

Київський університет імені Тараса Шевченка

Нормативні курси спеціальних хімічних дисциплін

*Довідник для студентів і викладачів
хімічного факультету
кафедри хімії високомолекулярних сполук*

Київ
Видавничо-поліграфічний центр
“Київський університет”
2005

Нормативні курси спеціальних хімічних дисциплін. Довідник для студентів і викладачів хімічного факультету кафедри хімії високомолекулярних сполук / Упорядники М.С.Слободяник, С.А.Неділько та ін. – К. : ВПЦ “Київський університет”, 2005. –

Затверджено радою
хімічного факультету

Збірник включає програми ... нормативних курсів спеціальній хімічній хімічних дисциплін, що викладаються студентам кафедри хімії високомолекулярних сполук, хімічного факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка.

У квадратних дужках міститься матеріал, який можна розглядати як додатковий. У списках літератури наведено навчальні та наукові матеріали, наявні в бібліотеці Київського університету.

Вживана у цьому Збірнику наукова хімічна термінологія пройшла апробацію та затверджена на Національній комісії з хімічної термінології та номенклатури і Термінологій комісії з природничих наук Київського університету ім. Тараса Шевченка.

Зміст

3 курс

Методи очистки та ідентифікації мономерів і полімерів

Хроматографія мономерів і полімерів

Фотохімія органічних сполук, полімерів і світлочутливих композитів

Історія кафедри

4 курс

Додаткові розділи з фізичної хімії полімерів

Фізичні методи дослідження мономерів і полімерів

Основи матеріалознавства

Механізм полімеризаційних процесів

Біополімери і поліелектроліти

Комп'ютерне моделювання полімерів

5 курс (спеціалісти)

Методи синтезу та фізико-хімічні дослідження полімерів

Релаксаційні явища в полімерах

Деструкція і стабілізація в полімерах

Основи технології виробництва пластмас

5 курс (магістри)

Інструментальні методи дослідження полімерів та процесів полімеризації

Теоретичні проблеми технології пластмас

Макромолекулярні реакції

Вибрані глави полімерної хімії

Модифікація полімерів

Програма спецкурсу
“Методи очистки та ідентифікації мономерів і полімерів”

для студентів III курсу
(72 години)

В СТУП

Мета спецкурсу: ознайомлення студентів з принципами і прийомами ідентифікації полімерів; показ якісних відмінностей схем ідентифікації низькомолекулярних речовин, з одного боку, і полімерів (олігомерів) - з іншого, а також різниці в ідентифікації синтетичних та природних полімерів, гомо- та кополімерів; визначення основних схем ідентифікації гомо- і кополімерів. Показ основних прийомів очистки мономерів і синтетичних полімерів, отриманих тим чи іншим способом; висвітлення екологічних аспектів очистки полімерів.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ГОМОПОЛІМЕРІВ ЗА НАЙПРОСТІШОЮ ДОСТАТНЬО ПОВНОЮ СХЕМОЮ:

Характеристики, які констатують приналежність речовини до високомолекулярних сполук;

Аналітична хімія полімерів. Завдання якісного і кількісного аналізу щодо гомополімерів (стадії: попередніх досліджень, вивчення елементного складу, хімічних досліджень);

Ідентифікація будови основного ланцюга макромолекули (хімічні методи встановлення будови головного ланцюга, методи розщеплення основного ланцюга, фізичні методи ідентифікації);

Встановлення приналежності полімерів до типу лінійних, розгалужених чи трьохмірних (визначення нелінійності ланцюга, ступеня розгалуженості, аналіз трьохмірних сіток);

Встановлення ізомерії основного ланцюга (ідентифікація повністю стереорегулярних полімерів, ідентифікація за мікротактичністю).

ІДЕНТИФІКАЦІЯ КОПОЛІМЕРІВ.

Труднощі, які виникають при ідентифікації кополімерів за основною схемою; основні експериментальні труднощі знаходження хімічної формули макромолекули, побудованої з двох або більшої кількості співмономерів. Фізичні методи, як пріоритетні методи при ідентифікації кополімерів. Роль внутрішньомолекулярних перетворень при ідентифікації кополімерів. Неможливість однозначної ідентифікації прищеплених кополімерів.

ОЧИСТКА МОНОМЕРІВ. ОЧИСТКА СИНТЕТИЧНИХ

ПОЛІМЕРІВ, які отримано методами поліконденсації, полімеризації в масі, емульсії, суспензії, розчині.

ФРАКЦІОНУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ з метою розділення і очистки

(методи дробного осаджування і розчинення; хроматографічне розділення на колонках; гель-проникна хроматографія).

ОЧИСТКА ПОЛІМЕРІВ МАЛОЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ

(синтезованих у вигляді в'язких рідин).

ОСНОВНІ ВІДМІННОСТІ в схемі і прийомах розділення, очистки (та ідентифікації) олігомерів та високомолекулярних сполук, синтетичних та природних полімерів, синтетичних гомо- та кополімерів, синтетичних полімерів з широким (та вузьким) ММР.

ПЛАНУВАННЯ ПОВНОЇ СХЕМИ виділення, очистки та ідентифікації полімерів.

Список літератури

1. Энциклопедия полимеров, т.1,3- М.: Советская энциклопедия, 1972/1977
2. Клайн Г. Аналитическая химия полимеров, т.2.-М.:Мир,1965; т.3, М.:Мир,1966
3. Калинина Л. Качественный анализ полимеров, М.:Химия,1979
4. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров.- М: Химия. 1989
5. Говарикер В.Р. Полимеры.- М.Наука Д 990
6. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів, ред. Словіковська І.- Варшава: Варшавська політехніка,1999

Упорядник - к.х.н., доц. Базиліук Тетяна Миколаївна

Програма спецкурсу “Хроматографія мономерів і полімерів”

для студентів III курсу
(36 годин)

1. Вимоги до чистоти реагентів та вплив домішок різної природи в процесах радикальної, аніонної та катіонної полімеризації. Інгібітори, регулятори, сповільнювачі, інші передатчики ланцюга. Залежність від них M_n та M_w . Можливості сучасного хроматографічного аналізу у визначенні чистоти речовини. Його застосування у полімерній хімії.

2. Відкриття хроматографії М.С.Цветом. Історичний шлях розвитку хроматографії. Сучасне загальне визначення хроматографії як фізико-хімічного процесу. Класифікація хроматографічних методів аналізу. Рідинна колоночна адсорбційна хроматографія (РАХ). Проявочний, фронтальний та витискувальний способи проведення РАХ. Диференційні та інтегральні хроматограми. Нерухомі фази у РАХ: графітізовані сажи, сілікагель, оксид алюмінію. Природа адсорбційних взаємодій. Ізотерми адсорбції та форми піків та плям. Лінійна місткість сорбентів. Теорія розмивання хроматографічних зон Мартіна. Число теоретичних тарілок (ЧТТ) та висота ефективною теоретичною тарілки (ВЕТТ). Рівняння Ван-Десмтера. Схема рідинного хроматографа. Детектори РАХ.

3. Створення методу тонкошарової хроматографії (ТШХ) українським вченим М.А.Ізмайловим. Сорбенти у ТШХ. Пластинки з закріпленим та незакріпленим шаром. Якісний та кількісний аналіз у ТШХ. Визначення R_f , ЧТТ та ВЕТТ. Двовірна ТШХ. Способи візуалізації плям.

у ТШХ. Ізотерми адсорбції та форми плям. Препаративна ТШХ. Приклади застосування ТШХ у полімерній хімії. Паперова хроматографія – розподільчий варіант ТШХ. Принцип дії. Варіанти проведення. Папір для нерухомої фази. Способи гідрофобізації паперу. Визначення R_f .

4. Газова хроматографія (ГХ). Адсорбційна та розподільча (газо-рідинна) ГХ. Схема газового хроматографа. Вимоги до газів-носіїв. Балони з газами, їх маркіровка

та правила експлуатації. Редуктори для газів різної природи. Схема газового хроматографа. Детектори по теплопровідності (катарометри) та полум'яно-іонізаційні. Принцип дії. Колонки для ГХ. Капілярна ГХ. Тверді носії нерухомих фаз для розподільчої (рідинної) ГХ. Полярні та неполярні рідки нерухоми фазу у ГХ. Карбовакси (поліетиленгліколи) та апіезони. Способи їх нанесення на носії. Способи набивання колонок для ГХ. Визначення оптимальної швидкості газу-носія за рівнянням Ван-Деемтера. Обернена газова хроматографія (ОГХ). Застосування ОГХ для визначення фазових та релаксаційних переходів у полімерів.

5. Ситова хроматографія. Гель-хроматографія (ГеХ) та її застосування. Фізико-хімічні основи методу. Методика проведення ГеХ. ГеХ на гідрофільних гелях. Сефадекси, методи їх одержання та маркировка. ГеХ на ліофільних гелях. Методи одержання стирогелів. Застосування ГеХ для фракціювання полімерів та визначення їх ММР.

6. Йонообмінна хроматографія (ЙХ). Фізико-хімічні основи методу. Застосування. Йонообмінні смоли. Аніоніти та катіоніти, способи їх синтезу. Методика проведення ЙХ. Пліамфоліти. Інтер- та інтрамолекулярні полікомплекси.

Список літератури

7. Б.В. Айвазов “Введение в хроматографию»: Учебное пособие для хим. спец. вузов: - М.: «Высш. шк.», 1983.-240 с.
8. Г. Мак-Нейер, Э. Бонелли «Введение в газовую хроматографию» пер. с англ. И.А. Ревельского, под ред. А.А. Жуховицкого, М.: «Мир», 1970.
9. М.С. Клещева, Ю.М. Завьялов, И.Т. Коржова «Газохроматографический анализ в производстве полимеризационных пластмасс».-Л.: «Химия», 1978.-224 с.
10. Б.Г. Беленький, Л.З. Виленчик «Хроматография полимеров».-М.: «Химия», 1978.-344 с.

Упорядник - к.х.н., доц., Вретік ЛюдмилаОлександрівна

Програма спецкурсу

“Фотохімія органічних сполук, полімерів і світлочутливих композитів”

для студентів III курсу
(68 години)

1. **Основні принципи фотохімії.** Світло і матерія. Природа, властивості та енергія світла. Поглинання та збудження молекул. Закон Ламберта-Бера. Випромінення. Загальні риси фотохімічних та фотофізичних процесів. Проходження темнових та фотохімічних реакцій. Закони фотохімії.
2. **Фізичні властивості збуджених молекул (часток).** Збуджений стан. Зміна геометрії, вплив оточення. Ексимери та ексиплекси. Процеси випромінювання. Діаграма Яблонського. Правило Каші. Флуоресценція. Стоксів зсув. Фосфоресценція. „Затримана” флуоресценція. Квантовохімічні розрахунки геометрії молекул в основному та збудженому станах.

