полимеризации мономеров: массовый (блочный), растворный (гомофазный или лаковый и гетерофазный или осадительный) варианты технологий), суспензионный и латексный. Особенности каждого способа, преимущества, недостатки.

Теоретические вопросы по поликонденсации

1. Поликонденсация как метод получения полимеров. Механизм поликонденсации.
2. Виды поликонденсации. Типы полимеров, получаемых методом поликонденсации.
3. Основные типы реакций, протекающих при поликонденсации.
4. Равновесная поликонденсация. Вывод уравнения, связывающего среднечисловую степень полимеризации, константу равновесия и мольную долю низкомолекулярного вещества.
5. Факторы, влияющие на равновесную степень полимеризации и скорость процесса (температура, концентрация мономера, катализатор, мольная доля низкомолекулярного вещества).
6. Равновесие «мономер - цикл». Факторы, определяющие долю продуктов циклизации в продуктах реакции.

7. Неравновесная поликонденсация. Способы смещения равновесия в сторону образования полимера.
8. Поликонденсация стехиометрических количеств бифункциональных мономеров. Вывод уравнения, связывающего степень полимеризации и глубину превращения.
9. Поликонденсация неэквивалентных количеств бифункциональных мономеров. Вывод уравнения, связывающего степень полимеризации и глубину превращения.
10. Поликонденсация бифункциональных мономеров в присутствии монофункциональных соединений. Коэффициент неэквивалентности при наличии в системе монофункционального соединения.
11. Побочные реакции, протекающие при поликонденсации. Влияние побочных реакций на молекулярную массу образующегося полимера.
12. Средняя функциональность реакционной смеси при эквивалентном и неэквивалентном соотношении функциональных групп.
13. Вывод уравнения Карозерса.
14. Линейная и трехмерная поликонденсация. Гелеобразование. Критическая степень завершенности при гелеобразовании.
15. Среднечисловая степень полимеризации и молекулярная масса полимеров, получаемых при гомо-, гетеро- и сополиконденсации.
16. Методы определения молекулярной массы поликонденсационных полимеров.
17. Характеристика, достоинства и недостатки технологических способов получения поликонденсационных полимеров:
 - поликонденсация в расплаве (в массе);
 - растворная поликонденсация;
 - межфазная поликонденсация (на границе раздела фаз).

Теоретические вопросы по химическим превращениям полимеров

1. Полимераналогичные превращения. Основные типы реакций (окисление, хлорирование, ацеталирование, нитрование, сульфохлорирование, дехлорирование и др.). Циклизация линейных полимеров.
2. Особенности, характеризующие полимераналогичные реакции, по сравнению с реакциями, протекающими между низкомолекулярными веществами.
3. Полимераналогичные реакции целлюлозы (способы получения вискозного и ацетатного волокна, целлофана, клеев, порохов и др.).
4. Полимераналогичные реакции полиакрилонитрила.
5. Термические превращения полиакрилонитрила.

6. Макромолекулярные реакции. Реакции полимеров, протекающие с увеличением их степени полимеризации (структурирование, вулканизация каучуков, отверждение полимеров).
7. Привитые сополимеры, их строение, свойства и способы получения.
8. Блок-сополимеры, их строение, свойства и способы получения.
9. Деструкция полимеров. Виды деструкции. Механизм различных видов деструкции. Демполимеризация. Способы защиты от деструкции.
10. Механизм деструкции поливинилхлорида. Факторы, способствующие увеличению и уменьшению деструкции поливинилхлорида. Виды промышленных стабилизаторов для поливинилхлорида.
11. Интерполимерные реакции. Области применения полиэлектролитных комплексов.
12. Реакции концевых групп полимеров. Определение молекулярной массы полимеров по анализам на концевые группы.

VI. КОНТРОЛЬ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ КУРСА

№ п/ п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства	
				текущий контроль	промежуточ ная аттестация
1	Раздел 1. <i>Введение</i> Раздел 2. Синтез полимеров <i>Тема 1.</i> Основные принципы синтеза ВМС, основные типы мономеров. Радикальная полимеризация. <i>Тема 2.</i> Ионная полимеризация. <i>Тема 3.</i> Ступенчатая полимеризация <i>Тема 4.</i> Поликонденсация	ОПК-1.2 ПК-1-1 ПК-1-2 ПК-1-3	Знает теоретические основы традиционных разделов химии высокомолекулярных соединений; методы определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; способы оценивания результатов, литературных данных и собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений	Собеседование (УО-1). Проверка усвоения материала на занятиях Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 1-6
			Умеет воспринимать и развивать теоретические основы разделов химии высокомолекулярных соединений при решении стандартных технологических задач; проводить стандартные операции для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; пользоваться серийным научным оборудованием для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов; формулировать заключения и выводы по		

			результатам анализа литературных и экспериментальных данных в области химии высокомолекулярных соединений		
			Владеет методами систематизации и анализа результатов наблюдений и экспериментов в области химии высокомолекулярных соединений; навыками проведения стандартных операций для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; навыками проведения исследований высокомолекулярных соединений с использованием серийного научного оборудования; навыками работы с литературными источниками и оценки собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений	Тест (ПР-1) Коллоквиум (УО-2) Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 7-23
2	Раздел 3. Особенности физико-химического поведения полимерных тел <i>Тема 1. Структура макромолекул</i> <i>Тема 2. Растворы полимеров</i>	ОПК-1.2 ПК-1-1 ПК-1-2 ПК-1-3	Знает теоретические основы традиционных разделов химии высокомолекулярных соединений; методы определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; правила выбора серийного научного оборудования для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов; способы оценивания результатов, литературных данных и собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений	Собеседование (УО-1). Проверка усвоения материала на занятиях Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 24-35
			Умеет воспринимать и развивать теоретические основы разделов химии высокомолекулярных соединений при решении стандартных технологических задач; проводить стандартные операции для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; пользоваться серийным научным оборудованием для исследования свойств	Собеседование (УО-1). Проверка усвоения материала на занятиях Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 24-35

			<p>высокомолекулярных веществ и материалов; формулировать заключения и выводы по результатам анализа литературных и экспериментальных данных в области химии высокомолекулярных соединений</p> <p>Владеет методами систематизации и анализа результатов наблюдений и экспериментов в области химии высокомолекулярных соединений; навыками проведения стандартных операций для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; навыками проведения исследований высокомолекулярных соединений с использованием серийного научного оборудования; навыками работы с литературными источниками и оценки собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений</p>		
				Тест (ПР-1) Коллоквиум (УО-2) Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 24-35
3	<p>Раздел 4. Химические реакции полимеров</p> <p><i>Тема 1.</i> Особенности реагирования полимеров</p> <p><i>Тема 2.</i> Реакции деструкции и сшивания макромолекул</p> <p><i>Тема 3.</i> Интерполимерные реакции</p>	ОПК-1.2 ПК-1-1 ПК-1-2 ПК-1-3	<p>Знает теоретические основы традиционных разделов химии высокомолекулярных соединений; методы определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; правила выбора серийного научного оборудования для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов; способы оценивания результатов, литературных данных и собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений</p>	Собеседование (УО-1). Проверка усвоения материала на занятиях; Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 41-50
			<p>Умеет воспринимать и развивать теоретические основы разделов химии высокомолекулярных соединений при решении стандартных технологических задач; проводить стандартные операции для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов;</p>	Тест (ПР-1); Групповая дискуссия (УО-4); Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 41-50

			пользоваться серийным научным оборудованием для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов; формулировать заключения и выводы по результатам анализа литературных и экспериментальных данных в области химии высокомолекулярных соединений		
			Владеет методами систематизации и анализа результатов наблюдений и экспериментов в области химии высокомолекулярных соединений; навыками проведения стандартных операций для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; навыками проведения исследований высокомолекулярных соединений с использованием серийного научного оборудования; навыками работы с литературными источниками и оценки собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений	Тест (ПР-1); Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 41-50

Типовые контрольные задания, методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков и (или) опыта деятельности, а также критерии и показатели, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, представлены в Приложении.

VII. СПИСОК УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Основная литература

(электронные и печатные издания)

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник для бакалавров. М. 2013,- 602 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:693294&theme=FEFU>

2. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д.. Введение в химию полимеров. М.-Краснодар, 2012.- 151 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:668970&theme=FEFU>

3. Шабаров Органическая химии .-СПб: Лань, 2012, 848 с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4037

4. Стратегия органического синтеза : учебно-методическое пособие / А. В. Великородов. М. : КноРус .- 2016.- 92 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:792260&theme=FEFU>

5. Шишенок, М.В. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.В. Шишенок. - Минск: Выш. шк., 2012. - 535 с.: ил. - ISBN 978-985-06-1666-1.
<http://znanium.com/catalog.php?item=booksearch&code=%D0%BF%D1%80%D0%B5%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%B0%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5+%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D0%B8&page=2#none>

6. Кленин, В.И. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс] : учебник / В.И. Кленин, И.В. Федусенко. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2013. — 509 с.

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=5842

Дополнительная

(электронные и печатные издания)

1.. [Полимеры и биополимеры с точки зрения физики / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов ; пер. с англ. А. А. Аэрова. – Долгопрудный: Интеллект, 201.-. 303 с.](#)
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:663857&theme=FEFU>

2. 16. Элиас Г.-Г Мегамолекулы /Г.-Г Элиас; пер. с англ. Л.: Химия,1990. 271 с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:28879&theme=FEFU>

3. Старение и стабилизация полимеров. Ч. 1 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.Н. Черезова, Н.А. Мукменева, В.П. Архиреев. - Казань : Издательство КНИТУ, 2012. -
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788213231.html>
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788213231.html>

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

1. <http://e.lanbook.com/>
2. <http://www.studentlibrary.ru/>
3. <http://znanium.com/>
4. <http://www.nelbook.ru/>
5. <http://www.chem.msu.su/rus/weldept.html> Сайт химического факультета МГУ.

Перечень информационных технологий и программного обеспечения

Платформа электронного обучения Blackboard ДВФУ.

VIII. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Рекомендации по планированию и организации времени, отведенного на изучение дисциплины

Время, отведённое на самостоятельную работу, должно быть использовано обучающимся планомерно в течение семестра.

Планирование – важнейшая черта человеческой деятельности. Для организации учебной деятельности эффективным вариантом является использование средств, напоминающих о стоящих перед вами задачах, и их последовательности выполнения. В роли таких средств могут быть ИТ-технологии (смартфоны, планшеты, компьютеры и т.п.), имеющие приложения/программы по организации распорядка дня/месяца/года и сигнализирующих о важных событиях, например, о выполнении заданий по дисциплине «Химия и физика полимеров».

Регулярность – первое условие поисков более эффективных способов работы. Рекомендуется выбрать день/дни недели для регулярной подготовки по дисциплине «Химия и физика полимеров», это позволит морально настроиться на выполнение поставленных задач, подготовиться к ним и выработать правила выполнения для них, например, сначала проработка материала лекций, чтение первоисточников, затем выделение и фиксирование основных идей. Рекомендуемое среднее время два часа на одно занятие.

Описание последовательности действий, обучающихся при изучении дисциплины

В соответствии с целями и задачами дисциплины студент изучает на занятиях и дома разделы лекционного курса, готовится к практическим занятиям, проходит контрольные точки текущей аттестации, включающие разные формы проверки усвоения материала (собеседование, тестирование и др.).

Освоение дисциплины включает несколько составных элементов учебной деятельности:

1. Внимательное чтение рабочей программы учебной дисциплины (помогает целостно увидеть структуру изучаемых вопросов). В ней содержится перечень контрольных испытаний для всех разделов и тем, включая экзамен; указаны сроки сдачи заданий, предусмотренных учебной программой курса дисциплины «Химия и физика полимеров».

2. Неотъемлемой составной частью освоения курса является посещение лекций и их конспектирование. Глубокому освоению лекционного материала способствует предварительная подготовка, включающая чтение предыдущей лекции, работу с учебниками.

3. Регулярная подготовка к практическим занятиям и активная работа на них, включающая:

- повторение материала лекции по теме;
- знакомство с планом занятия и списком основной и дополнительной литературы, с рекомендациями по подготовке к занятию;
- изучение научных сведений по данной теме в разных учебных пособиях;
- чтение первоисточников и предлагаемой дополнительной литературы;
- посещение консультаций с целью выяснения возникших сложных вопросов при подготовке к практическим занятиям.

4. Подготовка к экзамену (в течение семестра), повторение материала всего курса дисциплины.

Рекомендации по работе с литературой

Изучение дисциплины следует начинать с проработки тематического плана лекций, уделяя особое внимание структуре и содержанию темы и основных понятий. Изучение «сложных» тем следует начинать с составления логической схемы основных понятий, категорий, связей между ними. Целесообразно прибегнуть к классификации материала, в частности при изучении тем, в которых присутствует большое количество незнакомых понятий, категорий, теорий, концепций, либо насыщенных информацией типологического характера.

При работе с литературой обязательно выписывать все выходные данные по каждому источнику. Можно выписывать кратко основные идеи автора и иногда приводить наиболее яркие и показательные цитаты (с указанием страниц).

Чтение научного текста является частью познавательной деятельности. Ее цель – извлечение из текста необходимой информации. От того на сколько осознанна читающим собственная внутренняя установка (найти нужные сведения, усвоить информацию полностью или частично, критически проанализировать материал и т.п.) во многом зависит эффективность осуществляемого действия.

Используйте основные установки при чтении научного текста:

1. информационно-поисковая (задача – найти, выделить искомую информацию);

2. усваивающая (усилия читателя направлены на то, чтобы как можно полнее осознать и запомнить как сами сведения, излагаемые автором, так и всю логику его рассуждений);

3. аналитико-критическая (читатель стремится критически осмыслить материал, проанализировав его, определив свое отношение к нему);

4. творческая (создает у читателя готовность в том или ином виде – как отправной пункт для своих рассуждений, как образ для действия по аналогии и т.п. – использовать суждения автора, ход его мыслей, результат наблюдения, разработанную методику, дополнить их, подвергнуть новой проверке).

Для работы с научными текстами применяйте следующие виды чтения:

1. библиографическое – просматривание карточек каталога, рекомендательных списков, сводных списков журналов и статей за год и т.п.;

2. просмотровое – используется для поиска материалов, содержащих нужную информацию, обычно к нему прибегают сразу после работы со списками литературы и каталогами, в результате такого просмотра читатель устанавливает, какие из источников будут использованы в дальнейшей работе;

3. ознакомительное – подразумевает сплошное, достаточно подробное прочтение отобранных статей, глав, отдельных страниц, цель – познакомиться с характером информации, узнать, какие вопросы вынесены автором на рассмотрение, провести сортировку материала;

4. изучающее – предполагает доскональное освоение материала; в ходе такого чтения проявляется доверие читателя к автору, готовность принять изложенную информацию, реализуется установка на предельно полное понимание материала;

5. аналитико-критическое и творческое чтение – два вида чтения близкие между собой тем, что участвуют в решении исследовательских задач. Первый из них предполагает направленный критический анализ, как самой информации, так и способов ее получения и подачи автором; второе – поиск тех суждений, фактов, по которым или в связи, с которыми, читатель считает нужным высказать собственные мысли.

Основным для студента является изучающее чтение – именно оно позволяет в работе с учебной литературой накапливать знания в профессиональной области.

При работе с литературой можно использовать основные виды систематизированной записи прочитанного:

1. Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения.

2. Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала.

3. Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала.

4. Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора.

5. Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного.

Освоение лабораторного практикума

1. Перед каждым лабораторным занятием просмотреть относящийся к данному занятию теоретический и методический материал, используя, в частности, учебное пособие: *Высокомолекулярные соединения : учебно-методическое пособие для студентов специальности 04.03.01 Химия, профиль «Фундаментальная химия» /В.А.Каминский, Т.А.Калинина, А.Н.Андин. – Владивосток : Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2018. -164 с.* и подготовиться к собеседованию, предшествующему выполнению лабораторной работы.

2. После выполнения работы подготовиться к собеседованию с предоставлением отчета о выполненной работе.

Подготовка к экзамену

В процессе подготовки к экзамену, следует ликвидировать имеющиеся пробелы в знаниях, углубить, систематизировать и упорядочить знания. Особое внимание следует уделить организации подготовки к экзаменам. Наличие полных собственных конспектов лекций является необходимым условием успешной сдачи экзамена. Если пропущена какая-либо лекция, необходимо ее восстановить, обдумать, устранить возникшие вопросы, чтобы запоминание материала было осознанным. Следует помнить, что при подготовке к экзаменам вначале надо просмотреть материал по всем вопросам сдаваемой дисциплины, далее отметить для себя наиболее трудные вопросы и обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения.