3. Перенесення та міграція енергії збудження в органічних молекулах. Механізми перенесення енергії. Види перенесення енергії в полімерах. Міграція синглетної та триплетної енергії. Міжмолекулярне та внутрішньомолекулярне перенесення енергії в органічних сполуках та полімерах. Фотоіндуковане перенесення електрону в органічних молекулах. Перенесення заряду в збудженому стані.
4. **Хімічні властивості збуджених молекул (часток).** Темнові реакції та реакції індуковані світлом. Фотохімія органічних молекул. Реакції за участю однієї частки: фотодисоціація, фотоциклізація, фотоперегрупування (ізомеризація), кислотно-основні реакції. Реакції за участю двох молекул: циклоприєднання, фотозаміщення, фотоокислення та відновлення.
5. Полімеризація під дією світла. Фотополімеризація та фотоініційована полімеризація. Фотоініціатори, фотополімери. Фотодеструкція та фотостабілізація полімерів.
6. **Прикладна фотохімія.** Технічні застосування фотополімеризаційних процесів: Фотоотвердження. Друкарські форми на основі фотополімеризаційних композицій. Технологія друкованих плат в електроніці. Негативні фоторезисти. Оптичні диски та „CD-ROM” технології.
7. Галогенідсрібна чорно-біла та кольорова фотографія. Фотоматеріали та оптична сенсibiliзація. Роботи А.І. Кіпріанова та його послідовників. Фотографічні матеріали на основі фотолізу азотвмісних органічних сполук. Діазотипія. Везикулярна фотографія. Позитивні фоторезисти на основі нафтохинондіазидів. Досягнення наших вчених в цій галузі. Фотохромія та її застосування для запису інформації.
8. Фотоефект та пов'язані з ним репрографічні процеси. Ксерографія та інші напрямки розвитку електрофотографії. Деформаційні процеси. Фототермопластичний запис. Місце Київського Університету імені Тараса Шевченка у розвитку безсрібних фотографічних процесів.

Список літератури

1. Уэйн Р. «Основы и применение фотохимии», М., «Мир», 1991, 304с.
2. «Основы технологии светочувствительных фотоматериалов», под редакцией В.И. Шеберстова. Изд. «Химия», М., 1977.
3. Гиллет Дж. «Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах», «Мир», 1988, 435 с.
4. «Светочувствительные полимерные материалы», под редакцией А.В. Ельцова, Л., «Химия», 1985, 296 с.
5. Шашлов Б.А., Шеберстов В.И. «Теория фотографических процессов», М., «Мир книги», 1993, 312с.
6. Б.Ренби, Я.Рабек, Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, М. «Мир», 1978.
7. Jan F.Rabek, Photodegradation of Polymers, Springer, 1996.
8. P. Suppan. Chemia i Swiatlo.-Warszawa: Wydawnictwo naukowe PWN, 1997 – 329s.

Упорядник - д.х.н., проф. Колендо ОлексійЮрійович

Програма спецкурсу “Історія кафедри”

для студентів III курсу
(34 годин)

1. Заснування Університету Св.Володимира. Початковий етап викладання хімії.
2. Органічна хімія в Університеті Св.Володимира. Заснування кафедри органічної хімії.
3. Проф. С.М.Реформатський та його учні – В.П.Яворський, І.К.Мацуревич, А.І.Кіпріанов. Вивчення каучуків та світлочутливих речовин.
4. Галогенідосрібний фотографічний процес, його розвиток в університеті.
5. Кольорові галогенідосрібні фотоматеріали, внесок вчених університету в їх розвиток (роботи А.І. Кіпріанова та його учнів).
6. Праці В.Я.Починка та його учнів в галузі фоточутливих сполук. Заснування кафедри хімії мономерів і полімерів.
7. Колоїдо-хімічний напрямок в Київському університеті, його розвиток в бік досліджень полімерних та полімеровмісних систем. Створення кафедри фізико-хімії полімерів і колоїдів.
8. Дослідження в галузі біополімерів на обох кафедрах.
9. Створення об'єднаної кафедри хімії високомолекулярних сполук. Напрямки її діяльності. Полімери спеціального призначення. Безсрібні фотографічні матеріали в Київському університеті.
10. Роботи працівників кафедри в галузі фотолізу органічних сполук та фотоматеріали за його участю.
11. Електроночутливі матеріали . Термопластичний запис. Здобуток вчених кафедри .
12. Органічні фотонапівпровідники, їх використання в електрографії та фототермопластичному запису, голографічних процесах. Розробки університетських вчених.
13. Фотополімеризаційні процеси, їх використання в поліграфічних матеріалах, фоторезистах, голографії. Здобутки кафедри. Державна премія України по цим напрямкам.
14. Поліелектроліти та їх застосування. Іоніти, флокулянти. Поліелектролітні комплекси. Пріоритетні розробки на кафедрі.
15. Рідкокристалічний стан в мономерах і полімерах. Технічні застосування та перспективи напрямку.
16. Електропровідність в полімерах, інші електричні властивості. Полімерні тверді електроліти для хімічних джерел струму. Роботи вчених кафедри.
17. Дослідження процесів переносу енергії в полімерних матеріалах . Перспективи використання таких матеріалів.

Список літератури

1. В.В.Скопенко, Т.В.Табенська та інш. “Вчені-хіміки Київськ.ун-ту”, Вид.”Прайм”, 2001 р.
2. “Хіміки Київськ. ун-ту”. Довідник/Слободяник М.С. та інш. Київ, 2003.- 140 стор.

3. “Київський університет. Сторінки історії та сьогодення”, Вид.КНУ, 1994 р.
4. “Основы технологии светочувствительных фотоматериалов” / В.Шеберстов. М.”Химия”, 1977
5. “Наукові записки Київ.нац.ун-ту ім.Т.Шевченка”, Том XIV, 2004 р.
6. “Успехи химии”, Том 73, №8, 2004 г.

Упорядник - д.х.н., проф. Сиромятников Володимир Георгійович

Програма спецкурсу “Додаткові розділи з фізичної хімії полімерів”

для студентів IV курсу
54 години

При вивченні спецкурсу „Додаткові розділи фізичної хімії ВМС” студенти одержують знання в області полімерного матеріалознавства, термодинаміки та кінетики фазових перетворень полімерів та багатокомпонентних систем на їх основі, вивчають процеси структурних перетворень полімерів та їх композицій, модельні уявлення про аморфні та кристалічні полімери.

Мета спецкурсу – дати студентам, які спеціалізуються з хімії високомолекулярних сполук, знання щодо фізико-хімічних основ створення полімерних матеріалів, загального уявлення про морфологію матеріалів та їх фізичної структури, про особливості фазового та агрегатного стану полімерів, уявлення про реальну надмолекулярну структуру полімерних тіл, яка визначає їх властивості, різних рівнях надмолекулярної впорядкованості, типах надмолекулярних утворень, умови їх виникнення в процесі фазового перетворення при зміні зовнішнього впливу, зокрема накладання силового поля та зменшенні температури. Розкрити фізичну суть процесів перебудови структури в складних полімерних системах, визначити роль наповнювачів, пластифікаторів та інших речовин спеціального призначення в процесах перебудови полімерів при зміні фізичного або фазового стану, дати математичне відображення термодинаміки та кінетики цих процесів.

Студенти знайомляться з існуючими уявленнями про механізм зародкоутворення і росту полікристалічних надмолекулярних утворень полімеру, стабільністю структури полімерних тіл, процесами рекристалізації, явищем орієнтації в полімері при деформації, та руйнуванням надмолекулярної структури при підвищенні температури.

Висвітлюються методи регулювання структури полімерів з метою зміни експлуатаційних властивостей полімерних матеріалів.

Загальні уявлення про полімерні матеріали

1. **Загальна характеристика полімерних матеріалів.** Галузі застосування. Полімери та інші речовини, які використовуються для їх одержання. Наповнювачі, пластифікатори.
2. **Фізико-хімічні основи створення полімерних матеріалів.** Одержання полімерних матеріалів з розтопів, порошкових композицій, розчинів, колоїдних систем. Механізми утворення матеріалів. Термодинаміка процесів формування.

- Роль кінетичних факторів. Вплив характеристик полімерної системи і умови переробки на властивості матеріалів.
- 3. Структури і властивості полімерних матеріалів.** Загальні уявлення про морфологію матеріалів. Фізична структура. Взаємозв'язок між структурою, фізико-механічними та фізико-хімічними властивостями полімерних матеріалів. Зв'язок структури полімерних матеріалів з релаксаційними, електричними, теплофізичними властивостями і температурами переходів. Технологічні методи одержання полімерних матеріалів та композиційних полімерних матеріалів з визначеною структурою та властивостями.
 - 4. Поняття про фазовий та агрегатний стани полімерів.** Типи впорядкованого стану. Молекулярні та структурні моделі аморфних полімерів. Типи надмолекулярних структур аморфних полімерів у різних фізичних станах.
 - 5. Кристалічний стан полімерів.** Особливості кристалічного стану полімерів. Надмолекулярні структури. Термодинамічна і кінетична теорія складення. Великий період. Монокристали, едріти, оксиліти. Фібрилярні структури. Будова і типи сферолітів, умови їх виникнення і розвитку. Природа і характер зв'язку між елементами надмолекулярних структур. Кристали із складеними і видовженими ланцюгами, умови їх появи.
 - 6. Способи модифікації структури і властивостей полімерів.** Фактори, що впливають на надмолекулярне структуроутворення і властивості полімерів. Вплив температури і тиску. Вплив механічних дій, умови кристалізації, способів формування і переробки. Роль опромінення і зшиваючі агентів, розчинних і нерозчинних добавок. Хімічна і структурно-хімічна модифікація полімерів.
 - 7. Процеси топлення і кристалізації полімерів.** Топлення гомополімерів і його зміна від топлення низькомолекулярних речовин. Феноменологічні теорії топлення – механічні, коливальні теорії. Теорії топлення, що виходять із безпорядку. Вплив гнучкості макромолекул і міжмолекулярної взаємодії на $T_{\text{топ}}$. Рівноважна $T_{\text{топ}}$ і методи її визначення. Передтоплення в кристалах низькомолекулярних речовин і полімерів. Теорії передтоплення. Кінетичні процеси при переході рідина-тверде тіло. Кристалізація. Особливості кристалізації полімерів. Кінетика і термодинаміка фазового перетворення. Гомогенне та гетерогенне зародкоутворення. Перерозподіл розчинних і нерозчинних домішок при твердінні. Ріст кристалічних структур, механізм росту. Валова кінетика кристалізації. Рівняння Колмогорова-Аврамі. Вплив умов кристалізації на температуру топлення полімеру.
 - 8. Структурні перетворення закристалізованих полімерів.** Полікристалічний стан полімерних тіл. Термодинаміка границь зерен. Перетворення в твердому стані. Рекристалізація і її рушійні сили. Ріст зерен. Кінетика рекристалізації та її зв'язок з гнучкістю макромолекул. Відпалювання. Загальна характеристика відпалювання.
 - 9. Орієнтаційні явища в кристалізуючи полімерів.** Сучасні уявлення про механізм деформації та орієнтаційних процесах. Структурні перетворення при розтязі та усадці кристалічних полімерів. Вплив домішок на орієнтаційні явища при деформації полімерів. Роль домішок у високоорієнтованих полімерних системах. Одноосна і двоосна орієнтація. Анізотропія властивостей.