IX. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Материально-техническое и программное обеспечение дисциплины

Перечень материально-технического и программного обеспечения
дисциплины приведен в таблице

Наименование специальных помещений и помещений для самостоятельной работы	Оснащенность специальных помещений и помещений для самостоятельной работы	Перечень лицензионного программного обеспечения. Реквизиты подтверждающего документа
690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, кампус ДВФУ, п. Аякс, 10, Корпус L, ауд. L 560 (учебные аудитории для проведения занятий лекционного типа, занятий семинарского типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации)	Парты и стулья, экран проекционный SENSSCREEN ES-431150 150* настенно-потолочный моторизированный, покрытие Matte White, 4:3, размер рабочей поверхности 305*229 , проектор BenQ MW 526 E	Win EDU E3 Per User AAD Microsoft 365 Apps for enterprise EDU
690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, кампус ДВФУ, п. Аякс, 10, Корпус L, ауд. L 632 (учебные аудитории для проведения занятий лекционного типа, занятий семинарского типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации)	Парты и стулья, экран проекционный SENSSCREEN ES-431150 150* настенно-потолочный моторизированный, покрытие Matte White, 4:3, размер рабочей поверхности 305*229 , проектор BenQ MW 526 E	Win EDU E3 Per User AAD Microsoft 365 Apps for enterprise EDU
690922, Приморский край, г. Владивосток, остров Русский, полуостров Саперный, поселок Аякс, 10, корпус А, ауд. А1017 (аудитория для самостоятельной работы)	Читальные залы Научной библиотеки ДВФУ с открытым доступом к фонду: Моноблок Lenovo C360G-i34164G500UDK – 15 шт. Интегрированный сенсорный дисплей Polymedia FlipBox - 1 шт. Копир-принтер-цветной сканер в e-mail с 4 лотками Xerox WorkCentre 5330 (WC5330C – 1 шт. Скорость доступа в Интернет 500 Мбит/сек. Рабочие места для людей с ограниченными возможностями здоровья оснащены дисплеями и принтерами Брайля; оборудованы: портативными устройствами для чтения плоскочечатных текстов,	Win EDU E3 Per User AAD Microsoft 365 Apps for enterprise EDU

	сканирующими и читающими машинами видеоувеличителем с возможностью регуляции цветовых спектров; увеличивающими электронными лупами и ультразвуковыми маркировщиками	
--	---	--

X. ФОНДЫ ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

№ п/ п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций	Результаты обучения	Оценочные средства	
				текущий контроль	промежуточная аттестация
1	<p>Раздел 1. <i>Введение</i></p> <p>Раздел 2. Синтез полимеров</p> <p><i>Тема 1.</i> Основные принципы синтеза ВМС, основные типы мономеров. Радикальная полимеризация.</p> <p><i>Тема 2.</i> Ионная полимеризация.</p> <p><i>Тема 3.</i> Ступенчатая полимеризация</p> <p><i>Тема 4.</i> Поликонденсация</p>	ОПК-1.2 ПК-1-1 ПК-1-2 ПК-1-3	<p>Знает теоретические основы традиционных разделов химии высокомолекулярных соединений; методы определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; способы оценивания результатов, литературных данных и собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений</p>	Собеседование (УО-1). Проверка усвоения материала на занятиях Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 1-6
			<p>Умеет воспринимать и развивать теоретические основы разделов химии высокомолекулярных соединений при решении стандартных технологических задач; проводить стандартные операции для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; пользоваться серийным научным оборудованием для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов; формулировать заключения и выводы по результатам анализа литературных и экспериментальных данных в области химии высокомолекулярных соединений</p>		
			<p>Владеет методами систематизации и анализа</p>	Тест (ПР-1) Коллоквиум	Экзаменационные

			<p>результатов наблюдений и экспериментов в области химии высокомолекулярных соединений; навыками проведения стандартных операций для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; навыками проведения исследований высокомолекулярных соединений с использованием серийного научного оборудования; навыками работы с литературными источниками и оценки собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений</p>	<p>(УО-2) Проверка лабораторных работ (ПР-6)</p>	<p>вопросы №№ 7-23</p>
2	<p>Раздел 3. Особенности физико-химического поведения полимерных тел</p> <p><i>Тема 1. Структура макромолекул</i></p> <p><i>Тема 2. Растворы полимеров</i></p>	<p>ОПК-1.2 ПК-1-1 ПК-1-2 ПК-1-3</p>	<p>Знает теоретические основы традиционных разделов химии высокомолекулярных соединений; методы определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; правила выбора серийного научного оборудования для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов; способы оценивания результатов, литературных данных и собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений</p>	<p>Собеседование (УО-1). Проверка усвоения материала на занятиях Проверка лабораторных работ (ПР-6)</p>	<p>Экзаменационные вопросы №№ 24-35</p>
			<p>Умеет воспринимать и развивать теоретические основы разделов химии высокомолекулярных соединений при решении стандартных технологических задач; проводить стандартные операции для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; пользоваться серийным научным оборудованием для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов; формулировать заключения и выводы по результатам анализа литературных и экспериментальных данных в области химии высокомолекулярных</p>	<p>Собеседование (УО-1). Проверка усвоения материала на занятиях Проверка лабораторных работ (ПР-6)</p>	<p>Экзаменационные вопросы №№ 24-35</p>

			соединений		
			<p>Владеет методами систематизации и анализа результатов наблюдений и экспериментов в области химии высокомолекулярных соединений; навыками проведения стандартных операций для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; навыками проведения исследований высокомолекулярных соединений с использованием серийного научного оборудования; навыками работы с литературными источниками и оценки собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений</p>	Тест (ПР-1) Коллоквиум (УО-2) Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 24-35
3	<p>Раздел 4. Химические реакции полимеров</p> <p><i>Тема 1.</i> Особенности реагирования полимеров</p> <p><i>Тема 2.</i> Реакции деструкции и сшивания макромолекул</p> <p><i>Тема 3.</i> Интерполимерные реакции</p>	<p>ОПК-1.2 ПК-1-1 ПК-1-2 ПК-1-3</p>	<p>Знает теоретические основы традиционных разделов химии высокомолекулярных соединений; методы определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; правила выбора серийного научного оборудования для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов; способы оценивания результатов, литературных данных и собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений</p>	Собеседование (УО-1). Проверка усвоения материала на занятиях; Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 41-50
			<p>Умеет воспринимать и развивать теоретические основы разделов химии высокомолекулярных соединений при решении стандартных технологических задач; проводить стандартные операции для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; пользоваться серийным научным оборудованием для исследования свойств высокомолекулярных веществ и материалов; формулировать</p>	Тест (ПР-1); Групповая дискуссия (УО-4); Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 41-50

		заключения и выводы по результатам анализа литературных и экспериментальных данных в области химии высокомолекулярных соединений		
		Владеет методами систематизации и анализа результатов наблюдений и экспериментов в области химии высокомолекулярных соединений; навыками проведения стандартных операций для определения химического и фазового состава высокомолекулярных веществ и материалов; навыками проведения исследований высокомолекулярных соединений с использованием серийного научного оборудования; навыками работы с литературными источниками и оценки собственных экспериментальных работ в области химии высокомолекулярных соединений	Тест (ПР-1); Проверка лабораторных работ (ПР-6)	Экзаменационные вопросы №№ 41-50

Методические рекомендации, определяющие процедуру оценивания результатов освоения дисциплины «Химия и физика полимеров»

Оценочные средства для промежуточной аттестации студентов.

Промежуточная аттестация студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной. Промежуточная аттестация по дисциплине «Химия и физика полимеров» проводится в форме экзамена. Допуском к промежуточной аттестации студента является выполнение студентом всех лабораторных работ, предусмотренных Рабочей программой, и сдачи соответствующих отчетов.

Примерный перечень оценочных средств (ОС)

I. Устный опрос

1. Собеседование (УО-1) (Средство контроля, организованное как специальная беседа преподавателя с обучающимся на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, и рассчитанное на выяснение объема знаний обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.) - Вопросы по темам/разделам дисциплины.

2. Коллоквиум (УО-2) (Средство контроля усвоения учебного материала темы, раздела или разделов дисциплины, организованное как учебное занятие в виде собеседования преподавателя с обучающимися.) Вопросы по темам/разделам дисциплины.

3. Групповая дискуссия (УО-4) (Групповая дискуссия – рассмотрение, анализ различных позиций, точек зрения ученых на содержание той или иной проблемы, концепции выбора путей практической реализации, стоящих перед обучающимися задач.) - Тема, вопросы для обсуждения. Задания для подготовки.

4. Экзамен (Средство промежуточного контроля) – Вопросы к экзамену, образцы билетов.

II. Письменные работы

1. Тест (ПР-1) (Система стандартизированных заданий, позволяющая автоматизировать процедуру измерения уровня знаний и умений обучающегося) - Фонд тестовых заданий.

2. Лабораторная работа (ПР-6) (Средство для закрепления и практического освоения материала по определенному разделу) - Комплект лабораторных работ и заданий к ним.

Вопросы для подготовки к экзамену

1. Общие представления о высокомолекулярных соединениях. Специфические свойства высокомолекулярных соединений.

2. Классификация и номенклатура линейных высокомолекулярных соединений.

3. Молекулярно-массовые характеристики. Средние значения молекулярной массы. Практическая значимость молекулярно-массовых характеристик.

4. Конфигурация макромолекулы. Конфигурационные уровни макромолекул с центрами R,S -изомерии и центрами π - диастереомерии. Влияние конфигурации на структуру и свойства соединений.

5. Конформация макромолекулы. Конформационные уровни.

6. Понятие о гибкости макромолекулы и термодинамическом сегменте. Факторы, определяющие термодинамическую гибкость.

7. Классификация процессов цепной полимеризации. Основные критерии классификации. Радикальная и ионная полимеризации. Гомо- и сополимеризация. Типы цепной полимеризации по способу проведения процесса.

8. Реакционная способность мономеров и радикалов. Основные факторы, определяющие способность мономеров в процессах цепной полимеризации.

9. Радикальная полимеризация. Элементарные стадии радикальной полимеризации.

10. Элементарные реакции радикальной полимеризации винилхлорида.

11. Передача цепи – стадия цепной полимеризации. Передатчики цепи: растворитель, мономер, полимер, инициатор, регулятор молекулярной массы. Примеры.

12. Кинетика радикальной полимеризации. Скорость радикальной полимеризации, среднечисловая степень полимеризации, длина кинетической цепи.

13. Сравнение ионной и радикальной полимеризации. Мономеры катионной полимеризации, катализаторы катионной полимеризации.

14. Элементарные стадии катионной полимеризации.

15. Кинетика катионной полимеризации. Скорость катионной полимеризации, среднечисловая степень полимеризации.

16. Сравнение катионной и анионной полимеризации. Мономеры анионной полимеризации, катализаторы анионной полимеризации.

17. Элементарные стадии анионной полимеризации.

18. «Живая» полимеризация – полимеризация по механизму «живых цепей».

19. Кинетика анионной полимеризации. Скорость анионной полимеризации, среднечисловая степень полимеризации.

20. Стереоспецифическая полимеризация на катализаторах Циглера-Натта.

21. Поликонденсация. Исходные реагенты. Классификация процессов поликонденсации. Примеры гомополиконденсации, гетерополиконденсации и сополиконденсации.

22. Примеры линейной, трехмерной и полициклоконденсации. Равновесная и неравновесная поликонденсация.

23. Кинетика поликонденсации. Скорость и степень завершенности. Уравнение Карозерса. Среднечисловая степень полимеризации при равновесной поликонденсации.

24. Надмолекулярная структура. Структура аморфных тел.

25. Условия кристаллизации высокомолекулярных соединений.

26. Структура кристаллических тел. Структурная неоднородность.

27. Релаксационные состояния. Термомеханическая кривая.

28. Характеристика стеклообразного состояния. Температура стеклования как критерий деления полимеров на пластомеры и эластомеры.

29.Высокоэластическое состояние.

30.Вязкотекучее состояние.

31.Кинетический сегмент. Определение молекулярной массы кинетического сегмента термомеханическим методом. Факторы, определяющие кинетическую гибкость.

32.Набухание. Классификация процессов набухания. Факторы, определяющие тип, скорость и степень набухания. Практическая значимость набухания.

33.Растворение и особенности истинных растворов высокомолекулярных соединений. Термодинамическая устойчивость растворов.

34.Ограниченная растворимость. Кристаллический и жидкостной тип разделения фаз. Фазовые диаграммы. Практическая значимость фазового разделения.

35.Термодинамическая теория растворов. Энтропия и энтальпия смешения.

36.Уравнение состояния высокомолекулярного соединения в растворе. Мера термодинамического сродства растворителя к высокомолекулярному соединению.

37.Θ- условия, температура, растворитель. Коэффициент набухания. Определение молекулярной массы термодинамического сегмента по закону Вант-Гоффа.

38.Вязкость растворов. Гидродинамические свойства макромолекул в разбавленных растворах.

39.Особенности гидродинамических свойств полиэлектролитов. Полиэлектролитное набухание. Изоэлектрическая точка.

40.Специфическое реагирования высокомолекулярных соединений – конформационные и конфигурационные эффекты. Эффект соседа. Анхимерное ускорение.

41.Полимераналогичные реакции. Реакции природных соединений. Алкилирование, О-алкилирование, окисление целлюлозы.

42.Полимераналогичные превращения. Химические реакции синтетических соединений.

43.Реакции с уменьшением степени полимеризации. Термическая деструкция. Механизм термической деструкции. Деполимеризация.

44.Фотохимическая и радиационная деструкции.

45.Окислительная деструкция и ее значение.

46. Химическая деструкция (без участия кислорода) природных и синтетических полимеров.

47. Механическая, механохимическая деструкция. Использование химических реакций полимеров для синтеза блок- и привитых сополимеров.

48. Реакции с увеличением степени полимеризации. Сшивание: вулканизация, отверждение.

49. Интерполимерные реакции.

50. Синтез привитых сополимеров.

Экзаменационные билеты (примеры)

Билет №1

1. Полимераналогичные реакции. Реакции природных и синтетических полимеров.

2. Релаксационные состояния аморфных полимеров.

3. Объяснить решение задачи:

При полимеризации мономера в присутствии 0,5 г. инициатора в реакционной смеси:

А. Обнаружено 0,1 г дифенила

Б. Обнаружено 0,06 г 2,3-диметил-2,3-дицианобутана

В. Выделилось 25 мл этана.

Какой инициатор скорее всего использовался в каждом случае?

Экзаменационный билет № 2

1. Общие представления о высокомолекулярных соединениях. Специфические свойства высокомолекулярных соединений.

2. Фазовые равновесия в растворах. Практическая значимость фазового разделения.

3. Объяснить решение задачи:

Малеиновый ангидрид не полимеризуется сам, но образует сополимер с акрилонитрилом. Приведите уравнение полимеризации. Для этой пары $r_1=6,0$ при 60° . Чему равна r_2 ?

КОМПЛЕКСЫ ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕКУЩЕЙ АТТЕСТАЦИИ

Текущая аттестация студентов по дисциплине «Химия и физика полимеров» проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной. В рамках реализации данной дисциплины в качестве оценочного средства выступает контроль посещаемости и опрос студентов на лекциях, контроль посещаемости и степени подготовки студентов при выполнении лабораторных работ.

Примеры тестовых заданий по основным разделам дисциплины

Синтез ВМС – раздел 2

Тест-вариант 1

1. ИНИЦИАТОРОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОЖЕТ СЛУЖИТЬ

- 5) 3,6-диметилпиридазин
- 6) 1,4-диметил-1,4-дигидропиразин
- 7) 4,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидро-1,3-диазепин (4,7-диметил-1,3-диазациклопентен-1)
- 8) 3,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидро-1,2-диазепин (3,7-диметил-1,2-диазациклопентен-1)

2. НАИМЕНЬШЕЕ КОЛИЧЕСТВО СОЧЕТАНИЙ ЗВЕНЬЕВ «ХВОСТ К ХВОСТУ» ОБРАЗУЕТСЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

- 1) стирола при инициировании Ph-CO-O-O-CO-Ph + PhNMe₂
- 2) стирола при инициировании Me₂C(CN)-N=N-C(CN)Me₂
- 3) винилхлорида при инициировании Me₂C(CN)-N=N-C(CN)Me₂
- 4) винилхлорида при инициировании K₂S₂O₈

3. ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ ПРИ ХРАНЕНИИ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ

- 2) гидропероксид кумола (изопропилбензола) 2) 1,4-дихлорнафталин
- 3) 1,5-динитронафталин 4) 1,4-нафтохинон

4. КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НАИБОЛЕЕ ПРОСТА ПРИ ГЛУБИНЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

- 1) 5% 2) 20% 3) 40% 4) 80%.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОРРЕКТНО ПРИ ГЛУБИНЕ КОНВЕРСИИ МОНОМЕРОВ

- 1) до 5% 2) до 15% 3) до 25% 4) выше 25%

6. ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНОГО МОНОМЕРА ЦЕПЬ МОЖЕТ РАСТИ С ДВУХ КОНЦОВ, ЕСЛИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ИСПОЛЬЗОВАТЬ

- 1) амид натрия 2) AlCl₃ 3) (CH₃COO)₃Fe 4) бутиллитий

7. МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ КАК В СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ТАК И В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

- 1) стирол 2) 1,4-бутандиол 3) бутадиен-1,3 4) этиленоксид

8. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ (ПРИ КИСЛОТНОМ КАТАЛИЗЕ) МОЖНО ПРОВЕСТИ

- 5) в этаноле

- 6) в бензоле
 7) в уксусной кислоте
 8) в этилацетате

Установите соответствие

9. УЧАСТИЕ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ **СОЕДИНЕНИЕ**

- | | | |
|--|--|---------------|
| 5) инициатор | | A) |
| гидропероксид кумола | | |
| 6) регулятор | | Б) 1,4- |
| дигидроксиафталин | | |
| 7) ингибитор | | В) |
| бензилхлорид | | |
| 8) не участвует в полимеризации | | Г) фосфат |
| натрия | | |
| | | Д) персульфат |
| калия | | |
| | | Е) |
| додецилмеркаптан | | |
| ОТВЕТЫ 1 _____ 2 _____ 3 _____ 4 _____ | | Ж) |
| тетрабромметан | | |

Установите правильную последовательность

10. УМЕНЬШЕНИЕ МИНИМАЛЬНОЙ ГЛУБИНЫ ПРОЦЕССА, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

- 4) поликонденсация диметилтерефталата и этиленгликоля
 5) поликонденсация лимонной кислоты и этиленгликоля
 6) поликонденсация лимонной кислоты и глицерина

Особенности физико-химии поведения полимерных тел – раздел 3

Тест-вариант 1

1. Наибольшие силы внутри- межмолекулярного взаимодействия характерны для
 1) полибутадиена 2) поливинилового спирта 3) полиакрилонитрила 4) поливинилхлорида
2. ВЕЛИЧИНА СЕГМЕНТА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НЕ ЗАВИСИТ ОТ
 2) молекулярной массы 2) температуры 3) растворителя
3. ФИБРИЛЛЯРНЫЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НЕ ОБРАЗУЮТСЯ В СЛУЧАЕ
 5) гибкоцепных полимеров в отсутствие нагрузки

- б) гибкоцепных полимеров при действии нагрузки
- 7) жесткоцепных полимеров в отсутствии нагрузки
- 8) жесткоцепных полимеров при действии нагрузки

4. ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ 50 000 ПО СРАВНЕНИЮ С ОБРАЗЦОМ ТОГО ЖЕ ПОЛИМЕРА С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ 200 000

- 1) ниже 2) выше 3) одинакова

5. В ОДНИХ И ТЕХ ЖЕ УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРА ХРУПКОСТИ НАИБОЛЬШАЯ ДЛЯ

- 2) полистирола 2) полиакрилонитрила 3) полибутадиена 4) поливинилхлорида

6. НАИБОЛЕЕ ХОРОШО КРИСТАЛЛИЗУЕТСЯ

- 1) поли- α -метилстирол 2) поликапролактан
- 2) полибутадиен 4) полиизопрен

7. ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ ЭНТРОПИЯ СИСТЕМЫ

- 7) всегда уменьшается
- 8) всегда увеличивается
- 9) не меняется
- 10) в большинстве случаев уменьшается
- 11) в большинстве случаев увеличивается
- 12) в большинстве случаев не меняется

8. СТЕПЕНЬ СРОДСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ И ПОЛИМЕРА ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ

- 4) первым вириальным коэффициентом
- 5) вторым вириальным коэффициентом
- 6) обоими этими коэффициентами

Установите правильную последовательность

9. ВОЗРАСТАНИЕ ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ

- 1) полиэтилен 2) полибутадиен 3) амилоза 4) полиакрилонитрил

Установите соответствие

10. ВЛИЯНИЕ НА

МАКРОМОЛЕКУЛ

ФАКТОРЫ

температуры

- 3) Увеличение гибкости

структуры

- 4) Уменьшение гибкости

цепи

А) Повышение

Б) Циклические

в основной

гидроксигруппы

фрагментов

ОТВЕТЫ 1 _____ 2 _____

двойных связей в сис-

В) Боковые

Г) Наличие ионных

Д) Включение

тему простых связей

основной цепи

Химические свойства ВМС – раздел 4

Тест-вариант 1

1. *НАИБОЛЕЕ* СКЛОНЕН К ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ

1) поликапролактам 2) поливиниловый спирт

4) полиизобутилен 4) полиэтилен

2. ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИМЕРОВ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ

5) полимераналогичные превращения

6) реакции окислительной деструкции

7) реакции гидролитической деструкции

8) реакции концевых групп

3. ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ *НАИБОЛЬШИЙ* ВЫХОД МОНОМЕРА НАБЛЮДАЕТСЯ ДЛЯ

5) полиэтилена

6) полипропилена

7) полистирола

8) полибутадиена

4. *НАИБОЛЕЕ* УСТОЙЧИВ К ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

5) крахмал

6) полиэтиленоксид

7) полиэтилентерефталат

8) поликапролактам

5. ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ КАУЧУКА С ЦЕЛЬЮ ОБЛЕГЧЕНИЯ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЕСТРУКЦИЮ

5) термическую

6) фотохимическую

7) радиационную

8) механическую

5) окислительную

6. ПРИ ДЕЙСТВИИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ НА АМИЛОЗУ

- 5) происходит полимераналогичное превращение
- 6) происходит гидролитическая деструкция
- 7) происходит окислительная деструкция
- 8) ничего не происходит

7. ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРА, СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИЭФИРНЫЕ И ПОЛИАМИДНЫЕ БЛОКИ, ЦЕЛЕСООБРАЗНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ СХЕМУ

- 1) $\text{HO}\sim\sim\sim\sim\text{O-CO}\sim\sim\sim\sim\text{OH} + \text{HOOC}\text{-----CO-NH}\text{-----COOH}$
- 2) $\text{H}_2\text{N}\sim\sim\sim\sim\text{NH-CO}\sim\sim\sim\sim\text{NH}_2 + \text{HOOC}\text{-----CO-O}\text{-----COOH}$
- 5) $\text{H}_2\text{N}\sim\sim\sim\sim\text{NH-CO}\sim\sim\sim\sim\text{NH}_2 + \text{ClOC}\text{-----CO-O}\text{-----COCl}$
- 6) $\text{HOOC}\sim\sim\sim\sim\text{CO-O}\sim\sim\sim\sim\text{COOH} + \text{ClOC}\text{-----CO-NH}\text{-----COCl}$

Установите правильную последовательность

8. УВЕЛИЧЕНИЕ ЛЕГКОСТИ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

- 1) поливинилформаль 2) полиакриламид 3) полиметилметакрилат

Установите соответствие

9. ВОЗМОЖНОСТЬ ДЕСТРУКЦИИ ПРОЦЕСС

- | | |
|--|--------------------------|
| 4) Возможность полной деструкции рестриктаз на ДНК | А) Действие |
| 5) Частичная деструкция рестриктаз на клеточные | Б) Действие |
| 6) Отсутствие деструкции | стенки бактерий |
| | В) Действие растворов |
| щелочей на крахмал | |
| ОТВЕТЫ 1 _____ 2 _____ 3 _____ | Г) Действие растворов |
| щелочей на белки | |
| на ДНК | Д) Действие топоизомераз |
| | Е) Сплайсинг |

10. Поливиниловый спирт, получение, свойства.

Вопросы для собеседования к лабораторным работам № 1–20

- 1. Основное отличие цепных процессов образования макромолекул от ступенчатых процессов.
- 2. Перечислите основные количественные критерии оценки гибкости макромолекул.

3. Назовите возможные кинетические элементы в полимерах.
4. Что такое сегмент полимерной цепи?
5. Что такое термодинамическая гибкость?
6. Перечислите возможные структурные формы макромолекул.
7. Что такое коэффициент полидисперсности? Как его можно определить?
8. Перечислите основные стадии цепных процессов образования макромолекул.
9. Назовите основные условия «живущей» цепной полимеризации.
10. Какая существует взаимосвязь активностей мономера и радикала на его основе?
11. Назовите основные методы инициирования радикальной полимеризации.
12. Какова величина энергии активации при фотохимическом инициировании?
13. Что такое инифертер?
14. Напишите уравнение скорости радикальной полимеризации в массе.
15. Какие факторы влияют на длину образующихся макромолекул при радикальной полимеризации в массе?
16. Перечислите возможные реакции передачи цепи при радикальной полимеризации.
17. Что такое предельная температура полимеризации?
18. Чем отличается ингибитор полимеризации от
19. Какие виды частиц могут образоваться в системе при эмульсионной полимеризации?
20. Какова роль среды в ионной полимеризации? Перечислите возможные типы активных центров.
21. Напишите в общем виде уравнения скорости ионной полимеризации.
22. Приведите примеры основных типов анионных и катионных инициаторов ионной полимеризации.
23. Перечислите известные вам катализаторы ионно-координационной полимеризации.
24. Каково влияние размеров гетероциклов на их способность к ионной полимеризации.
25. Укажите отличительные особенности ионной полимеризации гетероциклов от полимеризации ненасыщенных мономеров.
26. Дайте определение констант относительной активности мономеров при сополимеризации.
27. Перечислите основные механизмы реакций ступенчатого роста макромолекул.
28. Напишите в общем виде константу равновесия реакции

полиамидирования.

29. Назовите основные стадии поликонденсационного процесса.
30. Что такое вероятностный характер поликонденсации?
31. Какие факторы влияют на молекулярную массу полимеров, синтезируемых равновесной поликонденсацией?
32. Перечислите возможные побочные реакции при поликонденсации.
33. Напишите уравнение ацидолиза (аминолиза) при синтезе полиэфиров (полиамидов) равновесной поликонденсацией.
34. Назовите разновидности твердофазной поликонденсации.
35. Назовите основные особенности твердофазной поликонденсации.
36. Перечислите основные особенности реакций, протекающих с участием полимеров.
37. Назовите возможные реакции деструкции макромолекул.
38. Перечислите известные вам типы реакций сшивания макромолекул.
39. Приведите примеры циклизации при полимераналогичных превращениях.
40. Перечислите основные особенности радиационно-химических превращений полимеров на примере полиэтилена.
41. Каковы основные стадии окислительных превращений полимеров?
42. Приведите примеры циклизации при
43. Особенности радиационно-химических превращений полимеров на примере полиэтилена.
43. Каковы основные стадии окислительных превращений полимеров?
44. Понятие о интерполимерных реакциях.

Примеры задач для индивидуального решения РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Раздел 1

1. Напишите механизмы полимеризации:
 - А. Акрилонитрила в присутствии пероксида водорода;
 - Б. Стирола в присутствии азобисизобутиронитрила (АИБН);
 - В. Фотохимической полимеризации акриламида;
 - Г. Метилметакрилата в присутствии бензоилпероксида;
 - Д. Винилацетата в присутствии *трет*-бутилгидропероксида;
 - Е. Электрохимической полимеризации метилакрилата в присутствии ацетата натрия.
2. Какое из перечисленных соединений может являться инициатором радикальной полимеризации?:
 - А. а). 2,2,5,5-Тетраметил-3,4-диоксагексан; б). 3,3,5,5-Тетраметил-2,4-диоксагексан; в) Диэтиленгликоль; г). Диметиловый эфир диэтиленгликоля.

Примечание: префиксы окса- и оксо- обозначают разные структурные фрагменты.

Б. а). Этилацетат; б). Ацетат натрия; в). Дибутиловый эфир; г). Сульфат натрия.

В. а). Фосфат натрия; б). Пирофосфат натрия; в). Перборат натрия; г). Гидросульфат натрия.

Г. а). $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; б). $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;

в). $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; г). $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Д. а). *пара*-Фенилендиамин; б). *пара*-Аминоазобензол; в). 4,4'-Диаминодифениламин; г). *мета*-Фенилендиамин.

Напишите механизм иницирования радикальной полимеризации выбранным Вами инициатором.

3. Какая из добавок может заметно снизить температуру полимеризации метилакрилата в присутствии пероксидного инициатора?:

А. а). Хлорид цинка; б). Азобисизобутиронитрил (АИБН); в) N,N-Диметил-1-нафтиламин; г). CCl_4 .

Б. а). CuSO_4 ; б). TiCl_4 ; в). $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; г). FeSO_4

В. а). $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; б). $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$; в). FeCl_3 ; г). $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Напишите уравнения реакций, объясняющих снижение температуры иницирования в присутствии выбранных Вами добавок.

4. При полимеризации мономера в присутствии 0,5 г. инициатора в реакционной смеси:

А. Обнаружено 0,1 г дифенила

Б. Обнаружено 0,06 г 2,3-диметил-2,3-дицианобутана

В. Выделилось 25 мл этана.

Какой инициатор скорее всего использовался в каждом случае? Каков верхний предел эффективности каждого из инициаторов?

5. Определите:

А. Среднюю степень полимеризации полимера, если полимеризацию проводят в растворе; константа скорости роста цепи (k_p) равна $2 \cdot 10^3$ л/моль·сек, константа скорости обрыва цепи (k_o) составляет $5 \cdot 10^5$ л/моль·сек, концентрация мономера ($[\text{M}]$) $-6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, концентрация «живых цепей» ($[\text{R}\cdot]$) $-2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Б. Среднюю молекулярную массу полиметилметакрилата, если мономер – метилметакрилат – полимеризуют в блоке; $k_p=0,8 \cdot 10^4$ л/моль·сек, $k_o=4 \cdot 10^6$ л/моль·сек, $[\text{R}\cdot]=10^{-7}$ моль/л.

В. Константу скорости обрыва цепи (k_o), если средняя степень полимеризации полученного полимера (P) составляет 1500, $k_p=10^3$ л/моль·сек, $[\text{M}]=0,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{R}\cdot]=3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Г. Соотношение констант скоростей роста и обрыва цепи, если $[M]=0,1$ моль/л, $[R\cdot]=10^{-6}$ моль/л, $P=1200$.

Д. Концентрацию живых цепей ($[R\cdot]$), если полимеризацию стирола вели в блоке, $k_p=4\cdot 10^3$ л/моль·сек, $k_o=5\cdot 10^5$ л/моль·сек, $P=2000$.

Во всех приведенных выше случаях считать, что обрыв цепей идет путем рекомбинации; реакции передачи цепи отсутствуют.

6. В одних и тех же условиях проведена радикальная полимеризация:

1. Стирола;
2. 1,1-Дицианоэтилена;
3. α -Метилстирола;
4. Винилхлорида.

А. В каком случае следует ожидать *наибольшей* степени сочленения звеньев по типам «голова к голове» и «хвост к хвосту»?

Б. В каком случае следует ожидать *наименьшей* степени сочленения звеньев по типам «голова к голове» и «хвост к хвосту»?

В. В каком случае следует ожидать *наибольшей* степени передачи цепи на «мертвый» полимер?

Г. В каком случае следует ожидать *наименьшей* степени передачи цепи на «мертвый» полимер?

Д. В каком случае следует ожидать *наименьшей* степени обрыва цепи путем диспропорционирования?

7. Какое из приведенных ниже соединений является *регулятором* радикальной полимеризации?

А. а) Дифенилдисульфид; б) 1,4-Нафтохинон; в) Дифениловый эфир; г) 1,3,5-Трихлорбензол.

Б. а). Дипропилсульфид; б). Амид капроновой кислоты; в). Бензилмеркаптан; г). 2,6-Дитрет-бутилфенол.

В. а) *мета*-Дибромбензол; б) Бромтрихлорметан; в) Тетрахлорэтилен; г). 1,2,3-Трихлорпропан.

Напишите уравнения реакций, подтверждающих регуляторную функцию выбранных Вами соединений.

8. Какое из приведенных ниже соединений является *ингибитором* радикальной полимеризации?

А. а). Дифениловый эфир; б). 2,6-Дитрет-бутил-4-метилфенол; в). Дипропилдисульфид; г). Тетрахлорметан.

Б. а). Гидропероксид кумола (изопропилбензола); б). 1,4-Дихлорнафталин; в). 1,5-Динитронафталин; г). 1,4-Дигидроксинафталин.

В. а). 2,5-Диметилбензохинон; б). 1,3-Дигидроксибензол (резорцин); в). 1,6-Дигидроксинафталин; г). Дифенил.

Напишите уравнения реакций, подтверждающих ингибиторную функцию выбранных Вами соединений.

9. Какие из приведенных соединений могут использоваться для предотвращения самопроизвольной полимеризации мономеров при хранении?: а). 1,4-Нафтохинон; б). Гексахлорэтан; в). Октилмеркаптан; г). Дифенилпикрилгидразил ($C_6H_5)_2N-N \cdot -C_6H_2(NO_2)_3$.

10. Какие функции выполняют следующие соединения, добавленные к мономеру: а). Додecilмеркаптан; б). Лауроилпероксид; в). Бромформ; г). 1,2-Диоксациклогексан (диокса-, а не диоксо-); д). Хлоранил (2,3,5,6-тетрахлорбензохинон).

Напишите уравнения реакций, подтверждающих выбранные Вами функции соединений.

11. Что препятствует полимеризации соединения формулы $CH_2=CH-CH(C_6H_5)_2$? Пояснить соответствующими реакциями. [Чтобы не было соблазна всё «спихнуть» на пространственный фактор, напомним, что для монозамещенных производных этилена этот фактор практически не препятствует полимеризации].

12. Полимеризацию стирола ведут:

А. 1. В присутствии 0,3% *трет*-бутилгидропероксида; 2. В присутствии 1,2% *трет*-бутилгидропероксида. Прочие условия одинаковы.

Б. 1. В виде 2%-го раствора; 2. В виде 4%-го раствора. Прочие условия одинаковы.

При переходе от варианта 1 к варианту 2 средняя степень полимеризации:

а). Уменьшается в 4 раза; б). Уменьшается в 2 раза; в). Увеличивается в 2 раза; г). Не меняется?

При какой степени конверсии мономера Ваш ответ наиболее точен?

а). 20%; б). 10%; в) 3%; г) 50%.

13. Акрилонитрил полимеризуют в одних и тех же условиях с двумя разными инициаторами (1 и 2), взятыми в одной и той же молярной концентрации. При переходе от инициатора 1 к инициатору 2:

А. Молекулярная масса увеличилась в 2 раза.

Б. Скорость полимеризации увеличилась в 2 раза.

Какая из констант скоростей при этом изменилась и во сколько раз?

а). k_i увеличилась в 2 раза; б). k_p увеличилась в 2 раза; в). k_i уменьшилась в 4 раза; г). k_p уменьшилась в 2 раза.

14. Проводят теломеризацию стирола в присутствии CCl_4 ; инициатор – бензоилпероксид. Каким должно быть молярное соотношение стирола и CCl_4 для получения *тримера*, если $C_{is} = 0,1$, а в отсутствие CCl_4 в тех же условиях был бы получен полимер с $P = 3000$.

15. При полимеризации стирола в отсутствие примесей образуется полимер с молекулярной массой 104000.

А. Сколько необходимо добавить тиофенола к 0,5 кг мономера, чтобы в тех же условиях получить полимер с молекулярной массой 26000, если $C_{\text{тс}}=0,04$?

Б. Если вести полимеризацию в присутствии специально добавленного соединения, взятого в количестве одного моля на 50 моль мономера, то получается полимер с молекулярной массой 26000.

Определите значение $C_{\text{тс}}$. Какое из веществ было добавлено: а) Изоамилмеркаптан; б) Изоамилацетат; в) 1,4-Нафтохинон; г) Трибутиламин?

16. При радикальной полимеризации мономера в *разбавленном растворе* получены следующие результаты:

А. При степени конверсии мономера 5% средняя степень полимеризации P составляет 100, при степени конверсии 15% $P=300$, при степени конверсии 50% $P=600$, при степени конверсии 80% $P=1000$.

Б. Независимо от степени конверсии $P=10$.

В. Независимо от степени конверсии $P=1500$

Какое из соединений, добавленных к мономеру, играет решающую роль в получении этих результатов?:

а). C_6H_4 ; б). $\text{C}_3\text{H}_7\text{-O-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O-O-C}_3\text{H}_7$; в) Гидрохинон; г) АИБН.

17. Винилхлорид полимеризуют по радикальному механизму: 1. При 65°C ; 2. При 80°C . Прочие условия одинаковы, глубина процесса небольшая.

А. При переходе от варианта 1 к варианту 2 скорость процесса:

а). Увеличится; б). Уменьшится; в). Не изменится; г). Полимеризация остановится?

Б. При переходе от варианта 1 к варианту 2 средняя молекулярная масса полимера: а). Увеличится; б). Уменьшится; в). Не изменится; г). Полимеризации не произойдет?

В. При переходе от варианта 1 к варианту 2 количество сочетаний звеньев по типам «голова к голове» и «хвост к хвосту»: а). Увеличится; б). Уменьшится; в). Не изменится; г). Таких сочетаний вообще не останется?

Г. При переходе от варианта 1 к варианту 2 количество концевых двойных связей: а). Увеличится; б). Уменьшится; в). Не изменится; г). Такие связи вообще исчезнут?

18. При полимеризации какого из приведенных мономеров (в одинаковых условиях) образуются макромолекулы с наибольшим числом разветвлений?:

А. а). Винилхлорид; б). Метилметакрилат; в) Винилиденцианид (1,1-дицианоэтилен; г). Винилиденхлорид (1,1-дихлорэтилен).