Список літератури

1. Каргин В.А., Слонимський Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. -М.: Химия, 1967.-331стр.
2. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы.-М.: Химия, 1968.-552стр.
3. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров.-М.: Химия, 1966.-333стр.
4. Гуль В.Е., Кулезнёв В.Н. Структура и механические свойства полимеров.- М.: Высшая школа., 1972.-313стр.
5. Соломко В.П. Модификация структуры и свойств кристаллизующихся полимеров // Химия и технология высокомолекулярных соединений.-Л.: 1975.-Т.7.-С. 115-166.
6. Нижник В.В., Соломко В.П. Пластифицированные кристаллизующиеся термопласты//Химия и технология высокомолекулярных соединений.- М.: 1977.-Т.2.-С.211-256.
7. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура.- М.: Мир. 1969.-413стр.
8. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель.-М.: Химия,1981.- 272с.
9. Козлов П.В., Панков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров.-М.: Химия,1982.-224с.
10. Аскадский А.А. Деформация полимеров.-М.: Химия,1973.-356с.
11. Вундерлах Б. Физика макромолекул.-М.: Мир, 1979.-Т.2.-574с.
12. Марихин В.А., Мясников Л.П. Надмолекулярная структура полимеров .-Л.: Химия,1977.-240с.
13. Каргин В.А. Структура и механические свойства полимеров. Избранные труды. М.: Наука,1979.-450с.
14. Липатов Ю.С. Физическая наполненных полимеров. М.: Химия,1977.-304с.
15. Многокомпонентные полимерные системы. Под ред. Р.Ф. Голда, Химия,1974.-328с.
16. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.:Химия, 1974.-391с.
17. Нильсон Л.Н. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.:Химия, 1978.-310с.
18. Брацихин Е.А. Технология пластических масс. Госиздат.-Л.: 1963.-400с.
19. Промышленные полимерные композиционные материалы. Под ред. М. Ридарсона, М.: Химия, 1980.-472с.

Упорядник - д.х.н., проф. Нижник Валерій Васильович

Програма спецкурсу
“Фізичні методи дослідження мономерів і полімерів”

для студентів IV курсу
 (90 годин)

1. Сучасні фізичні методи дослідження та їх застосування в хімії ВМС.
2. Основні характеристики електромагнітного випромінювання. Частота, період, довжина хвилі випромінювання, одиниці вимірювання дожин хвиль та співвідношення між ними. Хвильове число, енергія електромагнітного

випромінювання. Взаємодія електромагнітного випромінювання з речовиною. Основний та додатковий кольори. Типи спектрів. Спектри поглинання, відбиття, пропускання. Причини появи смуг у спектрах речовин. Класифікація методів спектрального аналізу.

3. Спектроскопія в видимій та ультрафіолетовій частині спектру. Експериментальні методи. Принципова схема спектрофотометру. Умови зйомки спектрів. Особливості виготовлення зразків високомолекулярних сполук. Вимоги до розчинників, Головні характеристики спектрів поглинання у видимій області та ультрафіолеті.

4. Методи зображення спектрів та термінологія, якою користуються при їх описанні. Інтегральна та пікова інтенсивність, центр смуг поглинання та практичні прийоми їх знаходження.

5. Кількісний аналіз за допомогою спектрів поглинання. Закони поглинання світла. Перевірка закону Бугера-Ламберта-Бера, випадки відхилення від закону. Приклади аналізу мономерів, полімерів та допоміжних речовин.

6. Класифікація електронних переходів та смуг в УФ-спектрах. Правила добору смуг.

7. Поглинання простих молекул. Спектри поглинання алканів, циклоalkanів. Особливості поглинання галогенпохідних алканів, спиртів, амінів, простих ефірів. Поглинання полімерів, що містять насичені С-С зв'язки, гетероатом. Поліетилен, поліпропілен, хлор та фторвмісні полімери з насиченими зв'язками.

8. Поглинання сполук з кратними С=С зв'язками. Етилен, пропілен, вінілхлорид та інші вінілові мономери.

9. Поглинання сполук, що містять гетероатоми та кратні зв'язки. Альдегіди, кетони, карбонові кислоти та їх похідні. К- та Я-смуги. Вплив полярності розчинника та природи замісників на положення смуг в УФ-спектрах.

10. Поглинання сполук із спряженими С=С зв'язками. Поглинання мономерів та полімерів з спряженими системами зв'язків. Дивініл, ізопрен. Каучук, гутаперча, полімери акрилової та метакрилової кислот та їх похідних. Полієні.

11. Поглинання сполук із спряженими С=О зв'язками. Поглинання світла ароматичними карбонільними сполуками. Вплив довжини ланцюга спряження, природи замісників та просторової будови молекули на вигляд спектрів поглинання. Правила Вудварда.

12. Поглинання ароматичних сполук. Смуги бензольного поглинання, їх походження, форма, положення у спектрах. Моно-та дизаміщені арени. Вплив електронної природи замісників на положення та інтенсивність смуг бензольного поглинання.

13. Поліядерні ароматичні системи. Поглинання мономерів і полімерів, що містять ароматичні системи. Стирол, фенілметакрилат. Вплив особливостей просторової будови молекул на положення смуг бензольного поглинання.

14. Основні напрямки застосування УФ-спектроскопії для ідентифікації, встановлення будови мономерів, полімерів та допоміжних речовин.

15. ІЧ-спектроскопія. Загальна характеристика ІЧ-спектрів органічних сполук. Особливості ІЧ-спектрів ВМС у порівнянні з спектрами простих молекул. Принципова схема спектрофотометра. Основні оптичні характеристики приладу.

16. Вибір аналітичної смуги та вимірювання інтенсивності смуг. Виготовлення зразків та визначення товщини поглинаючого шару. Джерела похибок в молекулярному спектроскопічному аналізі.

17. Метод порушеного повного внутрішнього відбиття. Основи методу. Спектроскопія Фур'є. Переваги методу, межі його застосування.

18. Походження смуг в ІЧ-спектрах. Обертальні та коливні спектри. Нормальні коливання. Контури та інтенсивності смуг. Обертони та основні частоти. Правила добору в ІЧ-спектроскопії. Характеристичні частоти, їх використання та обмеження. Внутрішньомолекулярні фактори, що впливають на характеристичні частоти. Зміна мас, геометрії молекул, коливальна взаємодія, порядок зв'язку, електронні ефекти, вплив асоціації. Фізичний стан, природа розчинника, концентрація поглинаючої сполуки, температура.
19. Вивчення природи водневого зв'язку методом ІЧ-спектроскопії.
20. Інтерпретація ІЧ-спектрів. Ідентифікація невідомих речовин, аналіз сумішей. Використання кореляційних таблиць та діаграм. Основні принципи та порядок ідентифікації невідомої сполуки.
21. Визначення молекулярної неоднорідності полімерів, ступеня розгалуженості. Визначення середньочислової молекулярної маси аналізом кінцевих груп.
22. Аналіз кополімерів. Визначення складу кополімерів. Структурні дослідження полімерів. Визначення ступеня кристалічності. Визначення конфігурації, упаковки та розгалуженості полімерних ланцюгів і окремих ланок.
23. Аналіз модифікуючих додатків у полімерних матеріалах. Визначення якості сировини та встановлення чистоти полімерів.
24. Вивчення хімічних реакцій у полімерах методом ІЧ-спектроскопії. Полімеризація та кополімеризація, поліконденсація, полімераналогічні перетворення. Деструкція та структурування.
25. ЯМР-спектроскопія. Атомне ядро, ядерний магнітний резонанс. Ефект оточення. Електронне екранування, хімічний зсув, Вплив інших магнітних ядер, спін-спінова взаємодія. Шкали ЯМР. Еталони і розчинники. Швидкість процесів. Вивчення обмінних процесів. Інтенсивність сигналів.
26. Застосування ЯМР-спектроскопії для встановлення структури мономерів і полімерів. Вивчення обмінних процесів. Магнітна анізотропія хімічних зв'язків. Екранування та дезекранування. Правила адитивності. Дослідження структури та конфігурації макроланцюгів методом ПМР-спектроскопії.
26. Інші сучасні фізичні методи дослідження мономерів і полімерів. Принципи і межі застосування методу диференційно-скануючої калориметрії та фотокалориметрії. Хроматографічні методи аналізу. Газорідинна хроматографія, гель-проникаюча хроматографія, газова хроматографія. Масс-спектрометрія.

Список літератури

1. Дж.Бранд, Г.Зглінтон, Применение спектроскопии в органической химии, М. «Мир», 1967.
2. К.Дж.Ивин, Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами, М. «Химия», 1980.
3. Н. Сшггег, Н. ОгетіісЬ, Ш. 8ресігозсору, Шеу-УСН, 1998.
4. М.Ю. Корнилов, Г.П.Кутров, Ядерный магнитный резонанс в химии, К. «Вища школа», 1985.
5. Л.А.Козицина, Н.Б.Куплицкая, «Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в

- органической химии, М., 1979.
6. Л.И.Тарутина, Ф.О. Позднякова, Спектральный анализ полимеров, Л., 1986.
 7. Булатов М.И., Калинин И.П., Практическое руководство по фото метрическим методам анализа, Л., 1986.
 8. Л.Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, М. 1963'.
 9. В.А.Миронов, С.А.Янковский, Спектроскопия в органической химии. Сборник задач. М. «Химия», 1985.
 10. А.А.Качан, В.А.Шрубович, Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров, К. «Наукова думка», 1973.
 11. Л.С. Калинина, М.А.Моторина, Н.И.Никитина, Н.А.Хачапуридзе, Анализ конденсационных полимеров. М. «Химия», 1984.
 12. З.А.Роговина, В.П.Зубова, Новое в методах исследования полимеров, М. «Мир», 1968.
 13. П.Пейнтер, М.Коулмен, Дж.Кениг, Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М. «Мир», 1986.
 14. Дж.Кениг, Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров. М. «Мир», 1982.

Упорядник - к.х.н., доц. Вретік Людмила Олександрівна

Програма спецкурсу “Основи матеріалознавства”

для студентів IV курсу
(72 години)

ВСТУП
МЕТА СПЕЦКУРСУ: 1) Висвітлення предмету полімерного матеріалознавства і можливості матеріалознавства, як науки, в питаннях діагностики полімерів (Встановлення взаємозв'язку між будовою, структурою, властивостями) і прогнозування, цілеспрямованого регулювання структури і властивостей полімерів, поведінки полімерних композитів при різних умовах експлуатації, а також зберігання на протязі тривалого часу. Пояснення базових теоретичних основ полімерного матеріалознавства.

АМОРФНІ ПОЛІМЕРИ: сучасні уявлення про структуру аморфних полімерів; особливості формування надмолекулярної структури аморфних полімерів (кластерна та доменна моделі структури); експериментальна оцінка надмолекулярної структури аморфних полімерів.

ПОЛІМЕРИ, ЩО КРИСТАЛІЗУЮТЬСЯ (надмолекулярна структура, експериментальні методи її дослідження).

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ (шляхи утворення, наповнені полімери, як дисперсні структури, поняття про активне і неактивне наповнення, кількісна оцінка активності наповнювача). Принципи утворення нових полімерних композиційних матеріалів

шляхом змішування полімерів і олігомерів (уявлення про мікрогетерогенну структуру одно- та багатокомпонентних полімерних систем, основи термодинамики утворення частинок нової фази, базові уявлення про нуклеаційний і спінодальний механізми утворення дочірньої фази в матриці основного полімеру, морфологія полімер-полімерних систем, утворених за цими механізмами. Принципи утворення нових полімерних композиційних матеріалів шляхом синтезу взаємопроникних полімерних сіток.

ОРІЄНТОВАНИЙ СТАН ПОЛІМЕРІВ: механізми і способи орієнтації полімерів, будова орієнтованих полімерів (кількісна оцінка ступеня орієнтації). **РІДКОКРИСТАЛІЧНИЙ СТАН ПОЛІМЕРІВ. ОРІЄНТОВАНИЙ СТАН РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ** (структура, властивості механізми утворення).

АДСОРБЦІЯ ПОЛІМЕРІВ (з розбавлених, з концентрованих розчинів, з розтопу; порівняльна характеристика якісних і кількісних змін, які мають місце при різних механізмах адсорбції).

КОГЕЗІЯ (сили, що зумовлюють когезійну взаємодію, міра цієї взаємодії, поверхневий і міжфазний натяг в полімерних дисперсних системах).

АДГЕЗІЯ. АДГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ. Сучасні концепції адгезії. Молекулярна і термодинамічна теорії адгезії. Колоїдно-хімічна концепція підвищення адгезійної міцності. Можливості лінійних, сітчастих полімерів, взаємопроникних і напіввзаємопроникних полімерних сіток як адгезивів.

ПЕРСПЕКТИВИ розвитку полімерних композиційних матеріалів в ХХІ столітті.

ПЕРСПЕКТИВИ полімерного матеріалознавства.

Список літератури

1. Пинчук Л.С., Струк В.Л., Белый В.Л. Материаловедение и конструкционные материалы- Минск: Высш. Школа, 1979
2. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем, т. 1-2, ред. Ю.С, Липатов.- Киев: Наук. думка, 1986
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров.- М.; Химия, 1978
4. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров- М: Химия, 1989
5. Кулезнев В.Н., Шершнева В.Н. Химия и физика полимеров.- М.: Высш. Школа, 1988
6. Власов С.В., Кулезнев В.Н. Ориентированное состояние полимеров - М.: Знание, 1987
7. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов.- М: Химия, 1980

Упорядник - к.х.н., доц. Базилюк Тетяна Миколаївна

Програма спецкурсу “Механізм полімеризаційних процесів”

для студентів ІV курсу
(48 години)

1. **Вступ.** Історичний шлях формування уявлень про активні центри йонної полімеризації. Головні відміни йонної полімеризації від радикальної. Особливості йонних процесів у неводних розчинниках. Йонні пари, трійники, квадруполі, асоціати та вільні йони, методи дослідження. Три стани трьохвалентного вуглецю - три типи активних центрів у полімеризації вінілових мономерів. Стаціонарні та нестаціонарні процеси полімеризації. Безобривні процеси. Кінетика безобривних процесів полімеризації з швидким та повільним ініціюванням. Кінетика полімеризації з обривом при швидкому та повільному ініціюванні. Залежність молекулярної маси полімерів від кінетики процесу.

2. **Аніонна полімеризація вінілових мономерів.** Початкові дослідження аніонної полімеризації. Роботи К.Циглера, С.В.Лебедева, В.Шленка, А.Д.Абкіна та С.С.Медведева. Карбаніони, будова і стабільність. С-Н- кислоти та методи визначення їх pK_a . Ряд активності карбаніонів. Ряд активності вінільних мономерів у аніонній полімеризації. Ініціювання аніонної полімеризації (кисотно-основне та з одноелектронним переносом). Полімеризація під впливом аніон-радикалів. Аніонна полімеризація неполярних мономерів у неполярних середовищах, особливості кінетики, вплив полярних добавок. Полімеризація неполярних мономерів у полярних середовищах. Роботи М.Шварца. Полімеризація на вільних йонах та йонних парах. Вплив протийону. Аніонна полімеризація полярних вінілових мономерів. Реакції обмеження росту ланцюга. Константи перехресного росту як міра реакційної здатності мономерів. Синтези з допомогою "живих" полімерів. Синтез блок-кополімерів. Еластопласти. Синтез реакційноздатних олігомерів. Стерорегулювання у аніонній полімеризації і проблеми синтезу каучуку. Аніонна кополімеризація.

3. **Катіонна полімеризація вінілових мономерів.**

Карбкатиони, методи одержання та дослідження. Онієві карбкатиони і олігомеризація вуглеводнів. Ряд активності карбкатионів. Шлях становлення сучасних уявлень про катіонну полімеризацію. Проблеми співкаталізаторів. Ініціювання катіонної полімеризації протонними кислотами, кислотами Льюїса та йодом. Ініціювання шляхом одноелектронного переносу. Ріст ланцюга у катіонній полімеризації неполярних мономерів. Проблеми природи активних центрів. Катіонна полімеризація олефінів з ізомеризацією елементарної ланки. Константи росту у катіонній полімеризації на вільних йонах та йонних парах. Реакції обмеження росту ланцюга при катіонній полімеризації неполярних мономерів. Полімеризація стиролу у присутності хлорної та сірчаної кислоти. Полімеризація з кінетичним обривом. Гранична концентрація мономеру. Псевдокатіонна полімеризація. Залежність ступеню полімеризації полімерів від кінетики катіонної полімеризації. Безобривна катіонна полімеризація та "живі" полімери. Синтези з допомогою полімерів при катіонній полімеризації з "живими" активними центрами. Реакції передачі ланцюга на ароматичні вуглеводні. Катіонна полімеризація дієнів. Катіонна полімеризація вінілових етерів. Бальзам Шостаковського. Реакції обмеження росту ланцюга при полімеризації вінілових етерів. Стерорегулювання у катіонній полімеризації. Катіонна кополімеризація.

4. **Йонна полімеризація сполук з кратними зв'язками між гетероатомами.**

Полімеризація альдегідів. Полімеризація ненасичених альдегідів та кетенів. Полімеризація цианатів, ізоцианатів, карбодіімідів. Полімеризація нітрילів (аналогія з похідними ацетилену).

5. Йонна полімеризація гетероциклічних мономерів. Будова гетероциклу та його здатність до полімеризації. Полімеризація циклічних етерів. Аніонна полімеризація оксиранів. Кінетика полімеризації та вплив полярних добавок. Ініціювання, ріст та обмеження росту ланцюга. Константи росту ланцюга на вільних йонах та йонних парах. Залежність ступеня полімеризації від кінетики процесу. Синтез олігогліколів. Катіонна полімеризація циклічних етерів, ряд їх основності та способи її визначення. Ініціювання та ріст ланцюга. Реакції обмеження росту ланцюга. Міжланцюговий обмін. Передача ланцюга з розривом. Полімеризація циклічних сульфідів. Аніонна полімеризація тіранів. Константи росту на вільних йонах та йонних парах. Катіонна полімеризація циклічних сульфідів. Синтез фоточутливих олігомерів на основі циклічних етерів та сульфідів. Полімеризація лактонів, лактамів та циклічних ацеталів. Полімеризація циклосилоксанів. Особливі властивості полісілоксанів. Полімеризація фосфонітрилхлоридів (неорганічний каучук). Полімеризація етиленіміну. Способи одержання олігомерів та високополімерів на основі етиленіміну. Полімеризація кабоксиангідридів α -амінокислот.

6. Координаційно-йонна полімеризація. Відкриття К.Циглера та Д.Натта. Механізм полімеризації неполярних мономерів на каталізаторах Циглера-Натта. Гомогенні та гетерогенні процеси координаційно-йонної полімеризації. Полімеризація дієнів. Стереорегулювання. Полімеризація алкінів. Кополімеризація. Полімеризація полярних мономерів на каталізаторах Циглера-Натта. Полімеризація гетероциклічних мономерів. Полімеризація на π -алільних комплексах перехідних металів.

7. Промислові процеси синтезу полімерів з допомогою йонної та координаційно-йонної полімеризації. Поліетилен низького тиску. Поліпропілен. Стереорегулярні каучуки. Бутилкаучук. Поліформальдегід (поліоксиетилен). Поліокс. Олігогліколі для синтезу поліуретанів. Полікапролактам.

Список літератури

1. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. (Ч. 2. Йонна полімеризація.) – Київський університет, 2000.
2. Ерусалимский Б.Л. Процессы ионной полимеризации. –
3. Л.: Химия, 1974.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Академия. 2003.
5. Florjanczyk Z., Penczek S. Chemia polimerów, t.I Warszawa, 1995.
6. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа. 1992.

Упорядник - к.х.н., доц. Вретік Людмила Олександрівна

Програма спецкурсу “Біополімери і поліелектроліти”

для студентів IV курсу
(60 годин)

Упорядник - к.х.н., доц. Єжова Тетяна Григоріївна

Програма спецкурсу
“Комп’ютерне моделювання полімерів”

для студентів IV курсу
Лекційних-12 год., практичних-48 год, всього- 50 год.