Б. а). Метакрилонитрил (1-метил-1-цианоэтилен); б). Акрилонитрил; в). α -Метилстирол; г). 1,1-Дибромэтилен.

В. а). 1-Пропенилпирролидин; б). Пропенилацетат; г). Метакриловая кислота; г) Виналацетат

Напишите уравнения реакций, приводящих к возникновению разветвлений в выбранных Вами случаях.

19. Проводят радикальную полимеризацию мономера в виде 5% раствора: 1. В отсутствие добавок (кроме, разумеется, инициатора); 2. В присутствии специальной добавки. Процессы ведут в одинаковых условиях и до одной и той же степени конверсии мономера. После проведения полимеризации вязкость системы 2 меньше вязкости системы 1 на два порядка, но больше вязкости исходного раствора мономера на 4 порядка [вспомните зависимость вязкости растворов полимеров от молекулярной массы].

Какое вещество использовалось в качестве добавки?: а). 2,6-Дитрет-бутилфенол; б). Додецилмеркаптан; в). 1,4-Нафтохинон; г). Тетрагидрофуран.

20. Сколько растворителя необходимо добавить к 100 мл 10% раствора мономера, чтобы скорость радикальной полимеризации уменьшилась в два раза? Как изменится при этом средняя степень полимеризации?

21. При полимеризации в каких условиях не наблюдается резкого увеличения молекулярной массы полимера при большой степени конверсии мономера?: а). В блоке; б). В 2%-ном растворе; в) в 10%-ном растворе; г). В 20%-ном растворе.

22. При сополимеризации двух мономеров при любом составе мономерной смеси дифференциальный состав сополимера равен 1. Чему равны константы сополимеризации?

23. Чем однозначно определяется состав сополимера, образующегося на начальных стадиях превращения при радикальной сополимеризации двух мономеров в растворе?:

а). Природой и концентрацией растворителя; б). Концентрацией инициатора и соотношением количеств мономеров; в). Константами сополимеризации;

г). Константами сополимеризации и соотношением количеств мономеров.

24. При радикальной сополимеризации двух мономеров А и В:

А. $r_1 = 0,4$, $r_2 = 2,5$. Какой из мономеров необходимо добавлять к смеси в процессе сополимеризации для поддержания постоянства состава сополимера? Как располагаются звенья в сополимере?

Б. $r_1 = r_2 = 0,1$, молярное соотношение А:В=4:1. Какой из мономеров необходимо добавлять к смеси в ходе сополимеризации для поддержания постоянства состава сополимера? Как располагаются звенья в сополимере?

В. $r_1 = 0,2$, $r_2 = 0,1$. При каком соотношении мономеров в исходной смеси можно не вмешиваться в ход процесса (не добавлять один из мономеров)?

Г. $r_1 = 2,5$, $r_2 \rightarrow 0$. Какой из мономеров способен к гомополимеризации, а какой – нет?

Объясните свой выбор во всех вариантах

25. При сополимеризации акрилонитрила и метилметакрилата при 60°C $r_1 = 0,15$, $r_2 = 1,2$. Какое молярное соотношение мономеров надо взять, чтобы получить сополимер с дифференциальным молярным составом $d[\text{акрилонитрил}]:d[\text{метилметакрилат}] = 2:1$?

26. При сополимеризации бутадиена и стирола при 60°C $r_1 = 1,4$; расположение мономерных звеньев в сополимере абсолютно случайное. Определите примерное значение константы r_2 .

27. При сополимеризации бутилакрилата с метилвинилкетонем при 50°C $r_1 = 0,65$, $r_2 = 1,6$. Дифференциальный молярный состав сополимера составляет 1:1. Определить состав смеси мономеров. Как располагаются мономерные звенья в сополимере?

28. При сополимеризации акрилонитрила (А) с бутилвиниловым эфиром (В) при 60° сополимер имеет вид АВААВАВАВААВАВАВ~. Выберите наиболее подходящую для этой реакции пару констант сополимеризации (r_1 и r_2) из приведенных ниже:

а). 0,67 и 1,17; б). 0,65 и 0,67; в). 0,03 и 3,5; г). 0,14 и 0,03.

29. Малеиновый ангидрид не полимеризуется сам, но образует сополимер с акрилонитрилом. Для этой пары $r_1 = 6,0$ при 60° . Чему равна r_2 ?

30. При сополимеризации четырех пар мономеров константы сополимеризации равны: а) $r_1 = 0,75$, $r_2 = 1,30$; б). $r_1 = 0,65$, $r_2 = 0,40$; в). $r_1 = 0,25$, $r_2 = 0,15$; г) $r_1 = 0,75$, $r_2 = 6,00$.

А. В какой из пар образуется сополимер с *наиболее* регулярным расположением звеньев?

Б. В какой из пар образуется сополимер с *наименее* регулярным расположением звеньев?

В. В каком случае состав сополимера в наибольшей мере отличается от состава взятой для реакции смеси мономеров?

31. При сополимеризации стирола с метилакрилатом $r_1=0,3$, $r_2=0,35$; при сополимеризации стирола с 2-винилпиридином $r_1=0,55$, $r_2=1,15$. Рассчитайте константы сополимеризации для пары метилакрилат – 2-винилпиридин.

(Необязательно вычислять конкретные значения; достаточно привести схему расчета).

32. 2-Хлорбутадиен не полимеризуется при 50°C , но образует сополимер со стиролом, причем одна из констант сополимеризации равна 6,3. Этилметакрилат в этих же условиях сополимеризуется со стиролом, причем константы сополимеризации имеют значение 0,7 и 0,3. Рассчитайте значения констант сополимеризации 2-хлорбутадиена с этилакрилатом в этих условиях.

(Необязательно вычислять конкретные значения; достаточно привести схему расчета).

Раздел 2

33. Определить эффективность инициатора (АИБН), если при полимеризации в присутствии 0,01 моль этого инициатора получен полимер, содержащий на концах макромолекул 0,012 «моль» осколков инициатора, а степень превращения инициатора составляет 70%.

[Термин «моль» по отношению к осколку может показаться некорректным – имеется в виду количество осколков R , соответствующее определенному числу молей соответствующего этому фрагменту соединения $R-H$].

34. А. Мономеры: 1. Винилхлорид; 2. Метилметакрилат - полимеризуют в присутствии: а). Бензоилпероксид; б). $\text{HOON} - \text{Fe}^{2+}$. В каком из случаев: 1а, 1б, 2а, 2б – образующийся полимер содержит наименьшее количество концевых связей $\text{C}=\text{C}$?

Б. Мономеры: 1. α -Метилстирол; 2. Акрилонитрил - полимеризуют в присутствии: а). Бензоилпероксида + N,N -диметил-1-нафтиламин. 2. АИБН. В каком из случаев: 1а, 1б, 2а, 2б – образующийся полимер содержит наименьшее количество концевых связей $\text{C}=\text{C}$?

35. При полимеризации винильного мономера образуется некоторое количество сочетаний звеньев по типам «голова к голове» и «хвост к хвосту». Каким образом можно уменьшить число этих нежелательных сочетаний? Какие добавки в систему могут привести к желаемому результату? При использовании каких инициаторов – пероксидных или АИБН – это проще сделать?

36. Какие требования должны быть выполнены, чтобы в макромолекуле полимера, полученного путём радикальной полимеризации *все* звенья соединялись только по типу «голова к хвосту»? Оцените степень реальности такого варианта.

37. При полимеризации винильного мономера получен полимер, содержащий один осколок инициатора на 2000 мономерных звеньев; его средняя степень полимеризации равна 2800. Для какого из приведенных ниже полимеров наиболее подходят эти данные?: а). Полиэтилен; б). Поливинилхлорид; в). Поливинилацетат; г). Поли- α -метилстирол. (считается, что реакции передачи цепи здесь не имеют места.

38. А. При полимеризации винилхлорида получен полимер, часть макромолекул которого содержит на обоих концах *трет*-бутоксигруппы. Написать реакции, ведущие к образованию таких макромолекул.

Б. В каком случае при полимеризации винилацетата могут образовываться макромолекулы, содержащие на обоих концах группы OH? Написать реакции, ведущие к образованию таких макромолекул.

39. А. В одних и тех же условиях проводят полимеризацию: а). Винилацетата; б). Метилакрилата; в). Метилметакрилата; г). Винилиденхлорида (1,1-дихлорэтилена). В каком случае следует ожидать наибольшего числа разветвлений в макромолекулах полимера при достаточно больших глубинах полимеризации?

Б. Два мономера: 1. А-Метилстирол; 2. Метилакрилат – полимеризуют по радикальному механизму: а). В растворе; б). В блоке. В каком из случаев: 1а,1б, 2а, 2б – образующийся полимер содержит наибольшее число разветвлений при достаточно больших глубинах полимеризации?

Объяснить свой выбор.

40. При полимеризации винилацетата в присутствии CCl_4 получен продукт, содержащий 24,3% хлора. Соотношение молярных концентраций мономер: CCl_4 составляет 1:2. Определить величину C_{ts} , если в отсутствие CCl_4 в тех же условиях образуется полимер со средней степенью полимеризации 2000.

41. Если при радикальной полимеризации мономера обрыв *кинетической* (но не обязательно молекулярной) цепи идет только путем рекомбинации макрорадикалов, то: а). Обязательно ли все макромолекулы образовавшегося полимера будут иметь одинаковые группы? б). Всегда ли идентичность обеих концевых групп макромолекулы есть результат рекомбинации радикалов?

42. В качестве инициаторов радикальной полимеризации используются:
а). Бензоилпероксид; б). АИБН; в). Лауроилпероксид; г). *трет*-бутилгидропероксид.

А. В каком случае можно ожидать *наибольшей* степени протекания реакций передачи цепи на инициатор?

Б. В каком случае можно ожидать *наименьшей* степени протекания реакций передачи цепи на инициатор?

43. Приведите примеры ингибиторов радикальной полимеризации: 1. Содержащего в ИК спектре полосу поглощения при 3600 см^{-1} ; 2. Окрашенного соединения, содержащего в ИК спектре полосы поглощения при 1670 и 1630 см^{-1} .

44. Один из способов получения привитых сополимеров – радикальная полимеризация мономера А, допустим, винильного мономера $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{X})$ - в присутствии полимера $(-\text{В}-)_n$, допустим, полимера $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Y})-]_n$, взятого в достаточно большой концентрации. Привитой сополимер образуется в результате передачи цепи от растущей цепи на «мертвый» полимер $(-\text{В}-)_n$.

Приведите схему образования привитого сополимера. В каком случае прививка будет идти наиболее легко: а). А – 1,1-дихлорэтилен (винилиденхлорид), $(-\text{В}-)_n$ – полистирол; б). А – акрилонитрил, $(-\text{В}-)_n$ – полиизобутилен; в). А – акрилонитрил, $(-\text{В}-)_n$ – полистирол; г). А – метилметакрилат, $(-\text{В}-)_n$ – поливинилиденхлорид?

45. Мономер полимеризуют по радикальному механизму: 1. При 70°C ; 2. При 90°C ; все прочие условия одинаковы, глубина процесса невелика, реакциями передачи цепи можно пренебречь. При переходе от варианта 1 к варианту 2 *доля* макромолекул с одноименными концевыми группами: а). Увеличится; б). Уменьшится; в). Останется без изменений. Объяснить свой выбор.

46. При радикальной полимеризации *монозамещенных* производных этилена не исключена возможность сшивания отдельных цепей (без добавки каких-либо посторонних соединений). Напишите реакции, которые могут привести к подобному результатам. Когда вероятность таких процессов выше – при больших или малых глубинах полимеризации?

47. Проведены два опыта радикальной полимеризации одного и того же мономера; в обоих опытах мономер полимеризовали в виде 5%-го раствора в бензоле при 70°C и при атмосферном давлении; какие-либо специальные добавки не вводили; процесс вели до небольшой степени конверсии мономера. В первом опыте получали мономер с молекулярной массой 100000, во втором – 140000. Какой параметр и *в какой степени* изменялся при переходе от первого опыта ко второму?

48. В спектре ПМР образца полиметилметакрилата, полученного радикальной полимеризацией раствора мономера в бутилацетате, обнаружены сигналы *ароматических* протонов, хотя и намного менее интенсивные, чем сигналы алифатических протонов, но все же *заметные*. Откуда они появились? Какой из приведенных ниже вариантов полимеризации представляется наиболее вероятным:

- а). Высокая концентрация мономера и низкая концентрация инициатора;
- б). Высокая концентрация мономера и высокая концентрация инициатора;
- в). Низкая концентрация мономера и низкая концентрация инициатора;
- г). Низкая концентрация мономера и высокая концентрация инициатора?

Объяснить свой выбор.

49. Радикальной полимеризации подвергаются: а). Бензилэтилен в блоке; б). Стирол в CCl_4 ; в). Винацетат в бутилацетате; г). Метилметакрилат в блоке.

В каких случаях можно ожидать образования высокополимеров, а в каких – олигомеров – и почему?

50. Чем объясняется возрастание молекулярной массы полимера при полимеризации метилметакрилата в блоке при конверсии мономера свыше 15%:

- а). Увеличением скорости роста цепи;
- б). Уменьшением скорости обрыва;
- в). Увеличением скорости иницирования;
- г). Одновременным действием всех трех факторов?

51. Проводят радикальную полимеризацию 0,1 М раствора стирола в бензоле в присутствии АИБН, а также добавки, взятой в 0,02 М концентрации; при этом $k_p=10^3$ л·моль⁻¹·сек⁻¹, $k_o=10^6$ л·моль⁻¹·сек⁻¹, концентрация активных центров 10^{-8} моль·л⁻¹; для полученного полимера $P=500$.

Какое соединение использовано в качестве добавки: а). Триэтиламин; б). Дибутиловый эфир; в). 2,6-дипрет-бутилфенол; г). Додecilмеркаптан?

Определить отношение констант скоростей роста цепи и передачи цепи на эту добавку (прочими реакциями передачи цепи можно пренебречь).

52. При любом составе смеси мономеров А и В соотношение мономерных звеньев –А-:–В- в дифференциальном сополимере на 30 молярных процентов больше, чем соотношение мономеров А:В в исходной смеси. Определить величины констант сополимеризации. Какого типа (чередующийся, статистический и т.д.) сополимер образуется?

53. При радикальной сополимеризации стирола (А) и винацетата (В) при 60°C $r_1=2,0$, $r_2=0,1$. Какова будет структура сополимера, если в исходной смеси молярное соотношение А:В=1:2: а). АВВВАВВВАВВВ~;

б). ААВАААВААВА~; в) АВАВАВАВАВ~; г). АААААВВВВВ~? Как нужно изменить систему (не меняя температуру и не вводя специальных добавок), чтобы получить другую структуру сополимера (какую)?

54. При сополимеризации акрилонитрила (33,3 молярных процента) и малеинового ангидрида образуется сополимер, содержащий 73 молярных процента акрилонитрильных звеньев. Определить значения констант сополимеризации, если сам малеиновый ангидрид в этих условиях не полимеризуется.

55. Имеются 4 пары мономеров: A_1 и B_1 , A_2 и B_2 и т.д. Для каждой пары мономеров приготовлены по две смеси, которые подвергнуты сополимеризации. Молярные соотношения мономеров в смесях ($A_i:B_i$) и соотношения мономерных звеньев в соответствующих им сополимерах ($-A_i-: -B_i-$) приведены в таблице:

$A_1:B_1$	- $A_1-:-B_1-$	$A_2:B_2$	- $A_2-:-B_2-$	$A_3:$ B_3	- $A_3-:-B_3-$	$A_4:$ B_4	- $A_4-:-B_4-$
98: 2	99: 1	97: 3	96: 4	96: 4	94: 6	98: 2	96: 4
3:9 7	4:9 6	2:9 8	3:9 7	5:9 5	6:9 4	6:9 4	5:9 5

Для какой пары (или для каких пар) мономеров возможна азеотропная сополимеризация (разумеется, при других соотношениях мономеров)?

56. При сополимеризации акрилаида и акрилонитрила при малых глубинах процесса получены следующие результаты:

Содержание акрилонитрила в смеси мономеров (мол.%)	,2	0,2	2,9	8,9
Содержание акрилонитрильных звеньев в сополимере (мол.%)	,0	6,0	1,0	0,0

Определить значения констант сополимеризации.

57. Из перечисленных ниже мономеров выберите пару, которая при сополимеризации должна образовать сополимер с наибольшей степенью чередования мономерных звеньев; а). Стирол; б). N-винилпирролидин; в). Нитроэтилен;

г). Винилхлорид. Объясните свой выбор.

58. При сополимеризации ранее не исследованной пары: стирол – мономер X экспериментально определены значения констант сополимеризации: $r_1=2,5$? $r_2=0,5$. Чему ориентировочно равны константы сополимеризации данного мономера X с метилметакрилатом (для метилметакрилата $Q=0,75$, $e=0,40$)?

59. С каким из приведенных ниже мономеров (B) сополимеризовали винилдипропиламин (A), если полученный сополимер имеет структуру АВ АВ В В А В А А В А В А В ~; а). 2-Метилпропен (изобутилен); б). Винилхлорид; в). Винилиденцианид; г). Бутилвиниловый эфир? Объяснить свой выбор.

60. При сополимеризации мономеров А и В $r_1=r_2=0,1$. Какой мономер необходимо прибавлять к системе для поддержания постоянства состава смеси мономеров при молярном соотношении А:В=15:1?

61. В сополимеризацию вводят *три* мономера, обозначим их как А, В и С (тройная сополимеризация довольно часто используется в практике).

А. Сколько констант сополимеризации характерны для этого процесса? Соотношение констант скоростей каких реакций отражают эти константы?

Б. Каков должен быть порядок величин констант (по отношению к единице), чтобы сополимер *всегда* был обогащен мономером А?

В. Какое условие необходимо, чтобы один из мономеров не входил в состав сополимера, а полимеризовался сам по себе (образовывал гомополимер)?

Г. Какое условие необходимо, чтобы сополимер имел структуру АВСАВСАВСАВС~?

Раздел 3

62. Рассчитать эффективность инициатора (f), если при полимеризации 10г мономера в присутствии 0,1г АИБН образуется полимер с молекулярной массой 30000. При этом считать, что израсходованы весь инициатор и весь мономер; обрыв цепей идет только путем рекомбинации; реакции передачи цепи не идут.