1. Можливості комп’ютерів та сучасні програми для хіміків - полімерщиків. Класифікація комп’ютерних програм.
2. Програми для малювання та відтворення органічних структур та полімерів. Користування програмами CW, ISIS Draw, Hyper Chem, Rasmol, Chem Scatch.
3. Номенклатура органічних сполук. Програми, що дають назви органічних сполук за структурою (Acname, Autonom, Belshtein) та структуру за назвою (ChemOffice).
4. Оптимізація геометрії органічних сполук та полімерів. Молекулярна механіка, напівемпіричні та неемпіричні наближення. Користування програмами Pmodel, Морас, HyperChem, Gaussian, Gamess.
5. Програми для роботи зі спектрами органічних сполук та полімерів (Lambda, Origin, Nuts, Acd). Симуляція ІЧ-, УФ- та ПМР-спектрів (AcdNMR, HyperNMR, HyperChem, MOS-F).
6. Бази хімічних даних (CPSS, ISIS Base). Створення та користування базами даних хімічних сполук. Пошук в інтернеті (ChemWeb).
7. Навчальні програми (Torganal). Спеціалізовані програми для полімерщиків (Кінетика, Кополімеризація, Терполімеризація, Поліконденсація)

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Кларк К. „Комп’ютерна химия»
2. J.J.P.Stewart J.Comput.Chem., 10 (1989) 209, 221
3. J.Baker J. Comput Chem, 9 (1988) 465.
4. D.R. Armstrong, P.G.Perkins, J.J.P.Stewart J.Chem. Soc. 2, 68 (1972) 1839
5. A.Klamt, G. Schuurmann J.Chem.Soc, Perkin Trans 2, 1993, 799
6. J.J.P.Stewart J.Comput. Aided Mol. Design, 4 (1990) 1.
7. J.J.P.Stewart, MORAC 93, Tokyo, Japan, 1993

Упорядник - д.х.н., проф. Колендо Олексій Юрійович

Програма спецкурсу
“Методи синтезу та фізико-хімічні дослідження полімерів”

для студентів V курсу (спеціалісти)
(108 години)

ЧАСТИНА I. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ

I. Сучасні уявлення про полімерний стан речовини.

Історичний розвиток поняття "макромолекула" від Г.Штаудінгера до "розумних" полімерів. Полімери в народному господарстві. Термінологія та номенклатура високомолекулярних сполук. Залежність властивостей полімерів від будови макромолекул і характеру надмолекулярних структур. Лінійні та розгалужені полімери. Кардові, гребінчасті, драбинкові полімери. Дендримери. Катенани. Ротаксани. Фулерени. Супрамолекулярні сполуки. Експериментальні методи синтезу і переробки полімерів. Класифікація реакцій полімеризації. Термодинаміка полімеризації.

2. Радикальна полімеризація.

Механізм. Типи радикальних реакцій. Особливості окремих методів ініціювання. Загальна кінетика ініційованої полімеризації. Рівняння Флорі, Мейо та причини відхилень від цих рівнянь. Псевдожива радикальна полімеризація. Ініфертери. SFRP. ATRP. RAFT.

3. Методи дослідження кінетики полімеризації.

Аналітичні методи. Дилатометрія. Термометрія. Кінетичні криві та деякі кінетичні розрахунки. Вплив різних факторів на процес радикальної полімеризації і властивості одержаного полімера. Гель-ефект. Макрокінетика.

4. Способи здійснення процесу полімеризації.

Особливості блочної полімеризації. Полімеризація в розчині ("лаковий" та "двофазний" способи). Емульсійна полімеризація та її закономірності. Суспензійна полімеризація. Коротка характеристика інших методів: омега-полімеризація, полімеризація в газовій фазі.

5. Полімеризація у впорядкованих системах.

Полімеризація в твердій фазі. Метод "молекулярних пучків". "Матрична" полімеризація. Роль ДНК в біосинтезі білків.

6. Процеси іонної полімеризації та їх технічне застосування.

Каталізатори і промотори. Механізми. Деякі закономірності. Стереоспецифічні ефекти. Процеси полімеризації з нерухомим шаром каталізатору. Синтез стереорегулярних полімерів методами радикальної полімеризації. Прийоми аналізу кінетичних даних.

7. Кополімеризація.

Методи дослідження продуктів кополімеризації. Методи визначення констант кополімеризації / r_1 і r_2 /. Роль ЕОМ. Вплив різних факторів, на r_1 та r_2 та будову кополімерів, що утворюються при радикальній та іонній кополімеризації. Будова мономерів та їх реакційна здатність. Методи кількісної оцінки. Рівняння Тафта. Схема Q-e та її розвиток. Блок-кополімери. Способи одержання. Способи одержання прищеплених кополімерів (графт-кополімерів). Дослідження композиційної неоднорідності кополімерів.

8. Поліконденсація.

Визначення. Основні реакції рівноважної поліконденсації. Поліконденсація з приєднанням. Поліконденсаційна рівновага і молекулярна маса полімера. Вплив інших факторів. Рівняння Флорі, Коршака, Карозерса. Побічні реакції при поліконденсації. Трьохмірна поліконденсація. Нерівноважна поліконденсація. Кополіконденсація.

9. Ступінчаста (міграційна) полімеризація.

Загальні закономірності і особливості. Приклади застосування. Синтез дендримерів.

10. Полімеризація з розкриттям циклів.

Основні реакції. Вплив різних факторів на рівновагу цикл- полімер. Кінетика і механізм реакції полімеризації циклів. Циклоолефіни. Гетероцикли.

11. Некласичні шляхи синтезу полімерів.

Полімеризація N-карбоксіангідридів. Циклополімеризація. Реакція Дільса-Альдера. Онієва полімеризація. Поліциклізація. Полімеризація діазосполук. Синтез поліамідів-1-п. Полімеризація норборнілену. Полімеризація в результаті оксидації. Поліанілін. Дегідрополіконденсація. Синтез поліфеніленових етерів. Полірекомбінація. Одержання полімерів шляхом комплексоутворення (полікоординація). Полімеризація в деяких неорганічних системах і загальні особливості хімії високомолекулярних неорганічних сполук.

ЧАСТИНА II. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ.

12. Загальна характеристика методів дослідження полімерів.

Планування експерименту. Поняття про молекулярні маси полімерів. Порівняльна характеристика методів їх визначення.

13. Фізико-хімічні методи.

Кріоскопія. Ебуліоскопія. Метод "холодної ебуліоскопії", Ізопієстичний метод. Загальна характеристика, прилади, застосування.

14. Віскозиметрія.

Загальна характеристика. Визначення констант k і α . Поправка на кінетичну енергію. Визначення характеристичної в'язкості $[\eta]$ по одній точці. В'язкість поліелектролітів. Рівняння Фуосса. Вимірювання в'язкості при підвищених температурах. Системи віскозиметрів. Відтворюваність результатів.

15. Осмометрія.

Загальна характеристика. Осмометри. Напівпроникні мембрани. Порядок вимірювання. Оцінка точності методу. Еластоосмометрія.

16. Метод світлорозсіювання.

Фізичні основи методу. Будова нефелометру. Допоміжне обладнання. Порядок вимірювання. Розрахунок молекулярної маси та середньоквадратичної віддалі між кінцями полімерного ланцюгу. Малокутове рентгенівське розсіювання.

17. Інші методи.

Визначення молекулярної маси по швидкості седиментації в ультрацентрифузі. Загальні відомості про інші методи визначення молекулярної маси.

18. Фракціювання.

Два типи фракціювання: препаративне і аналітичне. Основні методи препаративного фракціювання. Математична обробка результатів фракціювання і визначення молекулярно-масового розподілу M_w/M_n полімерів. Застосування турбідиметричного титрування для визначення M_w полімерів. Інші методи аналітичного фракціювання. (Ультрацентрифугування, метод зонного плавлення). Метод Мессельсона. ГПХ (Гель-проникаюча хроматографія).

19. Температурні характеристики полімерів.

Термомеханічна крива і методи її побудови. Методи визначення температури розм'якшення та їх порівняльна характеристика. Інші методи термічної характеристики, що застосовуються в дослідженнях полімерів. Диференційний термічний аналіз. Методи дослідження термостабільності. ДСК. Радіотермомлюмінесценція.

20. Застосування фізичних методів визначення будови речовини до високомолекулярних сполук.

Визначення ступеня кристалічності та конфігурації полімерних ланцюгів. Рентгенографія, електронографія, дисперсія оптичного обертання, подвійне променезаломлення в потоці та інші методи. Механічні випробування. Визначення діелектричних властивостей.

Список літератури

Основна

1. Ю.Д.Семчиков «Высокомолекулярные соединения». Изд. «Академия» .М.: 2003 г. –368 стр.
2. М.М.Братичак, Р.-Т. Сікорський “Основи синтезу і реакційної здатності високомолекулярних сполук”. Вид. “Львівська політехніка”. Львів: 2003 р.
3. Б.Э.Геллер, А.А.Геллер, В.Г.Чиртулов «Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров». Изд. «Химия». М.: 1996 г. –432 с.
4. А.А. Берлин , Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С.-Кинетика полимеризационных процессов. М., Химия, 1978.
5. М.Братичак та інш. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. – Варшава: ВВП, 2002. – 244 с.

Додаткова

1. І. Коршак В.В. -Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., Наука, 1970.
2. Коршак В.В., Виноградова С.В. -Равновесная поликонденсация. М., Наука, 1968.
3. Морган П.У. -Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л., Химия, 1970.
4. Новейшие методы исследования полимеров /Под ред. Б.Ки. М., Мир, 1966.
5. Новое в методах исследования полимеров /Под ред.З.А.Роговина, В.П.Зубова. М., Мир, 1968 .
6. Фракционирование полимеров /Под ред.М.Кантова. М.,Мир,1971.
7. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.А. -Практическое руководство по определению молекулярных весов и МВР полимеров. М.-Л., Химия, -1964.
8. Эскин В.Е. -Рассеяние света растворами полимеров. М.,Наука, 1973.

Упорядник - д.х.н., проф. Сиромятников Володимир Георгійови

Програма спецкурсу “Релаксаційні явища в полімерах”

для студентів V курсу (спеціалісти)
(54 години)

1. Поняття процесів релаксації в полімерах. Характеристика високомолекулярних сполук. Поняття конформації та конфігурації в полімерах. Час релаксації та спектр часів релаксації. Роль релаксаційних явищ.
2. Структура і релаксаційні процеси в полімерах. Класифікація релаксаційних процесів у полімерах. Типи молекулярної рухливості в полімерах.
3. Методи вивчення релаксаційних явищ в полімерах. Причини та умови появи максимумів на температурних та частотних залежностях. Структурна та механічна релаксація в полімерах.
4. Вивчення релаксаційних процесів у полімерах методом механічної релаксації, визначення релаксаційних констант.
5. Процеси електричної релаксації в полімерах. Діелектричні втрати. Природа діелектричних втрат.
6. Теплофізичні методи дослідження і релаксаційні переходи в полімерах. Калориметричний метод вивчення основних релаксаційних процесів у полімерах.
7. Вивчення структури та процесів релаксації методом ядерного магнітного резонансу. Вплив молекулярних рухів на характеристики ЯМР.
8. Релаксаційні переходи в аморфних полімерах. Релаксаційні явища в склоподібному стані полімеру, у високоеластичному та вязкотекучому. Процеси хімічної релаксації полімерів.
9. Особливості процесів релаксації кристалічних полімерів. Молекулярна інтерпретація їх основних релаксаційних переходів.
10. Релаксаційні явища в сополімерах, полімерних сумішах, зшитих полімерах. Процеси деструкції і релаксаційні властивості полімерів.

Список літератури

1. Переходы и релаксационные явления в полимерах. Под ред. Р. Боера, М., Мир, 1968, 383 с.
2. Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленов Курс физики полимеров. М., Химия, 1976, 289 с.
3. Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленов Физика и механика полимеров, М., «Высшая школа», 1983, 391 с.
4. В.А. Берштейн, В.М. Егоров Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров, М., Химия, 1990, 256 с.
5. Г.М. Бартнев, А.Г. Бартнева Релаксационные свойства полимеров. М., Химия, 1992, 383 с.

Упорядник - к.х.н., доц. Мельник Наталя Петрівна

Програма спецкурсу “Деструкція і стабілізація в полімерах”

для студентів V курсу (спеціалісти)
(54 години)

Фізико-хімічні основи термо- та фотодеструкції полімерних матеріалів.

Термодеструкція полімерів у відсутності кисню. Термодеструкція загального ланцюга полімеру. Термодеструкція бічних атомів і груп. Термодеструкція полімерів у присутності кисню (Термоокислювальна деструкція). Каталітична дія сполук металів на процес окислення.

Фотохімічне і фотоокислювальне старіння полімерів. Класи фотосенсибілізаторів. 1) Оксиди і солі металів. 2) Карбонільні сполуки. 3) Дикетони. 4) Хінони. 5) Азосполуки. 6) Нітросполуки. 7) ДФПГ. 8) Поліциклічні вуглеводні. 9) Барвники.

Стабілізація полімерів. Введення в механізм світлостабілізації полімерів. Стабілізатори для промислових полімерів. 1. Пігменти. 2. Сажа. 3. Флуоресцюючі сполуки. 4. Абсорбери з карбонільними хромоформними групами. а) Фенілові ефіри бензойної кислоти. б) Оксibenзофенони. 5. Абсорбери з азотвмістними хромоформними групами. а) Бензотриазоли. б) Сім-тріазини. 6. Металорганічні сполуки як абсорбери. Світлостабілізатори як гасники збуджених станів полімерів. Фотохромні абсорбери. Полімерні абсорбери УФ. Стабільні полімери як стабілізатори.

Введення в механізм стабілізації полімерів. Блокування активних центрів. Реакція з вільними радикалами. Реакція з проміжними продуктами окислювальної деструкції. Антиозозанти. Утворення комплексних сполук металів.

Особливі способи стабілізації. Кополімеризація і кополіконденсація з інгібуючою добавкою. Хімічна обробка полімерів. Перетворення лабільних груп. Заміна кінцевих груп в поліоксиметилени. Вилучення хімічним шляхом домішок, які каталізують деструкцію полімеру. Введення в готовий полімер груп із стабілізуючою дією. Фізичні методи. Структурна стабілізація. Окислювальна модифікація полімерів. Озон як модифікуючий агент. Токсичність стабілізаторів.

Методи старіння для визначення стабільності полімерних матеріалів. Теплові випробування. Атмосферне старіння при сонячному освітленні. Прискорене старіння і штучні джерела опромінення.

Список літератури

1. Фойгт П. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. – Л., 1972.
2. Химические добавки к полимерам (справочник), 2-е издание, -М., 1981.
3. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика стабилизации полимеров. – М., 1981.
4. Рэнби Б., Рабек Я. Фотоокисление, фотодеструкция и фотостабилизация полимеров. – М., 1978.
5. В.Я.Шляпинтох. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. – М., 1979.
6. Кириллова Э.И. Старение и стабилизация термопластов. – М., 1988.

Упорядник - к.х.н., доц. Савченко Ірина Олександрівна

Програма спецкурсу
“Основи технології виробництва пластмас”

для студентів V курсу (спеціалісти)
(36 години)

Технічні умови полімеризації. Полімеризаційні полімери та пластичні маси на їх основі.

Полімери ненасичених аліфатичних вуглеводнів.

1. **Поліетилен.** Будова і властивості. Синтез. Перетворення і застосування. Кополімери етилен-пропілен, етилен-вінілацетат.
2. **Поліпропілен.** Полімеризація в розчині, масі, газовій фазі. Властивості і застосування.

3. **Поліізобутилен.** Одержання, властивості і застосування.

Полімери ненасичених ароматичних вуглеводнів.

4. **Полістирол.** Одержання, властивості і застосування. Кополімери стиролу: стирол - акрилонітрил, стирол - малеїновий ангідрид. Терполімер ABS.

Полімери галогенпохідних ненасичених вуглеводнів.

5. **Поліхлорвініл.** Синтез, властивості, перетворення, застосування. Кополімери вінілхлорид - акрилові ефіри, вінілхлорид - акрилонітрил, вінілхлорид - олефіни.

Полімери складних вінілових ефірів.

6. **Полівініловий спирт.** Методи синтезу. Властивості і застосування.

7. **Полівінілацетат.** Полівінілформаль, полівінілбутираль.

Виробництво полімерів на основі похідних акрилової і метакрилової кислот.

8. **Поліакриламід.** Одержання, властивості, застосування.

9. **Поліакрилонітрил.** Виробництво емульсійного поліакрилонітрилу, в масі і органічних розчинниках, у водних розчинах мінеральних солей.

10. **Поліметилметакрилат.** Одержання, властивості, застосування.

Виробництво каучуків.

11. **Полідієни.** Властивості. Натуральний каучук. Гутаперча. Каучуки: бутадієн-стирольні, бутилові, хлоро-неопренові.

Виробництво поліуретанів.

12. **Поліуретани.** Властивості. Каучуки. Лаки. Клеї. Волокна. Синтетична шкіра.

ПОЛІКОНДЕНСАЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ.

13. **Фенопласти.** Одержання, властивості. Новолаци. Резоли. Фурфурол-формальдегідні смоли. Волокніт. Виробництво фаоліту.

14. **Амінопласти.** Меламінформальдегідні смоли. Виробництво міпори.

15. **Полііміди.** Властивості поліімідів.

16. **Полісульфони.**

17. **Епоксидні смоли.** Методи одержання. Застосування.

18. **Сілікони.** Синтез полісилоксанів.

Властивості та застосування поліорганосилоксанів.

19. **Координаційні полімери.**

МОДИФІКОВАНІ НАТУРАЛЬНІ ПОЛІМЕРИ.

20. **Ацетилцелюлоза.** Одержання, властивості.

Нітроцелюлоза, метил(етил)целюлоза, бензилцелюлоза,
карбоксиметилцелюлоза, гідроксиетилцелюлоза. Етроли. Колоксилін.
Целулоїд.

21. **Хітозан.**

Список літератури

1. О.В.Суберляк, Т.Т.Яковенко, Т.Г.Бабаханова, І.Г.Тхір. Атлас технологічних схем виробництва полімерів та пластичних мас на їх основі.-Львів, 2002. - 239 с.
2. Ян Я.Піліховський, Анджей А.Пушинський. Технологія пластичних мас.-Київ: ІСДО, 1995. - 312 с.
3. О.В.Суберляк, П.І.Баштанник. Технологія виробництва виробів із композитів і пластмас. К.- ІСДО, 1995. – 164 с.
4. М.Братичак та інш. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. – Варшава: ВВП, 1999. – 244 с.
5. Технология пластических масс / Под ред. В.В.Коршака.- М.:Химия, 1985.

Упорядник - к.х.н., доц. Савченко Ірина Олександрівна

Програма спецкурсу “Інструментальні методи дослідження полімерів та процесів полімеризації”

для студентів V курсу (магістри)
(90 години)

ВСТУП

Мета спецкурсу: ознайомлення студентів з новітніми методами, які застосовують для досліджень фізичних та фазових станів полімерних систем, з особливостями організації експерименту при дослідженні аморфних полімерів і полімер-полімерних композитів. Означення пріоритетів при виборі прямий/опосередкований, термодинамічний/структурночутливий методи.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ: обернена газова хроматографія (ОГХ), розсіювання світла та рентгенівських променів, електронна мікроскопія, діелектрична спектроскопія, група опосередкованих методів для аналізу поверхневого натягу та енергії когезії полімерів.

ОБЕРНЕНА ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ (особливості газохроматографічного експерименту в регіонах склування та топлення, визначення температур склування та топлення, ступеня кристалічності; оцінка термодинамічної поведінки систем полімер-розчинник, полімер-олігомер, полімер-полімер, оцінка параметрів термодинамічної взаємодії, енергії змішування бінарних полімерних систем, побудова фазових діаграм). **РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА** в розчині (визначення розмірів, конформації, розгалуженості макромолекул, молекулярної маси та ММР, характеристика взаємодії полімера з розчинником); в плівках (визначення бінодалі, спінодалі за Шольтке, побудова кривої точок помутніння).

РОЗСІЮВАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ під великими кутами і під малими кутами (як метод вивчення процесів фазового розшарування, кінетики фазового розшарування, морфології мікрогетерогенних нуклеаційних і спінодальних структур (у

випадку розділення на фази за типом рідина-рідина) і розмірів, форми, надмолекулярних структур, характеристик взаємодії систем, що розшаровуються за типом рідина-кристал).

ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ в поєднанні з растровим режимом (оцінка структур бінарних/багатокомпонентних систем, які пройшли процес фазового розшарування).

МЕТОДИ ДІЕЛЕКТРИЧНИЙ та ЯМР, зокрема, в імпульсному режимі (в частині дослідження середньо- і крупно масштабних молекулярних рухів для оцінки міжмолекулярної взаємодії, сумісності, фазового стану полімерних систем).

МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КРАЙОВИХ КУТІВ ЗМОЧУВАННЯ (ЕЛЬТОНА), як метод опосередкованої реєстрації поверхневого натягу, поверхневої енергії та енергії когезії твердих полімерів.

ОРГАНІЗАЦІЯ КОМПЛЕКСНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ по дослідженню складних полімерних систем прямими і опосередкованими інструментальними методами (порівняння оцінок сумісності і фазової структури полімерних композицій, отриманих за допомогою різних методів).