63. Найти среднюю молекулярную массу полимера, полученного при полимеризации 10 г мономера в присутствии 0,1 г бензоилпероксида, если в ходе процесса израсходовано 85% мономера и 20% инициатора при эффективности инициирования 0,6. Обрыв цепей – только путем рекомбинации, реакции передачи цепи не идут.

64. В ИК спектре поливинилхлорида обнаружено очень малоинтенсивное поглощение при 1380 и 1570 см^{-1} (NO_2) и 1740 см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H этого полимера обнаружены два также малоинтенсивных сигнала в виде дублетов в интервале химических сдвигов 7,5-8,2 м.д.

Какое соединение использовалось в качестве инициатора при получении этого полимера? (Считать, что полимеризация инициируется радикалами, непосредственно образующимися из инициатора, без их предварительной фрагментации).

65. Сколько радикалов, возникших из инициатора, войдет в состав полимера при полимеризации в блоке 0,5 л мономера с инициатором – смесью бензоилпероксида и диметиланилина, если эффективность инициирования $f=0,4$, а содержание пероксида и амина – по 0,08 моль/л; степень превращения инициатора составляет 60%?

66. При полимеризации в присутствии инициатора диазоаминобензола ($C_6H_5NH-N=N-C_6H_5$) 0,015 моль стирола (степень конверсии мономера 70%) получен полимер, содержащий 0,1% азота. Сколько непрореагировавшего инициатора осталось в реакционной смеси, если эффективность инициирования составляет 0,7, а начальное содержание инициатора - $5 \cdot 10^{-3}$ моль?

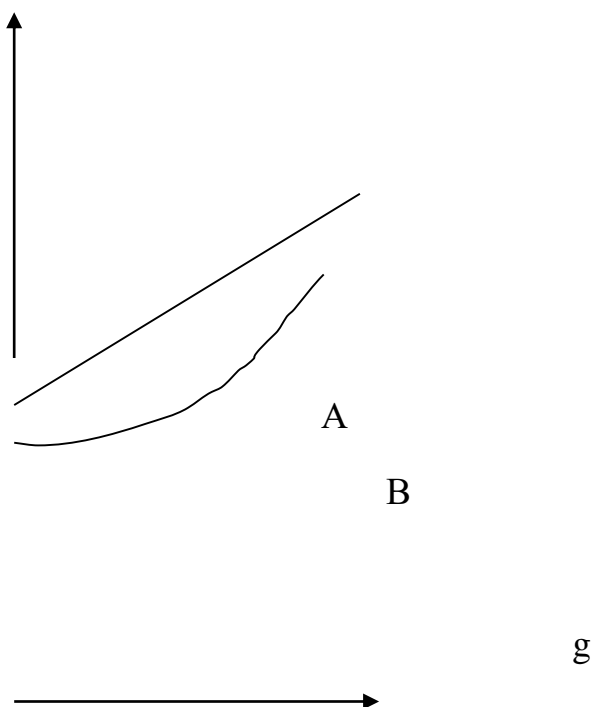
67. При полимеризации метилакрилата, проведенной до глубины 3%, средняя степень полимеризации продукта реакции составляет 40. В спектре ЯМР 1H полученного продукта имеются очень слабые сигналы протонов (1) в виде мультиплета в области 7,2-7,4 м.д. и протонов (2) в виде триплета при 2,5 м.д. Соотношение интенсивностей сигналов протонов (1) и (2) равно 5:2. При глубине процесса 10% средняя степень полимеризации составляет 150.

Сделайте предположение о природе инициатора данной реакции и характере полимеризации в присутствии данного инициатора.

68. Из курса органической химии хорошо известно присоединение бромоводорода к алкенам «против правила Марковникова» в присутствии пероксидов. Почему при этом практически не образуется продукта полимеризации алкена (ведь пероксиды – инициаторы полимеризации алкенов)?

Если попытаться таким же образом присоединить к алкену $HC1$, то образуются продукты олигомеризации алкена. Объяснить и этот результат.

69. На приведенном ниже графике представлены зависимости вязкости системы (η) от степени конверсии мономера (g) при полимеризации одного и того же мономера *в растворе* в присутствии *разных* инициаторов (А и В) (зависимость представлена в упрощенном виде):



Объясните различие в поведении системы при использовании этих инициаторов (вспомните зависимость вязкости раствора от молекулярной массы полимера). К какому типу инициаторов относится инициатор В?

70. При действии инициатора радикальной полимеризации на раствор винилхлорида получен продукт, содержащий 24,6% углерода, 2,7% водорода и 72,7% хлора. В каком растворителе (или в присутствии какого растворителя) проводили реакцию? Какой продукт был получен?

71. При полимеризации винилиденхлорида (1,1-дихлорэтилена) в присутствии азоилпероксида в спектре ПМР полученного полимера имеется не один сигнал; наряду с главным, имеется еще один, меньшей интенсивности. Что является причиной этого? Что можно добавить к исходной системе, чтобы интенсивность этого побочного сигнала была меньше (а возможно, этот сигнал вообще исчез)?

72. Соединение X имеет состав $C_{15}H_{24}O$. В его ИК спектре имеется полоса поглощения при 3600 см^{-1} ; спектр ЯМР 1H этого соединения содержит только *синглетные* сигналы: 1,0 м.д. (18H); 2,3 м.д. (3H); 4,5 м.д. (исчезает при добавлении CD_3OD); 7,3 м.д. (2H).

Определить структуру соединения X. Какую роль оно играет в процессах полимеризации? Объяснить механизм его действия.

73. Соединение X имеет состав $C_{10}H_{10}S$. В его спектре ЯМР 1H все протоны дают сигналы в области 7,2-7,5 м.д., не исчезающие при добавлении CD_3OD .

Определить структуру соединения X. Какую роль оно играет в процессах полимеризации? Объяснить механизм его действия.

74. Спектр ЯМР ^1H неизвестного полимера содержит сигналы протонов группы CH_3 (с) (1), группы CH_2 (с)(2) и мультиплет протонов в области 7,2-7,4 м.д. (3); соотношение интенсивностей сигналов 1:2:3=3:2:5. Элементный анализ показал очень небольшое (сотые доли процента) содержание азота.

Сделайте заключение о структуре полимера. Какой из известных инициаторов мог быть здесь использован?

75. При сополимеризации метилметакрилата и винилиденхлорида $r_1=2,5$, $r_2=0,25$. Какое молярное соотношение мономеров нужно взять, чтобы получить сополимер, содержащий 36% хлора?

76. Каким образом можно было бы определить соотношение сочетаний звеньев АА, ВВ и АВ (ВА) в сополимере винилиденхлорида (А) и винилиденцианида (В) при условии соединения всех звеньев по типу «голова к хвосту»?

77. При сополимеризации метилметакрилата (А) с акриловой кислотой (В) при разных молярных соотношениях мономеров получены полимеры, в спектрах ЯМР ^1H которых наряду с другими сигналами имеются *синглетный* сигнал при 3,4 м.д. (1) и сигнал в виде *уширенного синглета* при 11,0 м.д., исчезающий при добавлении CD_3OD (2). При соотношении А:В=4:1 соотношение интенсивностей сигналов 1:2 в сополимере составляет 10:1; при соотношении А:В=1:4 соотношение интенсивностей 1:2 в сополимере составляет 3:5. Что можно сказать (не проводя длинных расчетов) о порядке величин r_1 и r_2 (по отношению к единице)?

78. При сополимеризации винилхлорида (А) с винилиденхлоридом (В) при молярном соотношении А:В=3:1 получен сополимер, в спектре ЯМР ^1H которого имеется заметный *синглетный* сигнал (при 2,5 м.д.). Что можно сказать о порядке величины одной из констант полимеризации (какой?) (по отношению к единице)?

II. ИОННАЯ И СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ АСПЕКТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Раздел 1

1. Написать механизмы полимеризации:

А. Стирола в присутствии амида калия в жидком аммиаке

Б. Бутилвинилового эфира в присутствии тетрахлорида титана
(сокатализатор на Ваше усмотрение)

В. *para*-Метоксистирола в присутствии $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$

Г. *para*-Нитростирола в присутствии бутиллития

Д. Метилакрилата в присутствии натрий-нафталина

Е. Пропена в присутствии системы $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 - \text{ZrCl}_4$

Ж. Тетрагидрофурана в присутствии SbCl_5

3. Метилоксирана в присутствии амида натрия

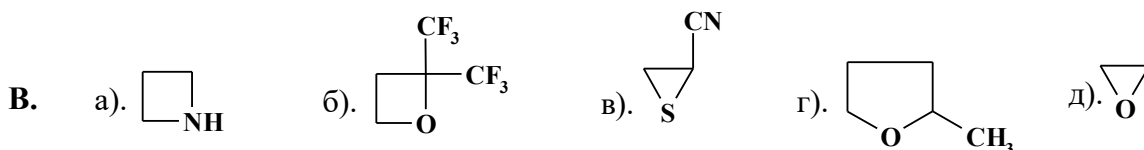
И. Изопрена в присутствии бутиллития.

2. Какие из приведенных ниже мономеров имеют склонность к полимеризации по катионному, а какие – по анионному механизму?:

А. а). Акрилонитрил; б). Бутилвиниловый эфир; в). 2-Метилпропен (изобутилен); г) N-Винилпирролидин; д). 3.3.3-Трифторметилпропен.

Б. а). *para*-Этоксистиrol; б). 2-(*para*-Нитрофенил)пропен; в). Метилловый эфир *para*-винилбензойной кислоты; г) 1-Диметиламино-4-винилнафталин;

д). 1-Винил-3,4,5-триметилбензол



3. Из приведенных ниже мономеров выбрать один:

А. *Имеющий склонность к катионной полимеризации:*

а). 2-Метилбутен-1; б). Метилметакрилат; в). Винилиденцианид (1,1-дицианоэтен); г). Винилиденфторид (1,1-дифторэтен).

Б. *Не имеющий склонности к катионной полимеризации:*

а). *para*-Диэтиламиностиrol; б). Винилбензиловый эфир в). Диэтиловый эфир метиленамалоновой кислоты; г). Гексен-1.

В. *Имеющий склонность к анионной полимеризации:*

а). Циклогексен; б). N-Винилпиперидин; в). Метилакрилат; г) 2,4-Динитростиrol.

Г. *Не имеющий склонности к анионной полимеризации:*

а). Циклогептен; б). Этиленоксид (оксиран); в). Бутилакрилат; г). Нитроэтен.

Д. *Имеющий склонность к полимеризации с промежуточным образованием карбенов:*

а). Акрилонитрил; б). Пропилвиниловый эфир; в). Пропиленоксид (оксетан); г). Циклогептен.

Е. *Имеющий склонность к ступенчатой полимеризации:*

а). Бутилакрилат; б). 2-Метилоксиран; в). 1,4-Дивинилбензол; г). 4,4'-Диаминодифенил (бензидин).

Ж. *Не имеющий склонности к ступенчатой полимеризации:*

а). Капролактам; б) 3-Этилокетан; г). Пропиолактон; г). Винилацетат.

4. Какое соединение, ингибирующее радикальную полимеризацию, служит мономером в ступенчатой сополимеризации? Написать уравнение реакции сополимеризации.

5. Какое из приведенных ниже соединений может служить мономером в ступенчатой сополимеризации?:

А. а). Стирол; б). 2-Винилпиридин; в). Метиленбис-N,N-малеинимид; г). Гептадиен-1,6.

Б. а). *para*- Дивинилбензол; б). *meta*-Фенилендиизоцианат; в). Диметилфталат; г). *meta*-Диметиламиностирол.

6. Какие из приведенных соединений используют для катализа анионной, а какие – катионной полимеризации (включая ион-радикальные процессы)?:

а). Хлорид цинка; б). Трипропилалюминий; в). Хлорид железа (III); г). КОН; д) Амид калия.

7. Из приведенных ниже катализаторов выбрать один, который используется для проведения:

А. Катионной полимеризации:

а). C_4H_9Li ; б). $NaOH$; в). $Al(C_2H_5)_3$; г). $SnCl_4$.

Б. Анионной полимеризации:

а). Li ; б). BF_3 ; в). H_2SO_4 ; г). $FeCl_3$.

8. Приведите пример соединения, которое “в паре” с разными партнерами может служить катализатором и катионной и анионно-координационной полимеризации.

9. При использовании какого катализатора при полимеризации винильного мономера цепь может расти с двух концов?:

А. а). Амид натрия; б). Хлорид алюминия; в) Бутиллитий; г). Трифенилметилперхлорат.

Б. а). $Al(Et)_3 - TiCl_4$; б). Na – нафталин; в). $TiCl_4 - HCl$; г). $Al(Et)_3 - WCl_6$

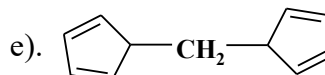
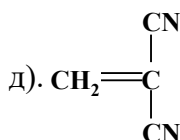
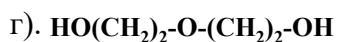
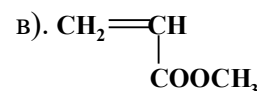
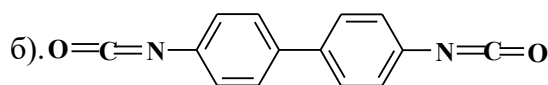
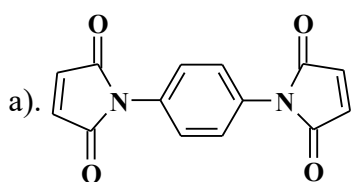
В. а). $Fe_2(SO_4)_3$; б). $SbCl_5$; в). H_2SO_4 ; г). BF_3

Г. а) Бутиллитий; б). Литий; в). Амид калия; г). Тетрахлорид титана.

10. Для полимеризации каких из перечисленных ниже мономеров можно использовать $FeCl_3$, а для каких – натрий-нафталин?:

а). Акрилонитрил; б) Бутилвиниловый эфир; в). *para*-Метоксистирола; г). Винилиденфторид (1,1-дифторэтен); д). *para*-Нитростирола.

11. Из приведенных ниже соединений выберите пары, подходящие для



сополимеризации: 1.Ионной; 2. Ступенчатой:

12. По окончании полимеризации в системе остались «живые цепи». Для их обрыва был добавлен «меченый» реагент. В каком случае полученный полимер будет содержать метку?

А. Системы для полимеризации (мономер – катализатор): а). Стирол – Li; $Al(Et)_3 + TiCl_4$.

Добавленный реагент - $^{14}CH_3OH$.

Б. Системы для полимеризации (мономер – катализатор): а). Этиленоксид – KOH; б). Стирол – тритилперхлорат Ph_3C^+ б). 4-Винилпиридин – Na-нафталин; в). N-Винилпирролидин – $FeCl_3$; г). Метилметакрилат – ClO_4^- ; в). Тетрагидрофуран – $TiCl_4$; г). Бутилвиниловый эфир – $FeCl_3$.

Добавленный реагент - CH_3OD .

13. При полимеризации стирола под действием натрий-нафталина был получен полимер в виде «живых» цепей. Для получения блок-сополимера к полученному «живому» полимеру добавили другой мономер. С каким из добавленных мономеров блок-сополимер будет получаться наиболее легко?:

а). Бутен-1; б). α -Метилстирол; в). Бутилвиниловый эфир; г) Метилакрилат.

14. В присутствии какой каталитической системы можно получить полимер 2-винилпиридина с малой степенью полидисперсности (узким молекулярно-массовым распределением)?:

а). Натрий-нафталин; б) $TiCl_4-HCl$; в). $AlCl_3-HOH$; г). $KNH_2 - NH_3$ жидк.

15. При полимеризации стирола был получен полимер со следующими конфигурациями элементарных звеньев:

$RRRRRRRRRRRRR\sim$ (или $SSSSSSSSSSSSS\sim$)

Какая из каталитических систем при этом использовалась:

А. а). H_2SO_4 ; б). $Al(Et)_3-TiCl_4$; в). $AlCl_3-HCl$; г). АИБН.

Б. а). Бензоилпероксид- $FeCl_2$; б). Трифенилметилперхлорат; в). Хлорид алюминия – бензилхлорид; г). Триэтилалюминий – дициклопентадиенилдихлорид титана.

16. Написать механизмы полимеризации стирола (какой- на Ваш выбор, лишь бы правильный), при котором получаются полимеры со следующими конфигурациями звеньев (приведены начальные звенья цепи):

А. $RSRRRSSRSRSSSSRSRR\sim$

Б. $RRRRRRRRRRRRRRRRRRR\sim$ (или $SSSSSSSSSSSSSSSSSSS\sim$).

17. Мономер полимеризуется при катализе трифторидом бора в присутствии следов воды в различных растворителях. В каком растворителе скорость полимеризации будет наибольшей?:

а). Гептан; б). Нитробензол; в). Ксилол; г). Бензол.

18. Катионную полимеризацию мономера проводят: 1. В 5%-ном растворе в присутствии 1% катализатора; 2. В 10%-ном растворе в присутствии 0,5% катализатора. Сравнить скорость полимеризации и среднюю степень полимеризации в случаях 1 и 2.

19. Написать реакции передачи цепи на мономер:

А. При полимеризации стирола под действием $TiCl_4-HCl$;

Б. При полимеризации бутилвинилового эфира под действием $AlCl_3-NOH$.

20. Написать реакции передачи цепи на «мертвый» полимер:

А. При полимеризации N-винилпиридина под действием $SbCl_5-NOH$;

Б. При полимеризации 4-метилстирола под действием BF_3-NOH ;

В. При полимеризации тетрагидрофурана под действием $AlCl_3-HCl$.

21. Написать реакции передачи цепи на собственную молекулу (изомеризации):

А. При полимеризации стирола под действием BF_3-NOH ;

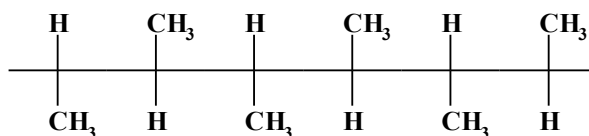
Б. При полимеризации бутилвинилового эфира под действием $TiCl_4-HCl$.

22. При полимеризации какого из приведенных ниже мономеров под действием $TiCl_4$ (сокатализатор HCl) может наблюдаться передача цепи с разрывом (передача на полимер с обменом фрагментов)?

а). Тетрагидрофуран; б). Винилэтиловый эфир; в). Изобутилен; г). Стирол.

23. При полимеризации 10% раствора бутилвинилового эфира в гексане в присутствии $AlCl_3-NOH$ образуется полимер со средней молекулярной массой 10^6 , что затрудняет переработку этого полимера. Как следует изменить концентрацию раствора, чтобы получить полимер со средней молекулярной массой $7 \cdot 10^4$, что вполне приемлемо?

24. Написать механизм полимеризации, при которой образуется



полипропилен следующей пространственной структуры:

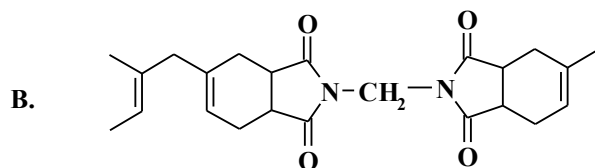
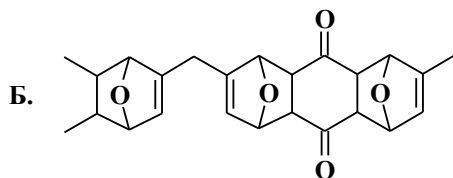
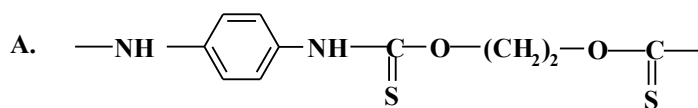
Как называются полимеры с такой структурой? Какие катализаторы надо здесь использовать?

25. Какое из приведенных ниже соединений может служить мономером для сополимеризации по схеме полиприсоединения?:

- а). Нонатетраен-1,3,6,8; б) Нонатриен-1,3, 6; в) Нонадиен-1,8; г). Нонен-1.

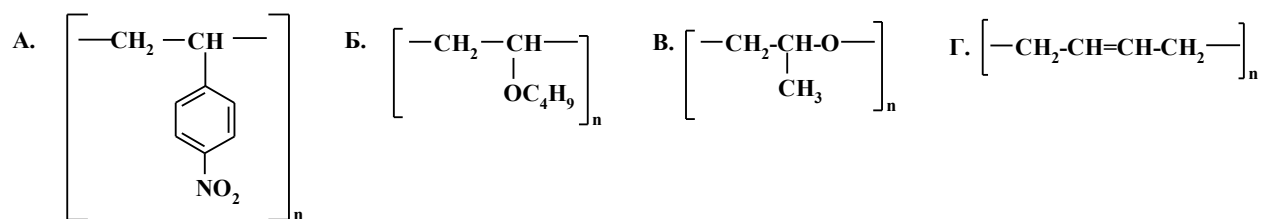
Предложите (на Ваш выбор) второй мономер для сополимеризации.

26. При сополимеризации каких мономеров получают полимеры:



К какому типу полимеризации относятся реакции получения этих полимеров?

27. Предложите условия (катализатор, растворитель) для синтеза



методами ионной полимеризации следующих полимеров:

28. Какое соединение необходимо добавить в качестве агента передачи цепи при полимеризации стирола в присутствии $\text{TiCl}_4\text{—HCl}$, чтобы у полимера появились концевые группы OC_2H_5 ?:

а). Диэтиловый эфир; б) Этилацетат; в). Этанол; г). Фенетол (этоксibenзол).

29. Какое соединение необходимо добавить в качестве агента передачи цепи при полимеризации стирола в присутствии натрий-нафталина, чтобы у полимера появились концевые группы $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$?:

а). Толуол; б). Дибензиловый эфир; в). Дибензилкетон; г). Этанол.

30. При каком из приведенных ниже процессов полимеризации молекулярная масса продукта будет равномерно расти с ростом глубины процесса?

а). Капролакта́м в присутствии малого количества воды; б) Стиро́л в присутствии $\text{BF}_3\text{-НОН}$; в). Бутадиен-1,3 в присутствии бутиллития; г). Циклогептен в присутствии $\text{Al}(\text{Et})_3\text{-WCl}_6$.

31. Расположить мономеры в порядке *возрастания* склонности к полимеризации:

А. а). Стиро́л; б). 1,2-Дифенилэтилен (стильбен); в). 2-Метил-1,1-Дифенилэтилен; г). 1,1-Дифенилэтилен.

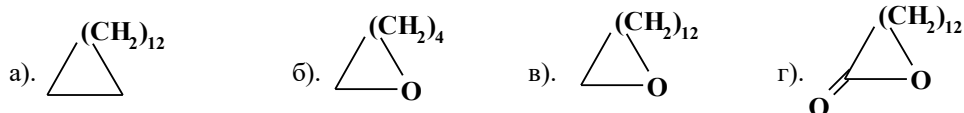
Б. а). Тетрагидрофуран; б). Циклопентан; в). Лактон $\square\square$ гидроксипропионовой кислоты; г). Триметиленоксид.

32. Какой из приведенных ниже мономеров обладает *наибольшей* склонностью к полимеризации?:

А. а). Гексен-3; б). Гексен-2; в). Гексен-1; г). Циклогексан.

Б. а). 1-Винилнафталин; б). 1-Пропенилнафталин; в). 1-Винил-2-метилнафталин; г). 1-Винил-8-метилнафталин.

В. а). Тетрагидропиран; б). Этиленоксид (оксиран); в). Метилоксиран;



г). Тетрагидрофуран.

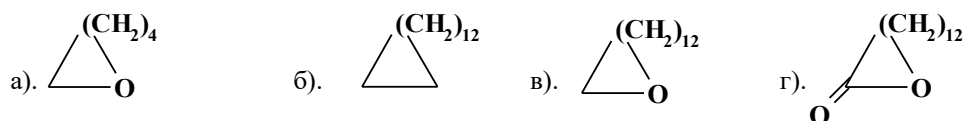
Г.

33. Какой из приведенных ниже мономеров обладает *наименьшей* склонностью к полимеризации?:

А. а). Бутен-2; б). 2-Метилпропен; в) Бутен-1; г). 2-Метилбутен-2.

Б. а) 1,2-Дифенилэтилен; б). 1,1-Дифенилэтилен; в). Стиро́л; г). $\square\square$ Метилстиро́л.

В. а). Капролакта́м; б). N-Изопропилкапролакта́м; в). N-Изопропилвалеролакта́м; г). Капролакто́н.



Г.

34. Стирол полимеризуют методом радикальной полимеризации: а). В блоке; б). В растворе; в). В эмульсии; г). В суспензии. Прочие условия (инициатор, соотношение инициатор-мономер, температура) одинаковы.

А. В каком случае образуется полимер с *наибольшей* молекулярной массой?

Б. В каком случае образуется полимер с *наименьшей* молекулярной массой?

В. В каком случае в систему нужно добавлять поверхностно-активное вещество?

Г. В каком случае образующийся полимер образуется в виде гранул?

Д. В каком случае для выделения полимера в систему необходимо добавить электролит?

Е. Какой из этих способов наиболее прост, но дает полимер не лучшего качества?

35. В результате процесса радикальной полимеризации получен *латекс*.

А. Какой инициатор использовали в этом случае?:

а). Растворимый в мономере; б). Растворимый в неполярных растворителях; в). Растворимый в этаноле; г). Растворимый в воде.

Б. Какое из перечисленных соединений было добавлено в реакционную смесь?:

а). Сульфат натрия; б). Пальмитат натрия; в) Карбонат натрия; г). Хлорид натрия.

36. Каким способом нужно получать *стереорегулярный* полистирол?:

а). В блоке; б). В растворе; в). В эмульсии; г). В суспензии.

Раздел 2

37. Полимер формулы $[-O-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$ можно получить по *трем разным* вариантам полимеризации; по каким? Написать механизмы полимеризации для случаев:

А. Когда молекулярная масса (средняя степень полимеризации) *мало* меняется с ростом глубины процесса (степени конверсии мономера).

Б. Когда молекулярная масса *растет* с ростом глубины процесса.

38. Если провести (или попытаться провести) полимеризацию приведенных ниже мономеров под действием системы $AlCl_3$ – следы H_2O , в каком случае образующийся полимер будет содержать наибольшее количество двухзвенных ответвлений:

а). Акрилонитрил; б). Стирол; в). Метилметакрилат; г). Изобутилен.

39. По какому механизму протекала полимеризация и каким образом превращали «живой» полимер в «мёртвый», если:

А. При полимеризации стирола был получен полимер, макромолекулы которого с *обеих сторон* содержат концевые группы OCH_3 ?

Б. При полимеризации бутилвинилового эфира был получен полимер, макромолекулы которого с *обеих сторон* содержат концевые группы $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$?

40. Из приведенных ниже соединений:

а). HCl ; б). MoCl_6 ; в). KNH_2 ; г). $\text{Al}(\text{Pr})_3$; д). SbCl_5 ; е). TiCl_4 .

подберите катализаторы (индивидуальные вещества или бинарные катализаторы) для полимеризации:

1. Циклооктена; 2. α -Метил-*пара*-метоксистирола; 3. Нитроэтилена; 4. 2-Метилбутадиена-1,3.

41. Проводят ионную полимеризацию мономера А в растворителе, в котором растворен полимер из другого мономера $(-\text{В})_n$. В каком случае наиболее вероятно образование привитого сополимера $\sim\text{В}-\text{В}-\text{В}-\text{В}-\text{В}-\text{В}-\text{В}\sim$ путем передачи цепи на полимер?:

$\text{А}-\text{А}-\text{А}-\text{А}\sim$

А. а). А= Винилметилэфир; $(-\text{В})_n$ =полистирол; б). А=стирол, $(-\text{В})_n$ =полиизобутилен; в). А=стирол, $(-\text{В})_n$ =полиметилакрилат; г). А=изобутилен, $(-\text{В})_n$ =полиакрилонитрил.

Катализатор – TiCl_4-HCl .

Б. а) А=стирол, $(-\text{В})_n$ = полиизобутилен; б). А=акрилонитрил, $(-\text{В})_n$ =поливинилметилэфир; в). А=стирол, $(-\text{В})_n$ =полиакрилонитрил; г) А=изобутилен, $(-\text{В})_n$ = полиметилметакрилат.

Катализатор – KNH_2 .

42. Оцените порядок констант сополимеризации (больше или меньше единицы) при *ионной* сополимеризации:

А. Стирола и *пара*-нитростирола

Б. Стирола и *пара*-метоксистирола.

В. Этиленоксида (оксирана) и триметиленоксида (оксетана).

Не забудьте правильно подобрать механизм полимеризации.

43. Процессы ионной полимеризации винильных мономеров характеризуются сочетанием звеньев по типу «голова к хвосту». В случае какого инициирования при *ионной* полимеризации стирола *гарантировано* по крайней мере одно сочетание типа «голова к голове»?:

А. TiCl_4-HCl ; б). Натрий- нафталин; в). KNH_2 в жидком аммиаке; г). Бутиллитий.

44. Приведены четыре мономера:

а). Метакрилонитрил (2-цианопропен); б). Стирол; в). Изобутилен; г). Метилакрилат.

Предложите схемы получения *блок-сополимеров* :

А. аааааа...аббббббб...б~

Б. бббббб...бввввввв...в~

В. гггггггг...гааааа...а~

Г. вввввввв...вааааа...а~

45. Проведены реакции ионной сополимеризации *пара*- замещенных стиролов $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$. Выбрать наиболее подходящий из предложенных ниже заместителей Y, если:

А. Катализатор NaNH_2 ; $r_1=5,0$, $r_2=0,2$;
 $\text{X}=\text{COOCH}_3$

а). $\text{Y}=\text{CN}$; б). $\text{Y}=\text{H}$; в). $\text{Y}=\text{NO}_2$; г) $\text{Y}=\text{SO}_3\text{H}$

Б. Катализатор $\text{BF}_3-\text{НОН}$; $r_1=0,3$, $r_2=5$; $\text{X}=\text{CH}_3$

а). $\text{Y}=\text{H}$; б). $\text{Y}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$; в). $\text{Y}=\text{COOCH}_3$; г). $\text{Y}=\text{COCH}_3$

В. Катализатор SbCl_5-HCl ; $r_1=5,0$, $r_2=0,5$; $\text{X}=\text{H}$

а). $\text{Y}=\text{Br}$; б). $\text{Y}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$; в). $\text{Y}=\text{CH}_3$; г). $\text{Y}=\text{C}_2\text{H}_5$

Г. Катализатор LiC_4H_9 ; $r_1=10$, $r_2=0,2$; $\text{Y}=\text{Cl}$

а). $\text{Y}=\text{NO}_2$; б). $\text{Y}=\text{CN}$; в). $\text{Y}=\text{SO}_3\text{H}$; г). $\text{Y}=\text{H}$

46. Один из новых интересных пластиков, изделия из которого способны «сами залечивать» повреждения, получен на основе полимера, образованного сополимеризацией «мульти-фурана» и «мульти-малеинимида»; точная формула, однако, не приводится. Предложите подходящие на Ваш взгляд мономеры и напишите реакцию сополимеризации.

47. Используя схему ступенчатой полимеризации, осуществите «прививку»:

А. Боковой полиэтиленоксидной цепи к подходящему *биополимеру*.

Б. Поликапролактаманной цепи к полиакриловой кислоте.

48. Какая побочная реакция (кроме «канонических» реакций иницирования, роста и обрыва цепи) может происходить, если проводить катионную полимеризацию винилметилового эфира в *бензольном* растворе?

49. Продукт ионной полимеризации 3,3,3-трифторпропена содержит азот в очень малых количествах. Написать механизм (лучше не один) полимеризации, приводящей к такому полимеру.

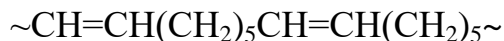
50. Какие из перечисленных соединений можно использовать для обрыва «живых» цепей при катионной полимеризации, какие – при анионной, а какие – в обоих случаях?

а). Пропанол; б). Триэтиламин; г) Хлорная кислота; г). Трифенилметан.

51. При полимеризации какого из приведенных ниже мономеров при действии амида натрия в жидком аммиаке имеется наибольшая вероятность возникновения разветвлений?:

а). Стирол; б). *пара*-нитростирола; в). *пара*-метилстирола; г). *пара*-метоксистирола.

52. Какую из приведенных ниже каталитических систем необходимо использовать, чтобы из *карбоциклического* мономера получить полимер 1?



а). $\text{VF}_3\text{-НОН}$; б). $(\text{PhCH}_2)_3\text{Al} - \text{WCl}_6$; в). LiC_4H_9 ; г). NaNH_2 .

Из какого конкретно мономера получен этот полимер?

53. Полиизопрен, значительное большинство звеньев которого имеет *цис*-конфигурацию, содержит следы лития и имеет концевые *n*-пентильные группы, соединенные со связью $\text{C}=\text{C}$. Какой катализатор использовался в данном случае? Написать механизм полимеризации.

54. Чему равна средняя молекулярная масса полистирола, полученного полимеризацией 10 г мономера в присутствии 0,3 г натрий-нафталина?

55. Приведенные ниже мономеры:

а) .Этиленоксид; б). Этилэтиленоксид; в). Нитроэтиленоксид; г). *гем*--Диметилэтиленоксид полимеризуют по *анионному* механизму.

В каком случае наиболее вероятная реакция передачи цепи на мономер?

56. Имеются три образца полистирола с примерно одинаковой средней молекулярной массой. Один из них не содержит примесей металла и имеет концевые *трет*-бутильные группы; другой содержит малую примесь алюминия и имеет концевые атомы хлора; третий содержит малые примеси алюминия и титана и содержит концевые этильные группы. Один из образцов размягчается при заметно более высокой температуре, чем два других. Какой именно? Каким образом получены эти три образца? [учтите – стирол полимеризуется по всем цепным механизмам, в том числе и по радикальному].

57. В каком из приведенных ниже растворителей можно проводить полимеризацию бутадиена в присутствии бутиллития и почему нельзя это сделать в остальных?:

а). Ацетон; б). Бутилбромид; в). Этанол; г). Гептан.

58. Какие *пары* из приведенных ниже соединений можно использовать для проведения ионной (и какой именно) полимеризации?:

а) MgPr_3 ; б). HCl ; в) SbCl_5 ; г) Li ; д) AlBr_3 ; е) Нафталин

59. При катионной полимеризации стирола образуется полимер, при рассмотрении спектра ЯМР ^{13}C которого удается обнаружить сигналы *четвертичных* атомов углерода. Какие процессы обуславливают образование таких атомов? Какой из этих процессов зависит, а какой не зависит от степени конверсии мономера?

60 Ниже перечислены соединения, используемые при полимеризации в качестве инициаторов или катализаторов: 1) SbCl_5 ; 2) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$; 3) PhCO-O-O-CO-Ph ; 4) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5) H_2O_2 ; 6) Натрий-нафталин. Какие из них целесообразно выбрать для проведения полимеризации: а) в блоке; б) в растворе; в) в эмульсии; г) в суспензии.

Раздел 3

61. Полимер, полученный путем ионной полимеризации, содержит 61,5% углерода, 2,6% водорода и 35,9% азота. Какую структуру можно предположить для данного полимера? Каким образом можно доказать эту структуру? Какой тип ионной полимеризации – катионная или анионная – более приемлем для получения этого полимера?

62. Спектр ЯМР ^1H образца *полистирола* показал, что в нем содержится небольшое количество групп CH_2 , *связанных с бензольным ядром* (одна группа $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ примерно на 20 групп CHC_6H_5). Средняя степень полимеризации стирола $P=200$. По какому механизму полимеризовали стирол и как возникли группы $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$?

63. Раствор 0,41 г неизвестного полимера присоединяет 0,8г брома. Спектр ЯМР ^1H этого полимера показывает наличие только групп CH_2 и CH= . Каково строение этого полимера, из какого мономера его можно получить путем полимеризации и каким образом можно осуществить полимеризацию?

64. Неизвестный полимер содержит 48,6% углерода, 8,2% водорода и 43,2% серы. По данным спектра ЯМР ^1H он содержит фрагменты $\text{CH}_2\text{-S}$, CH-S и $\text{CH}_3\text{-CH}$. Каково строение этого полимера, из какого мономера его можно получить путем полимеризации и каким образом можно осуществить полимеризацию?

65. Сополимер получен из двух мономеров, имеющих *одинаковый состав*. Сополимер содержит 55,8% углерода, 7,0% водорода, остальное – кислород. Спектр ПМР содержит сигналы групп CH_2 , CH и *два* синглетных сигнала групп CH_3 . В ИК спектре имеется уширенная полоса поглощения в области 1740 см^{-1} . Из каких мономеров получен этот сополимер? Какой тип ионной сополимеризации (катионная или анионная) здесь предпочтителен? Какой набор констант сополимеризации можно прогнозировать для этой

пары (обе больше единицы, обе меньше единицы, одна больше, другая меньше единицы)?