Список літератури

1. 1.Нестеров А.Е.Обращенная газовая хроматография. - К.: Наук.думка, 1988
2. 2.Энциклопедия полимеров, т.1-3.- М.: Советская энциклопедия, 1972/1973
3. 3.Пол Д. Ньюмен С. Полимерные смеси. - М.: МирД981 4.Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров.- М.:ХимияД989
4. 4.Новые методы исследования полимеров. Сб. ред.Ю.С.Липатов.-К.:Наук. Думка, 1975
5. 5.Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров.-М.: ХимияД992
6. 6.Адамсон А. Физическая химия поверхностей.-М.МирД979
7. 7.Анфимов Г.Н. Физико-химический метод анализа и исследования полимеров.- М.: Ин-тхим. машиностр.Д987

Упорядник - (к.х.н., доц. Базилук Тетяна Миколаївна

Програма спецкурсу “Теоретичні проблеми технології пластмас”

для студентів V курсу (магістри)
(108 години)

Основні особливості будови та технології полімерних матеріалів. Полімеризаційні процеси та пластичні маси на їх основі.

Радикальна полімеризація як засіб одержання полімерів. Механізми. Мікро- та макрокінетика процесів полімеризації. Їх контроль. Технічні умови проведення полімеризації. Блочна, емульсійна та суспензійна полімеризація, полімеризація в розчинниках. Матричні процеси. Йонні та координаційно-йонні процеси. Механізми і каталізатори. Особливості проведення технологічних процесів за їх участю. Молекулярні маси та полідисперсність полімерів. Засоби їх

регулювання. Їх залежність від механізмів та технічних умов проведення полімеризації. Кополімеризація, теоретичні та прикладні аспекти.

Поліолефіни. Чотири генерації каталізаторів у виробництві поліолефінів. Поліетилен. Будова і властивості. Синтез. Перетворення і застосування. Кополімери етилен-пропілен, етилен-вінілацетат. Поліпропілен. Полімеризація в розчині, масі, газовій фазі. Властивості і застосування. Поліізобутилен. Одержання, властивості і застосування. Полідієни. Властивості. Натуральний каучук. Гутаперча. Каучуки: бутадієн-стирольні, бутилові, хлоро-неопренові.

Полімери ароматичних вуглеводнів. Полістирол. Одержання, властивості і застосування. Кополімери стиролу: стирол – акрилонітрил (САН), стирол - малеїновий ангідрид (Стиромалі). Терполімер АБС.

Галогеновмісні полімери та пластмаси. Поліхлорвініл. Синтез, властивості, перетворення, застосування. Кополімери вінілхлорид - акрилові ефіри, вінілхлорид - акрилонітрил, вінілхлорид - олефіни.

Полімерні спирти, кислоти, їх похідні, етери, естери, амідни, нітрили. Полівініловий спирт. Методи синтезу. Властивості і застосування.

Полівінілацетат. Полівінілформаль, полівінілбутираль. Клеї та лаки.

Поліакриламід. Одержання, властивості, застосування. Флокулянти. Поліакрилонітрил. Поліметилметакрилат. Одержання, властивості, застосування.

Поліконденсація та її продукти. Фенолальдегідні смоли. Одержання, властивості. Новолаки. Резоли. Фурфурол- формальдегідні смоли. Амінопласти. Меламінформальдегідні смоли.

Поліестери. Поліаміди. Поліциклізація. Полііміди.

Поліприсадки. Полімеризація циклів.

Виробництво поліуретанів. Пінопласти. Епоксидні смоли.

Некласичні шляхи синтезу полімерів та їх продукти.

Модифікатори пластмас. Модифіковані натуральні полімери. Переробка пластмас та засоби їх тестування. Рециклінг та інші шляхи утилізація полімерних відходів.

Список літератури

1. Ян Я.Піліховський, Анджей А.Пушинський. Технологія пластичних мас.-Київ: ІСДО, 1995. - 312 с.
2. О.В.Суберляк, П.І.Баштанник. Технологія виробництва виробів із композитів і пластмас. К.- ІСДО, 1995. – 164 с.
3. М.Братичак та інш. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. – Варшава: ВВП, 2002. – 244 с.
4. Технология пластических масс / Под ред. В.В.Коршака.- М.:Химия, 1985.
5. Р.Хувинк, А.Ставерман. Химия и технология полимеров.Т.2, М.-Л., Химия, 1965. –508 стр.
6. А.П.Григорьев, О.Я.Федотова. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. –М.: Высшая школа, - 494 стр.

Упорядник - д.х.н., проф. Сиромятников Володимир Георгійович

Програма спецкурсу
“Макромолекулярні реакції”

для студентів V курсу (магістри)
(54 години)

ВСТУП

Мета спецкурсу: ознайомлення студентів з особливостями макромолекулярних реакцій (реакційна здатність, кінетика та механізм реакцій вплив на їх пробіг зовнішніх факторів, термодинаміка утворення полі комплексів тощо). Основним питанням є відмінності та нові риси міжмолекулярних реакцій в порівнянні зі станом та поведінкою макромолекул одного сорту в розчині, а також відмінності взаємодії між макромолекулами та між макромолекулами і низькомолекулярними речовинами (вплив факторів конформації, анізотропії, в'язкості та мікро гетерогенності реакційного середовища).

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙ МІЖ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

Віскозиметрія, потенціометричне та кондуктометричне титрування. Метод гасіння флуоресценції. Світлорозсіювання. Мало кутова рентгенографія. Метод спектра мутності. Калориметрія.

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ В РОЗЧИНІ

Вплив розподілу ланок в ланцюгу та мікро структурної неоднорідності макромолекул на їх структурні та хімічні властивості.

Вплив стерео регулярності ланцюгів (ізотактичність, сиддиотаксичність, атактичність) на реакційну здатність макромолекул та перебіг між макромолекулярною реакції.

Конформаційні ефекти в реакціях макромолекул та вплив на них зовнішніх факторів (рН, природи розчинника, іонна сила розчину, тощо).

Вплив між ланцюгової взаємодії(між однаковими та різними, за складом і будовою макромоллекули) на утворення надмолекулярних структур та їх роль в реакціях макромолекул.

Будова макромолекулярного ланцюга (лінійний, розгалужений, рідкозшитий) та його реакційна здатність.

Вплив концентрації та розміщення функціональних груп по полімерному ланцюгу та реакційну здатність полімера.

ОСОБЛИВОСТІ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕАКЦІЙ

Кооперативність, компліментарність. Кооперативні та комплементарні системи.

Вплив концентрації макромолекулярних реагентів на рівновагу реакцій між ними. Мікро реактори.

Вплив умов проведення реакцій на перебіг процесу взаємодії та властивості продуктів незакінчених реакцій. Вплив молекулярної маси реагентів на процес взаємодії. Порогів характер реакції комплексоутворення. Конформаційні ефекти в макромолекулярних реакціях.

ТИПИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕАКЦІЙ

Реакції між макромолекулами здатними утворити : Ван-дер-Ваальсові, водневі зв'язки, іонні сполуки. Макромолекулярні реакції обміну та заміщення.

Міжмолекулярні реакції поліелектролітів в ізоелектричному стані та при відхиленні від ізоелектричної точки для одного чи двох компонентів реакції.

Реакції між природними поліелектролітами з малою густиною зарядів та ланцюгу. Утворення коацерватних комплексів. Роботи Бунгеберга де-Іонга.

Реакції між поліелектролітами з високою густиною зарядів на ланцюгу.

РІВНОВАГА, КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕАКЦІЙ

Ефект сусідніх ланок в макромолекулярних реакціях.

Реакції між поліелектролітами з точки зору хімічних рівноваг. Механізм реакцій. Вплив хімічної будови макромолекул на кінетику та рівновагу макромолекулярних реакцій.

Системи сітчасті поліелектроліти - лінійні поліелектроліти в макромолекулярних реакціях.

ТЕРМОДИНАМІКА РЕАКЦІЙ МІЖ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

Термодинамічне обґрунтування можливості макромолекулярних реакцій. Енергія змішування Гіббса, ентальпія та ентропія змішування.

Термодинамічні параметри комплексоутворення полімерів та стійкість утворених комплексів. Ізобарно -ізотермічний потенціал, ентропійний фактор та їх вплив на взаємодію та вибірковість в реакціях полімерів у розчинах.

Роль природи розчинника та стехіометрії компонентів реакції в зміні термодинамічних параметрів комплексоутворення.

ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ТА ЇХ ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ.

Полімер-полімерні комплекси - як новий клас сполук та матеріалів.

Поліелектролітні комплекси : стабільні, квазістабільні, релаксуючі в часі, зворотно-дисоціючі.

Стехіометричні та нестехіометричні полімерні комплекси. Модель нестехіометричного комплексу, що пояснює його розчинність. Ліофілізуючий поліелектроліт. Базовий поліелектроліт.

Галузі застосування полімерних комплексів: медицина, флокулянти, мембрани, боротьба з ерозією ґрунтів, композиційні матеріали, тощо.

Список літератури

1. Ч. Генфорд. Физическая химия полимеров, М., Изд-во "Химия", 1965.
2. Г.Мора вен. Макромолекулы в растворе. -Москва, «Мир», 1967.
3. С.Р.Рафиков, В.П.Будов, Ю.Б. Монаков. Введение в физико-химию растворов полимеров. Изд-во "наука"; Москва, 1978.
4. Плате, Литманович. Макромолекулярные реакции. Москва, 1978.
5. В.Н. Цветков, В.Е. Зскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. Изд-во "Наука", М., 1964.
6. Е.А. Бектуров, Л.А. Билин дина. Полимерные комплексы и их катализаторы. Из - дво "Наука", Каз. ССР, Алма-Ата, 1982.

Програма спецкурсу
“Вибрані глави полімерної хімії”

для студентів V курсу (магістри)
(36 години)

1. Способи отримання блок-кополімерів.
 - Гетерофункціональна поліконденсація
 - Послідовна “жива” аніонна чи катіонна полімеризація
 - Послідовна “псевдожива” радикальна полімеризація
 - Міцелярна радикальна полімеризація
 - Поєднання йонної та “псевдоживої” радикальної полімеризацій
2. Види блок-кополімерів та їх основні молекулярні характеристики. Явища сегрегації та міцелоутворення в розбавлених розчинах блок-кополімерів.
 - Двоблочні, триблочні, поліблочні кополімери
 - Моно-, амфіфільні (асоціюючі) і телехелеві блок-кополімери
 - Взаємозв'язок між молекулярною будовою блок-кополімерів і типом утворених у розчині міцелярних структур
 - Термодинаміка процесу міцелоутворення
 - Методи визначення ККМ в розчинах блок-кополімерів
3. Напіврозведені і концентровані розчини блок-кополімерів.
 - Закономірності кросоверу в розчинах лінійних гомополімерів
 - Вплив молекулярної будови блок-кополімерів на їх стан в напіврозведених і концентрованих розчинах
 - Особливості кросоверу в розчинах телехелевих блок-кополімерів
4. Мікрофазова структура блок-кополімерів у твердому стані.
 - Типи мікрофазових утворень в структурі блок-кополімерів, що містять аморфні, а також аморфний і кристалічний компоненти
 - Формування мікрофазової структури блок-кополімерів з розплавів
 - Фактори, що впливають на мікрофазове розділення в розчинах блок-кополімерів
5. Області використання блок-кополімерів.
 - Нанотехнології: нанореактори для здійснення багатьох каталітичних процесів і створення полімер-металевих нанокомпозитів
 - Фармакологія: матриці для зв'язування, транспорту в організмі і дозованого виділення лікарняних препаратів
 - Стабілізатори різноманітних колоїдних систем: суспензій, емульсій, пін
 - Компатибілізатори для покращення сумісності полімерних сумішей
 - Загущувачі
 - Газорозділяючі мембрани
 - Термоеластоласти, плуроніки
6. Реакції синтезу прищеплених кополімерів.