66. Как можно было бы получить полимер формулы $(-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}^1-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^2-\text{O}-)_n$ путем *ступенчатой сополимеризации* двух мономеров? [задача во многом «бумажная»: реально полимеры такого типа получают путем *поликонденсации*).

67. α -Метилстирол полимеризуют в присутствии пероксида водорода при одной и той же температуре с одним и тем же инициатором, взятым в одинаковом соотношении к мономеру: а) в эмульсии; б) в растворе; в) в суспензии; г) в блоке. Образующийся полимер растворим как в растворителе, так и в мономере. В каком случае мономер будет содержать *наименьшее* количество концевых связей $\text{C}=\text{C}$ и почему?

68. Полимер содержит 62,1% углерода и 10,3% водорода, остальное – кислород. В его спектре ЯМР ^1H среди прочих сигналов имеется *синглет* при 3,50 м.д. Какое строение имеет этот полимер и по какому механизму он получен?

69. Полимер содержит 66,7% углерода и 11,1% водорода, остальное – кислород. В его спектре ЯМР ^1H имеются всего два сигнала: синглет при 1,2 м.д. (А) и синглет при 3,6 м.д. (Б); отношение интенсивностей А:Б=3:1. Какое строение имеет полимер, из какого мономера и как он получен?

70. При полимеризации *циклического* мономера получен полимер, содержащий 63,2% углерода и 8,8% водорода, остальное – кислород. В ИК спектре этого полимера имеет интенсивное поглощение при 1745 см^{-1} . По данным спектров ЯМР *все* атомы углерода в полимере входят в линейную цепь. Какое строение имеет полимер, из какого мономера и как он получен?

71. Проводят сополимеризацию двух мономеров (обозначим их А и В). Мономер А имеет состав $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$. В его спектре ЯМР ^1H имеется единственный сигнал в виде дублета (4H) при 7,5 м.д. Мономер В имеет состав $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. В его ИК спектре имеется поглощение в области 3600 см^{-1} . Написать уравнение сополимеризации и структуру образующегося сополимера.

72. Полимер содержит 75,6% углерода, 11,8% водорода, остальное – кислород. В ИК спектре полимера имеется полоса поглощения при 1745 см^{-1} . Из какого мономера можно получить этот полимер путем *полимеризации*? Как будет изменяться энтропия в процессе полимеризации?

73. Полимер содержит 87,5% углерода и 12,5% водорода. В его спектре ЯМР ^1H имеется мультиплетный сигнал при 5,4 м.д. и перекрывающийся набор сигналов в области 1,5-2,5 м.д.; соотношение интенсивностей

сигнал/набор сигналов = 1:5. Какое строение имеет полимер, из какого мономера и как он получен?

74. При полимеризации циклооктена получен полимер с молекулярной массой 22000; его макромолекулы содержат в качестве одной концевой группы бензильную группу PhCH_2 , а в качестве другой – бензилиденовую $=\text{CHPh}$. Предложите катализатор для проведения этого процесса. Какое соединение и в каком количестве использовано в качестве регулятора молекулярной массы при полимеризации 100 г. мономера?

75. Как изменится константа равновесия мономер-полимер при *повышении* температуры при полимеризации следующих мономеров: а) триметиленоксид; б). валеролактон (лактон 5-гидроксипентановой кислоты; в). капролактан; г). тетрагидрофуран?

76. Имеются два образца полибутадиена (1 и 2). В спектре ПМР образца 1 имеется *один* сигнал протонов в области 5,5 м.д., а в спектре ЯМР ^1H образца 2 – *три* сигнала протонов в этой области. Какое строение имеет и каким образом получен каждый из этих образцов?

77. Два мономера образуют сополимер при умеренном нагревании *без катализатора*. Один из них имеет состав $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$; в его ИК спектре имеются полосы поглощения при 1660 и 1620 см^{-1} и нет поглощения выше 3100 м^{-1} ; в спектре ЯМР ^1H имеется только один сигнал при 6,7 м.д. Второй мономер имеет состав $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$; В его ИК спектре отсутствует поглощение групп $\text{C}=\text{O}$ и OH ; данные спектра ПМР указывают на наличие одной группы CH_2 и двух одинаковых ароматических систем.

Определить структуры мономеров и написать уравнение их сополимеризации.

78. Какой механизм полимеризации будет иметь место при электролизе раствора NaClO_4 в присутствии винильного мономера, если: а) на электродах происходит одноэлектронный перенос; б) перхлорат-анион значительно устойчивее перхлорат-радикала.

Какие мономеры будут легче полимеризоваться в этих условиях?

79. В каких условиях *возможна* радикальная полимеризация винильного мономера с образованием полимера, макромолекулы которого не содержат *ни одного* сочетания «хвост к хвосту»? Какой инициатор необходимо для этого использовать: 1) персульфат натрия; 2) АИБН; 3) бензоилпероксид; 4) *трет*-бутилгидропероксид?

80. При полимеризации стирола получен полимер с *малой степенью полидисперсности* и молекулярной массой 52000. Какой катализатор и в каком соотношении с мономером использовался при этом? Какие концевые группы наиболее вероятны для этого полимера?

III. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

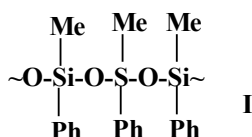
Раздел 1

1. Какой из приведенных мономеров используют как в ступенчатой полимеризации, так и в поликонденсации?

А. 1) Стирол; 2) 1,3-Пропандиол; 3) Бутадиен-1,3; 4) Этиленоксид.

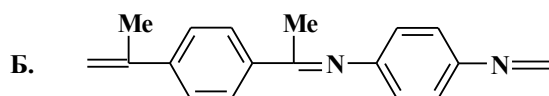
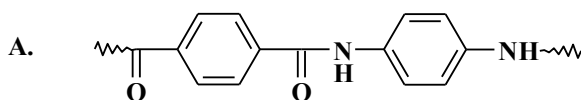
Б. 1) 1,4-Фенилендиизоцианат; 2) Акрилонитрил; 3) Пропен; 4) Этилендиамин.

Написать уравнения соответствующих реакций (и полимеризации и поликонденсации)



2. Из какого *стабильного* мономера и как можно получить полимер строения I?

3. Из каких мономеров получен полимер приведенного ниже строения ?

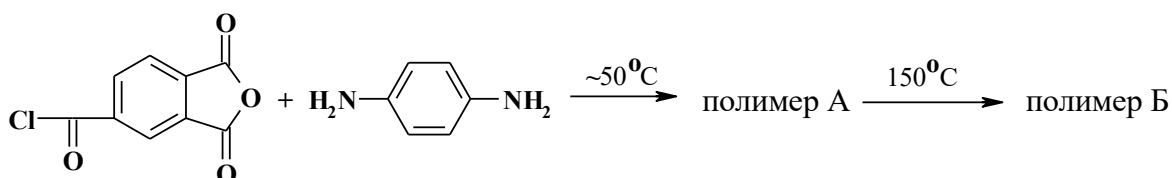


4. Какая реакция будет протекать, если смешать *при комнатной температуре и без добавления катализатора* следующие соединения:

1) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Cl}$; 2) $\text{Cl}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{Cl}$; 3) $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$; 4) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$?

5. Предложите реакцию поликонденсации, где в качестве мономера используется углеводород.

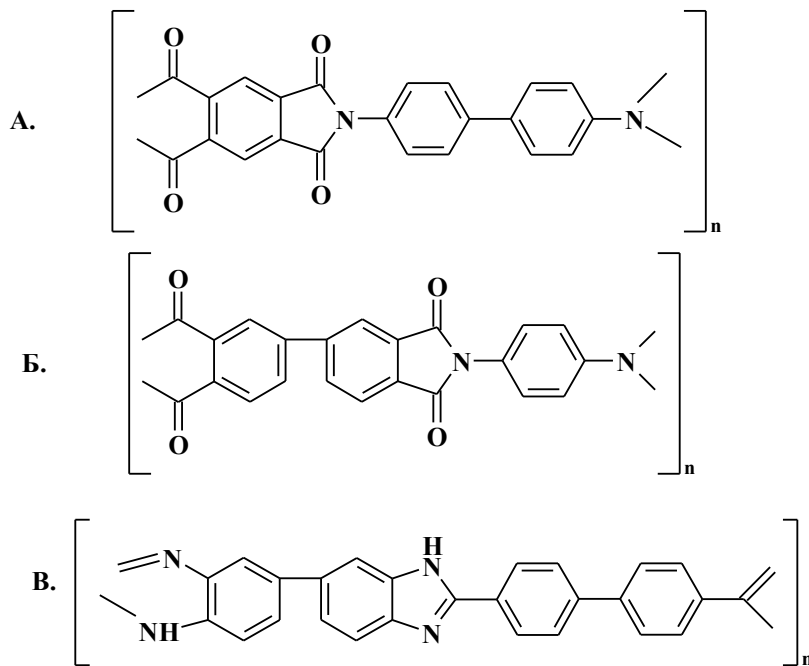
6. Написать реакцию поликонденсации *мета*-дигидроксибензола (резорцина) с формальдегидом.



7. Написать следующие реакции:

8. Из каких двух мономеров получен приведенный ниже полимер?

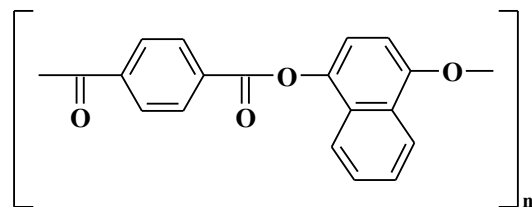




9. Предложить синтез приведенного ниже полимера по реакциям *равновесной* и *неравновесной* поликонденсации.

10. Какие мономеры следует использовать для получения приведенного ниже полимера методом *межфазной поликонденсации*?

11. Какие (или какой) из приведенных ниже мономеров используют в



реакциях равновесной, а какие (или какой) в неравновесной? Приведите примеры. Использование какого мономера вряд ли целесообразно из-за его низкой реакционной способности?

1) Диамид терефталевой кислоты; 2) Дихлорангидрид терефталевой кислоты; 3) Пиромеллитовый диангидрид; 4) Диэтилтерефталат.

12. Какую максимальную молекулярную массу может иметь полимер, полученный при взаимодействии:

А. 14,6 г адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ и 11,6 г гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ в присутствии 0,122 г бензойной кислоты?

Б. 19, 4 г диметилового эфира терефталевой кислоты $C_6H_4(COOCCH_3)_2$ и 6,2 г этиленгликоля в присутствии 0,15 г бутанола?

13. При поликонденсации лимонной кислоты и пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$, взятых в молярном соотношении 4:3 прореагировало 62% карбоксильных групп. Образует ли полученный полимер пространственную сетку?

14. Какое максимальное количество воды может остаться в реакционной смеси при поликонденсации *эквимольных* количеств терефталевой кислоты $C_6H_4(COOH)_2$ и этиленгликоля $HO(CH_2)_2OH$, чтобы полученный полимер имел среднюю молекулярную массу

60000?

15. Какую среднюю молекулярную массу имеет продукт поликонденсации

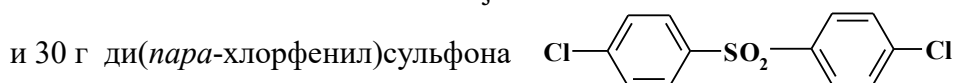
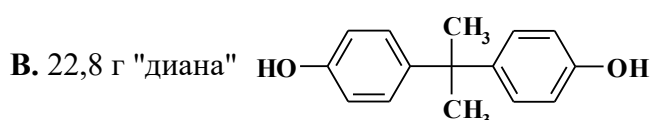
А. Адипиновой кислоты $HOOC(CH_2)_4COOH$ и гексаметилендиамина $H_2N(CH_2)_6NH_2$, взятых в молярном соотношении 1,05 : 1 при глубине поликонденсации 0,97?

Б. Терефталевой кислоты $C_6H_4(COOH)_2$ и этиленгликоля $HO(CH_2)_2OH$, взятых в молярном соотношении 1 : 1,04 при глубине поликонденсации 0,96?

16. Какие концевые группы имеет полимер, полученный поликонденсацией:

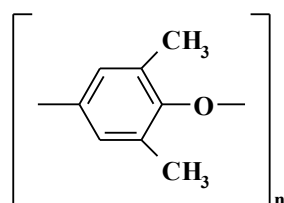
А. 16,6 г терефталевой кислоты $C_6H_4(COOH)_2$ и 11,2 г *пара*-фенилендиамина $C_6H_4(NH_2)_2$?

Б. 20,5 г диметилового эфира терефталевой кислоты $C_6H_4(COOCCH_3)_2$ и



6,2 г этиленгликоля?

17. Получите полимер включающий в основную цепь атомы: **А.** меди; **Б.** Никеля.



18. Получите полимер, известный под аббревиатурой PPO:

19. При какой глубине поликонденсации начинается образование трехмерной структуры, если в поликонденсацию вводить:

А. Лимонную кислоту и глицерин в молярном соотношении 1:1?

Б. Терeftалевую кислоту и глицерин в молярном соотношении 4:3 ?

В. Лимонную кислоту и пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$ в молярном соотношении 3:2 ?

Г. Фталевый ангидрид и глицерин в молярном соотношении 1,4:1 ?

20. В каком молярном соотношении необходимо взять адипиновую кислоту $HOOC(CH_2)_4COOH$ и гексаметилендиамин $H_2N(CH_2)_6NH_2$ для получения полиамида со средней молекулярной массой 10000 при глубине реакции 99,5% ?. Чем будут отличаться полимеры, полученные по двум вариантам, удовлетворяющим этому условию (различия касаются только двух звеньев макромолекулы) ?

21. Сколько бензойной кислоты нужно добавить в реакционную смесь, содержащую эквимольную смесь адипиновой кислоты $HOOC(CH_2)_4COOH$ и гексаметилендиамина $H_2N(CH_2)_6NH_2$, для получения 100 г полимера со средней молекулярной массой 5000 при глубине реакции 99% ?

22. Проведя поликонденсацию 16,6 г терeftалевой кислоты $C_6H_4(COOH)_2$ и 10,2 г *para*-фенилендиамина $C_6H_4(NH_2)_2$, экспериментатор (вероятнее всего – студент) проверил свои расчеты и обнаружил ошибку, в результате которой был полученный полимер имеет слишком низкую молекулярную массу. В чем заключается ошибка и как ее исправить?

23. Сравнить долю димера и тетрамера по числу молекул и по массе при глубине *линейной* поликонденсации, равной 0,8.

24. В каком случае и почему поликонденсацию необходимо завершать в вакууме при повышенной температуре?:

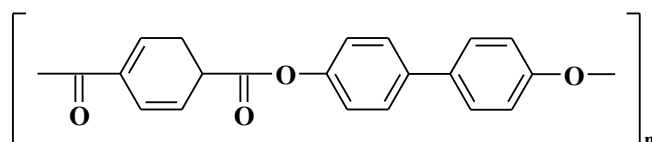
1) Дихлорангидрид терeftалевой кислоты и *para*-фенилендиамин;

2) Окислительная дегидрополиконденсация 2,6-диметилфенола;

3) Диметиловый эфир терeftалевой кислоты и этиленгликоль.

25. Для каких значений n наблюдается значительная вероятность циклизации и, следовательно, затруднения при проведении поликонденсации соединений $HO(CH_2)_nCOOH$? : 1) $n=2$; 2) $n=3$; 3) $n=4$; 4) $n=5$

26. Из каких мономеров и каким *практическим* способом можно

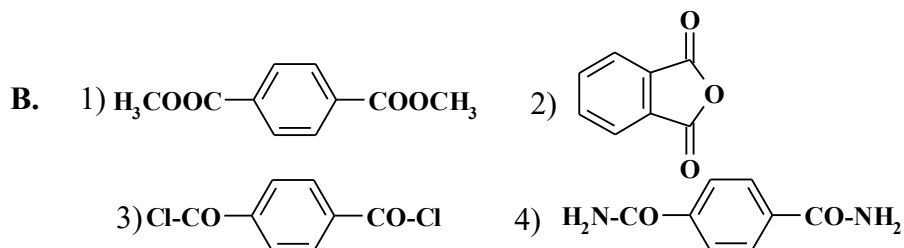


получить полимер приведенного ниже строения, имеющий *очень высокую* молекулярную массу?

27. Расположить мономеры в порядке *увеличения* способности к поликонденсации:

A. 1) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$; 2) $\text{Cl-CO}(\text{CH}_2)_6\text{-CO-Cl}$; 3) $\text{H}_2\text{N-CO}(\text{CH}_2)_6\text{-CO-NH}_2$;

B. 1) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$; 2) $\text{Cl-CO}(\text{CH}_2)_6\text{-OH}$; 3) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{-NH}_2$; 4)



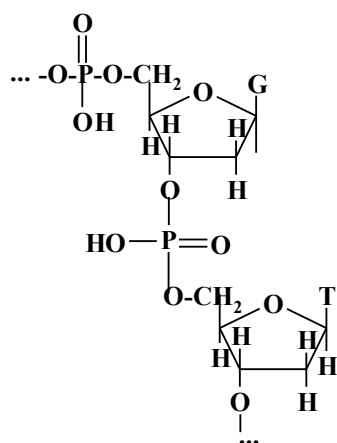
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

28. В каком случае поликонденсацию мономеров $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CO-OCH}_3$ *особенно* нецелесообразно проводить в растворе?: 1) $n=2$; 2) $n=4$; 3) $n=6$; 4) $n=8$.

29. Что произойдет, если к полиэфиру $[-\text{O-R}^1\text{-O-CO-R}^2\text{-CO-}]_n$ добавить диамин $\text{H}_2\text{N-R}^3\text{-NH}_2$ (в заметном количестве) и смесь нагреть до температуры, при которой обычно происходит равновесная поликонденсация? Как будет выглядеть структура продукта взаимодействия?

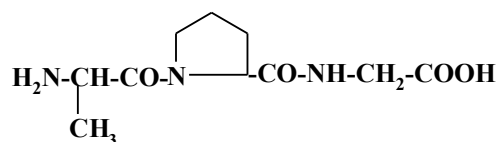
30. Как будут располагаться сложноэфирные и амидные связи в полимере, полученном при *равновесной* поликонденсации этиленгликоля и мономера формулы

$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO-NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$?: 1) чередоваться по схеме: одна эфирная - одна амидная; 2) чередоваться по схеме: две эфирные - две амидные; 3) располагаться случайным образом.



31. Из каких мономеров можно получить «на бумаге» полинуклеотид?

Из каких мономеров синтезируются полинуклеотиды *in vivo* (в клетке) (а также при полимеразной цепной реакции)?



32. Из каких мономеров получен трипептид строения:

33. Написать структуры двух любых (на выбор студента) полисахаридов, мономером для которых является:

А. D-глюкуроновая кислота.

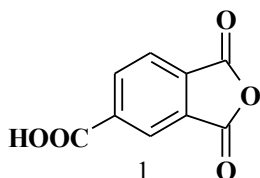
Б. N-ацетил-D-глюкозамин.

В. D-ксилоза.

Раздел 2

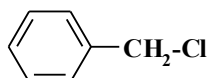
34. Написать реакции взаимодействия мономеров $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{COCH}_3$ и $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$, где $n = 2, 3, 4, 5$. В каких случаях поликонденсация затруднена?

35. Полиэфироимиды, используемые для получения лаков и эмалей, получают с использованием трех мономеров: тримеллитового ангидрида (1), *para*-фенилендамина и гликоля HO-R-OH.



Написать схему синтеза полиэфиримида.

36. Бензилгалогениды $\text{ArCH}_2\text{-Hal}$ ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$, чаще всего F ; Ar – в



простейшем случае - фенил), например:

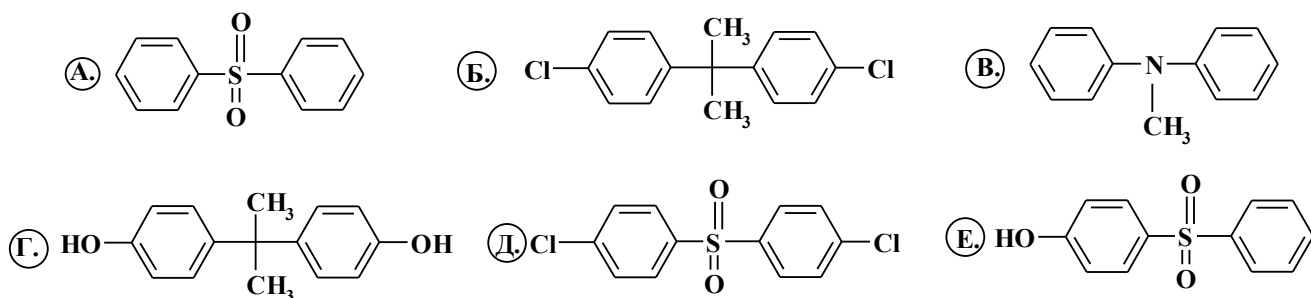
в присутствии катализаторов подвергаются гомополиконденсации с образованием *полибензолов*. Какого типа катализаторы здесь используются? Как идет поликонденсация?

37. Привести теоретически возможные примеры использования для получения высокомолекулярных соединений методом поликонденсации:

А. Реакций альдольно-кетоновой конденсации

Б. Реакций алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу.

38. Какие из приведенных ниже соединений являются хорошими мономерами в реакциях поликонденсации, а для каких использование в качестве мономеров проблематично?



39. Какую массу имеет фракция полимера с интервалом молекулярных масс 10000-15000 при поликонденсации) 0,1 моль адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ и 0,1 моль гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и глубине реакции 0,98 ? (можно ограничиться приведением полной схемы расчета).

40. Полимеры, имеющие строение: 1) $[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-]_n$; 2) $[-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-]_n$;

3) $[-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-]_n$, получены путем *неравновесной* поликонденсации. В каком случае и почему производство полимера требует особых мер предосторожности ?

41. Привести примеры реакций полиацилирования и полиалкилирования, при которых в качестве низкомолекулярного продукта выделяется KCl . К какому типу поликонденсации – равновесному или неравновесному – относятся эти реакции ?

42. Среди приведенных ниже мономеров выбрать *пары*, для которых должна достаточно легко протекать сополиконденсация:

- 1) $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$; 2) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; 3) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$; 4) $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$;
 5) $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{COCH}_3$; 6) $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$.

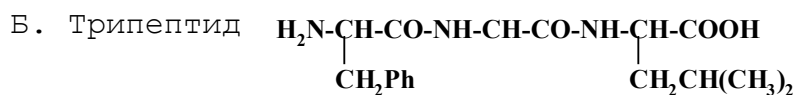
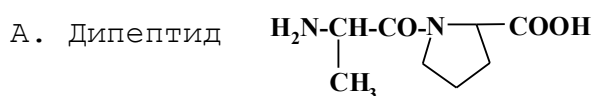
Для каких пар поликонденсация будет затруднена протеканием конкурирующих реакций?

43. Получить методом поликонденсации полимер формулы $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-]_n$ со средней молекулярной массой 12700, содержащий на одном из концов макромолекул группу C_6H_5 . Какое соединение и в каком количестве нужно прибавить к мономеру для выполнения этой задачи?

44. Каким *химическим* способом можно определить молекулярную массу линейного полиамида, полученного сополиконденсацией дикарбоновой кислоты и диамина ? Для каких (или какого) полимеров, полученных по приведенным ниже вариантам, точность этого метода будет более или менее удовлетворительна, а для каких (или какого) – явно недостаточна ?

- | | |
|----|---|
| 1) | Эквимольное соотношение мономеров, глубина реакции 99,8%; |
| 2) | Эквимольное соотношение мономеров, глубина реакции 95% |
| 3) | 5%-й избыток одного из мономеров, глубина реакции 99,8%; |
| 4) | 5%-й избыток одного из мономеров, глубина реакции 95% |

45. Синтезировать:

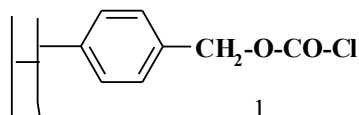


с использованием защитных и активирующих групп.

46. Какие из соединений формулы $Z\text{-NH-CH(R)-COOR}^1$ могут быть непосредственно использованы для образования пептидной связи в синтезе полипептидных цепей ?:

- 1) $R^1 = \text{CH}_2\text{CN}$; 2) $R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 3) $R^1 =$ *para*-метоксифенил; 4) $R^1 =$ *para*-нитрофенил.

47. Если представить себе, что при твердофазном синтезе пептидов в



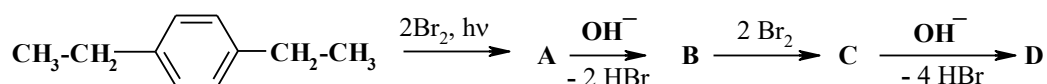
качестве полимерного носителя использовали полимер структуры 1:

то каким образом нужно было бы проводить синтез?

48. После проведения поликонденсации *эквимольных* количеств диметилтерефталата и этилендамина был получен полимер, на титрование навески которого массой 5 г пошло 5 мл 0,1 н р-ра HCl . Определить *массовую* долю молекул со средней степенью полимеризации 200 в данном полимере (на последней стадии расчетов самих вычислений не производить – привести только цифровые данные для расчета).

49. При поликонденсации двух мономеров, условно обозначенных как $a\text{-R}^1\text{-a}$ и $b\text{-R}^2\text{-b}$ при разных соотношениях мономеров (при прочих равных условиях) получают *высокомолекулярные* соединения с примерно одинаковой средней молекулярной массой. В каких условиях это возможно ? Предложите подходящие типы мономеров для проведения такой поликонденсации.

50. Для получения мономера была проведена следующая серия



превращений:

Полученный мономер подвергли окислению в присутствии комплекса Cu^+ - амин. Написать приведенную выше цепочку реакций и структуру полученного полимера.

51. Как получить полиэфируретан

$\sim\text{CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CO-[O-(CH}_2)_2\text{-O-CO-(CH}_2)_4\text{-CO-]}_n\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O}\sim$, где $n=10$ (в среднем) из *мономеров* ? (синтез включает вначале поликонденсацию с образованием *олигомера*, а затем ступенчатую полимеризацию)

52. В ходе процессов репликации и транскрипции происходит синтез полинуклеотидных цепей в направлении $5' \rightarrow 3'$; каждый акт поликонденсации включает взаимодействие концевой $3'$ -группы растущей полимерной цепи с мономером – $5'$ -нуклеозидтрифосфатом. Написать реакцию такого удлинения цепи на одно звено на примере $\sim\text{A} \rightarrow \sim\text{A-C}$.

53. При синтезе полинуклеотидов *in vitro* (вне организма) используют обычную стратегию синтеза полимеров с заданной первичной структурой: защищают все «лишние» группы мономеров, после чего вводят во взаимодействие две оставшиеся. Предложите синтез из мономеров дезоксирибодинуклеотида $5'\text{-G-T-}3'$ ($5'$ и $3'$ – концевые группы); группы гетероциклического основания можно не защищать (для простоты, хотя реально это приходится делать).

54. Как известно, сырьевой базой для органического синтеза, в том числе и для синтеза высокомолекулярных соединений, являются углеводороды простого строения, получаемые из нефти. Каким образом можно синтезировать:

А. Полиэтилентерефталат, исходя из *пара*-ксилола и этилена ?

Б. Тиокольный каучук, исходя из этилена и неорганических соединений ?

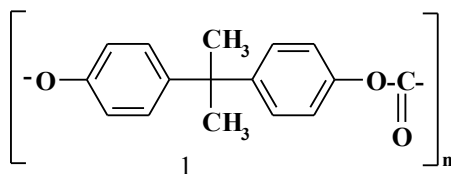
В. Термостойкий полимер – полиимид – из бензола и 1,2,4,5-тетраметилбензола (дурола).

Раздел 3

55. Как известно, сырьевой базой для органического синтеза, в том числе и для синтеза высокомолекулярных соединений, являются углеводороды простого строения, получаемые из нефти. Каким образом можно синтезировать:

А. Поли*пара*-фенилентерефталамид, исходя из бензола и *пара*-ксилола (в принципе можно даже из одного *пара*-ксилола; хотя это и нерентабельно, но вспомнить органику полезно);

Б. Поликарбонат структуры 1, исходя из бензола, пропина, а также неорганических соединений (в



частности, CO) ?

В. Полиамид, известный под маркой *найлон 6,6*:



из бутадиена-1,3

56. В спектре ПМР полимера содержатся только сигналы в области 7,2-7,5 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C этого полимера наряду с сигналами в области 128-130 м.д. имеется сигнал четвертичного атома углерода при 70 м.д. Предложить структуру, удовлетворяющую этим условиям и путь синтеза этого полимера (задача имеет не одно решение).

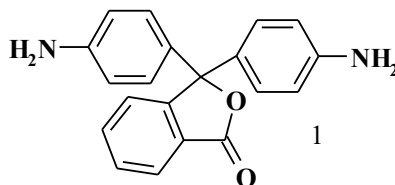
57. Для изготовления электроизоляционных пленок используют полимеры, называемые *полигидантоинами*. Для их получения применяют двухстадийный синтез:

1. Взаимодействие бис-глицидиловых эфиров $\text{ROOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{R}^1-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOR}$ с ди-

изоцианатами; 2) Циклизация полученного полимера с выделением спирта ROH .

Написать реакции синтеза полигидантоинов. Вполне ли корректно называть процессы получения этих полимеров поликонденсацией ?

58. Для получения одной из разновидностей термостойких полимеров –



так называемых «кардовых» полиимидов используют мономер формулы 1:

Из каких доступных соединений получен этот мономер? Какого типа второй мономер вводят с ним в реакцию поликонденсации для получения «кардового» *полиимид* ?

59. Неизвестный полимер содержит 82,4% углерода, 9,8% водорода, остальное – кислород. В спектре ЯМР ^1H – один *синглет* алифатических протонов при 0,9 м.д. и один *синглет* ароматических протонов при 7,0 м.д.; соотношение интенсивностей сигналов алифатических и ароматических протонов составляет 9:1. Какова структура полимера и как его получают?

60. Неизвестный полимер содержит 58,5% углерода, 7,3% водорода, 34,2% азота.

В его спектре ЯМР ^1H имеется только один сигнал – в виде *синглета* при 2,1 м.д.

Какую структуру имеет полимер и как можно его получить?

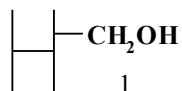
61. Неизвестный полимер, полученный сополиконденсацией двух мономеров, содержит 61,7% углерода, 5,9% водорода, 20,6% кремния. В его спектре ЯМР ^1H имеется мультиплетный сигнал сигнал ароматических протонов и *синглетный* сигнал алифатических протонов; соотношение сигналов ароматических и алифатических протонов 5:3. Предложите структуру полимера и путь его синтеза.

62. Неизвестный полимер, состоящий из углерода, водорода, кислорода и азота, содержит в ИК спектре (наряду с другими полосами) полосы поглощения при 1670 и 3300 см^{-1} . Его спектр ЯМР ^1H состоит только из двух дублетов с КССВ порядка 8 Гц: при 8,1 м.д., и при 7,3 м.д.; дублеты имеют одинаковую интенсивность. Установить строение этого полимера и получить его по реакциям равновесной и неравновесной поликонденсации.

63. Получите методом поликонденсации *блок-сополимер*, состоящий из блоков, содержащих в среднем по 40 полиамидных звеньев и блоков, содержащих в среднем по 20 полиэфирных звеньев. Свои соображениями подкрепите некоторыми количественными данными.

64. Предложите реакцию поликонденсации, приводящую к образованию полимера, в котором чередуются две сложноэфирные и две амидные связи.

65. Как известно, для твердофазного синтеза полипептидов (синтеза на полимерной основе) используется *хлорметилированный* сополимер стирола с



1,4-дивинилбензолом. Как можно было бы использовать в этих целях *гидроксиметилированный* этот же сополимер, схематично обозначенный «пиктограммой» 1?

Теоретически возможны два подхода: по одному растущую цепь прикрепляют с С-конца (как и при использовании хлорметилированного сополимера); по второму – с N-конца. Как осуществить эти варианты? (для осуществления второго сополимер 1 надо предварительно модифицировать действием производного угольной кислоты).

66. Имеется трипептид, спектр ЯМР ^1H которого содержит следующие сигналы (не учитывая сигналов группы NH_2 в N-концевом звене, групп NH пептидных связей и группы COOH в С-концевом звене): в N-концевом звене - дублет (3H) при 1,2 м.д., квартет (1H) при 4,5 м.д.; в среднем звене – синглет (2H) при 4,3 м.д.; в С-концевом звене – дублет (2H) при 2,8 м.д., триплет (1H) при 4,8 м.д., дублет (2H) при 7,0 м.д., дублет (2H) при 7,3 м.д., а также синглет (1H) при 5,0 м.д., исчезающий при добавлении CD_3OD (для

упрощения картины будем считать, что на протонах групп NH и NH₂ сигналы не расщепляются). Определить строение трипептида и предложить путь его синтеза.

67. В спектре ЯМР ¹H мономера состава C₆H₈O₄ имеются всего два сигнала: синглет (6H) при 3,9 м.д. и дублет (2H) при 5,9 м.д. В ИК спектре имеется полоса поглощения при 1720 см⁻¹ и не имеется поглощения в области выше 3000 см⁻¹. Каково строение этого мономера? С какими другими мономерами его можно ввести в реакцию сополиконденсации? (реально такие процессы проводятся в заметных объемах, в результате получают ценные полимерные продукты).

68. Предложите путь синтеза *окрашенного* полимера, исходя из *пара*-аминобензойной кислоты и этилена (вспомните, какие группы обуславливают окраску органических соединений).

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ				
Оценка виды оценочных средств	2 (неудовл.)	3 (удовлетворительно)	4 (хорошо)	5 (отлично)
Знания (опрос, тесты)	1. Незнание или непонимание большей или наиболее существенной части учебного материала. 2. Допущены существенные ошибки, которые не исправляются после уточняющих вопросов, материал изложен несвязно.	1. Учебный материал, в основном, изложен полно, но при этом допущены 1-2 существенные ошибки (например, неумение применять законы и теории к объяснению новых фактов). 2. Ответ неполный, хотя и соответствует требуемой глубине, построен несвязно	1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий. 2. Материал понят и изучен. 3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком. 4. Ответ самостоятельный. 5. Допущены 2-3 несущественные ошибки, исправленные по требованию учителя, наблюдалась «шероховатость» в изложении материала.	1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий. 2. Материал понят и изучен. 3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком. 4. Ответ самостоятельный.
Умения (практические задания)	1. Незнание или непонимание большей или наиболее существенно	1. Учебный материал, в основном, изложен полно, но при этом допущены 1-2 существенные	1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий. 2. Материал понят и изучен.	1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий. 2. Материал понят и изучен.

	<p>й части учебного материала.</p> <p>2. Допущены существенные ошибки, которые не исправляются после уточняющих вопросов, материал изложен несвязно.</p>	<p>ошибки (например, неумение применять законы и теории к объяснению новых фактов).</p> <p>2. Ответ неполный, хотя и соответствует требуемой глубине, построен несвязно</p>	<p>3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.</p> <p>4. Ответ самостоятельный.</p> <p>5. Допущены 2-3 несущественные ошибки, исправленные по требованию учителя, наблюдалась «шероховатость» в изложении материала.</p>	<p>3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.</p> <p>4. Ответ самостоятельный.</p>
<p>Навыки (владения, опыт деятельности)</p>	<p>1. Незнание или непонимание большей или наиболее существенной части учебного материала.</p> <p>2. Допущены существенные ошибки, которые не исправляются после уточняющих вопросов, материал изложен несвязно.</p>	<p>1. Учебный материал, в основном, изложен полно, но при этом допущены 1-2 существенные ошибки (например, неумение применять законы и теории к объяснению новых фактов).</p> <p>2. Ответ неполный, хотя и соответствует требуемой глубине, построен несвязно</p>	<p>1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий.</p> <p>2. Материал понят и изучен.</p> <p>3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.</p> <p>4. Ответ самостоятельный.</p> <p>5. Допущены 2-3 несущественные ошибки, исправленные по требованию учителя, наблюдалась «шероховатость» в изложении материала.</p>	<p>1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий.</p> <p>2. Материал понят и изучен.</p> <p>3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.</p> <p>4. Ответ самостоятельный.</p>