- Методи, основані на створенні макроініціаторов прищепленої кополімеризації
 - Прищеплена кополімеризація з використанням макрономерів
 - Реакції хімічної пришивки сформованих щеплень до основного ланцюга
 - Інші відомі способи створення прищеплених кополімерів
7. Основні типи прищеплених кополімерів. Фактори, що визначають їх будову і властивості.
- Гребенеподібні та зіркоподібні прищеплені кополімери
 - Амфифільні (асоціюючі) кополімери
 - Уявлення про ступінь щеплення, середню кількість (густину) і ММ (довжину) прищеплених ланцюгів, а також термодинамічну сумісність основного і прищеплених ланцюгів
 - Способи визначення основних молекулярних параметрів прищеплених кополімерів
8. Методи оцінки термодинамічної сумісності полімерних компонентів в сумішах полімерів, блок- та прищеплених кополімерах.
- Метод Тагер (сорбція парів розчинника)
 - Метод Ліпатова і Нестерова (обернена газова хроматографія в розплавах)
 - Метод Лейблера (структурні дослідження блок-кополімерів методом малокутової рентгенографії)
9. Стан макромолекул прищеплених кополімерів в розбавлених та напіврозбавлених розчинах.
- Умови утворення моно- та полімолекулярних міцел
 - Конформаційні переходи в макромолекулах прищеплених кополімерів при зміні термодинамічної якості розчинника і температури
 - Конформаційні переходи в макромолекулах асоціюючих прищеплених кополімерів в області кросоверу
10. Фазові рівноваги в розчинах прищеплених кополімерів.
- Типи фазових діаграм, що відомі для прищеплених кополімерів у розчинах
 - Мікрофазовий характер розділення в системі прищеплений кополімер - розчинник
11. Статистична теорія гребенеподібних та зіркоподібних прищеплених кополімерів в межах загальної теорії полімерних “щіток”.
- Вихідні положення теорії
 - Моделювання гребенеподібного прищепленого кополімеру “щіткою” зі щеплень, приєднаних до циліндричного основного ланцюга
 - Моделювання зіркоподібного прищепленого кополімеру “щіткою” зі щеплень, ковалентно зв’язаних із сферичним основним ланцюгом
 - Уявлення про суперглобну структуру макромолекул гребенеподібних прищеплених кополімерів
 - Висновки теорії стосовно поведінки гребенеподібних та зіркоподібних прищеплених кополімерів у розчинах в залежності від кількості (густини) і ММ щеплень, а також при варіюванні

термодинамічної якості розчинника

12. Структура прищеплених кополімерів у блочному стані.

- Особливості морфології зіркоподібних прищеплених кополімерів у порівнянні з відповідними лінійними диблок-кополімерами
- Кристалізація прищеплених ланцюгів в залежності від їх кількості і довжини

13. Напрямки практичного використання прищеплених кополімерів.

- Матриці-зв'язуючі для біотехнологій, нанотехнологій і створення макромолекулярних терапевтичних систем
- Регулятори стійкості колоїдних дисперсій
- Загушувачі
- Компатибілізатори
- Напівпроникливі мембрани
- Захисні та ліофілізуючі покриття і плівки

14. Матричні ефекти в реакціях синтезу блок- та прищеплених кополімерів з хімічно комплементарними полімерними компонентами.

- Кінетичні закономірності матричної радикальної прищепленої кополімеризації поліакриламід до поліетиленгліколю різної ММ при одержанні триблок-кополімерів
- Зміна кінетичних параметрів матричної радикальної прищепленої кополімеризації поліакриламід до полівінілового спирту в залежності від кількості і довжини зростаючих щеплень

15. Блок- і прищеплені кополімери з хімічно комплементарними полімерними компонентами як особливий клас полімерних сполук – інтрамолекулярні полікомплекси.

- Система інтрамолекулярних водневих зв'язків в прищеплених кополімерах поліакриламід до полівінілового спирту як головний фактор, що визначає їх структуру і властивості
- Гідрофіобні взаємодії як додатковий фактор стабілізації структури ІнтраПК у водному середовищі
- Критичні значення кількості і ММ щеплень, які позначають перехід від однорідної структури ІнтраПК до стану мікрофазового розділення

16. Конформаційні переходи в ІнтраПК під дією факторів, що руйнують систему інтрамолекулярних водневих зв'язків.

- Вплив сильного розведення розчину
- Дія сильного конкурента
- Вплив температури
- Дія гідродинамічного поля зсуву

17. Функціональні можливості ІнтраПК.

- Підвищена зв'язувальна здатність по відношенню до низькомолекулярних органічних речовин, йонів, колоїдних частинок
- Висока гідродинамічна активність у поєднанні зі стійкістю до деградації в турбулентному потоці
- Підвищена флокулююча здатність при очищенні природної води від забруднювачів природного і антропогенного походження

18. Нові полімер-неорганічні сполуки.

- Характеристика відомих методів прищеплення полімерних ланцюгів до неорганічних наночастинок вуглецю та оксидів кремнію, титану, алюмінію
- Фізико-хімічні та практично важливі властивості полімер-неорганічних сполук

Список літератури

1. Цереза Р. Блок- и привитые сополимеры. М.: Мир, 1964.
2. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты . М.: Химия, 1979.
3. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
4. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Т.2. Полимерные смеси и сплавы / Под общ. ред. Липатова Ю.С. – Киев: Наук. Думка, 1986. – 384 с.
5. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. Структура и свойства блок-сополимеров и их растворов. *Успехи химии.* – 1977. – Т.46, Вып.10. – С.1871-1903.
6. Ташмухамедов С.А., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Межмолекулярные взаимодействия в растворах привитых сополимеров. *Успехи химии.* – 1986. – Т.55, Вып.11 – С.1920-1935.
7. Шибаев Ю.Д., Годовский Ю.К. Микрорасслаивание и стеклование в блок-сополимерах. *Успехи химии,* - 1988. – Т.57, Вып.10 – С.1713-1741.
8. Ташмухамедов С.А., Тиллаев Р.С., Акбаров Х.И. Хамракулов Г. Термодинамические свойства растворов привитых сополимеров. – Ташкент.: ФАН, 1989. – 136 с.
9. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – Москва.: Академия, 2003 – 367 с.
10. Privalko V.P., Novikov V.V. The Science of Heterogeneous Polymers. Structure and Thermophysical Properties. – Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, John Wiley & Sons, 1995 – 235 p.
11. Желтоножская Т.Б., Загданская Н.Г., Демченко О.В., Момот Л.Н., Пермякова Н.М., Сыромятников В.Г., Куницкая Л.Р. Привитые сополимеры с химически комплементарными компонентами – особый класс высокомолекулярных соединений. *Успехи химии.* – 2004. – Т.73, № 8. – С.877-896.

Упорядник - к.х.н., доц. Мельник Наталя Петрівна

Програма спецкурсу “Модифікація полімерів”

для студентів V курсу (магістри)
(36 години)

1. Модифікація полімерних матеріалів як засіб зміни їх структури та фізико-хімічних властивостей з метою розширення галузей використання. Класифікація методів модифікації полімерів.
2. Реакційна здатність високомолекулярних сполук.

Основні дані про реакційну здатність та чинники, які впливають на реакційну здатність полімерів.

3. Фактори, що впливають на надмолекулярне структуроутворення і властивості полімерів. Вплив температури і тиску. Вплив механічних дій, умов кристалізації, способів формування і переробки. Хімічна і структурно-хімічна модифікація. Ізомерні перетворення при хімічних реакціях полімерів.

4. Міжмолекулярні реакції полімерів. Формування сітчатих структур. Загальні відомості та класифікація. Основні параметри та характеристики сітчатих структур в полімерах. Хімічні реакції синтезу сітчатих структур полімерів.

5. Фотохімічне модифікування синтетичних полімерів. Фотохімічна активація молекул та фотохімічні процеси в полімерах. Особливості фотохімічної активації.

6. Фізико-хімічні основи застосування фотохімії для модифікування властивостей полімерних матеріалів. Роль опромінення і зшиваючих агентів, розчинних і нерозчинних добавок. Експериментальні методи фотохімії. Фотохімічна щеплена полімеризація вінілових мономерів. Щеплена полімеризація з рідкої фази. Фотохімічна парофазна щеплена полімеризація. Особливості кінетики та механізму парофазної щепленої полімеризації.

7. Пластифікація полімерів як ефективний прийом зміни структури та властивостей полімерів. Загальна характеристика наповнювачів та пластифікаторів полімерів. Деформація полімерів, її застосування для зміни властивостей матеріалу.

8. Поверхнева модифікація полімерних матеріалів. Методи визначення зміни поверхні полімерів. Оцінка морфології полімерних матеріалів. Визначення поверхневого натягу та кутів змочування полімерів. Метод молекулярного зонду в дослідженнях полімерів. Динамічний дилатометричний метод дослідження температурних переходів в полімерах.

9. Використання наповнювачів для регулювання та надання специфічності властивостям полімерів. Модифікація полімерного матеріалу через накладання зовнішнього поля механічних та електричних сил. Вплив температури, умов охолодження та кристалізації.

Список літератури

1. Новые методы исследования полимеров, издательство «Наукова думка», Киев-1975, с.29-115.
2. М.М. Братичак, Р.-Т. Сікорський. Основи синтезу і реакційної здатності високосолекулярних сполук. Львів-2003.-338с.
3. В.В. Нижник, Соломко. Пластифицированные кристаллизующиеся термопласты. Итоги науки и техники в кн. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т.11, С.245-411.
4. А.А. Качан, В.А. Шрубович. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров, издательство «Наукова думка», 1973.158 с.
5. А.А. Касьянова, Л.Е. Добрынина. Лабораторный практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений, издательство «Москва», 1979. С.73-129.

Упорядник - д.х.н., проф. Нижник Валерій Васильович

