

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА  
Хімічний факультет**

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

**«ЗАТВЕРДЖУЮ»**

Заступник декана  
з навчальної роботи

Павленко **В.О.**



« 30 » грудня 2018 року

**ПРОГРАМА  
НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ**

**ВИБРАНІ РОЗДІЛИ ПОЛІМЕРНОЇ ХІМІЇ**

галузі знань **10 Природничі науки**  
спеціальність **102 Хімія**  
освітній рівень **“бакалавр”**  
освітня програма **Хімія**  
вид дисципліни **Вибіркова**

Форма навчання **денна**  
Навчальний рік **2018/2019**  
Семестр **VIII**  
Кількість кредитів ECTS **3 кредити** (VIII семестр програми підготовки за ОР «бакалавр»)  
Мова викладання, навчання та оцінювання  
**українська**  
Форма контролю **іспит**

Викладач (лектор): **Студзинський Сергій Леонідович**

Пролонговано: на **2019/2020** н.р. Д. Свтецький (« **3** » 04 2019 р.  
на **2020/2021** н.р. \_\_\_\_\_ (« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**КИЇВ – 2018**

затверджена на засіданні кафедри хімії високомолекулярних сполук  
Протокол № 12 від "11" травня 2018 року

Завідувач кафедри Савченко І.О. (Савченко І.О.)

Схвалено науково - методичною комісією факультету за напрямом підготовки  
0401 Природничі науки, спеціальністю 04010101 Хімія

Голова науково-методичної комісії Амірханов В.М. (Амірханов В.М)

Протокол № 6 від "30" 05 2018 року

Голова науково-методичної комісії Ройк О.С. ( Ройк О.С. )

« 3 » 04 2019 року

Протокол № ..... від "....." 20\_\_ року

Голова науково-методичної комісії \_\_\_\_\_ ( \_\_\_\_\_ )

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ року

## ВСТУП

Програма вивчення навчальної дисципліни “ *Вибрані розділи полімерної хімії*” складена відповідно до освітньо-професійної програми підготовки за напрям підготовки 0401 Природничі науки, спеціальності 040101 Хімія, спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

**Предметом** вивчення навчальної дисципліни є вивчення специфіки протікання реакцій і елементарних фізико-хімічних процесів в полімерах. Вивчення особливостей та методів дослідження динаміки елементарних процесів в полімерах та будови активних реакційноздатних центрів, що обумовлюють ці процеси, впливу різних факторів на фізико-хімічні процеси в полімерах та композиційних матеріалах на їх основі різної природи та архітектури.

**Міждисциплінарні зв'язки:** необхідно є теоретичні підготовка, що надається студенту загальними курсами «Органічна хімія», «Хімія високомолекулярних сполук», «Фотохімія», «Спектральні методи дослідження м/п», «Фізична хімія».

## ВСТУП

Навчальна дисципліна є складовою освітньо-професійної програми підготовки фахівців за освітньо-кваліфікаційним рівнем "бакалавр" галузі знань хімія, за напрямом підготовки 0401 Природничі науки, спеціальність 04010101 – хімія високомолекулярних сполук.

Викладається у 8 семестрі в обсязі – **108 год.**

На вивчення навчальної дисципліни відводиться 108 годин /3,0 кредитів ECTS. Зокрема: лекції –40 год., практичні роботи – 24 год. Самостійні роботи 64 годин. У курсі передбачено **3** змістових модулі та **3** модульна(і) контрольна(і) робота(и).

Завершується дисципліна – **іспитом.**

**Мета дисципліни** – надати студентам уявлення про особливості хімічних реакцій полімерів у порівнянні з аналогічними реакціями низькомолекулярних сполук та вивчити особливості хімічної фізики елементарних фізико-хімічних процесів в полімерах.

**Завдання** – ознайомити студентів з основними сучасними уявленнями хімічної фізики елементарних фізико-хімічних процесів в полімерах, а також з деякими методам реєстрації та встановлення будови реакційно-здатних інтермедіатів цих процесів. Ознайомити студентів із сучасними шляхами застосування деяких характерних фізико-хімічних процесів, що відбуваються в полімерних системах, а також з сучасними застосуваннями високофункціональних полімерних матеріалів, в яких використовуються такі процеси.

Структура курсу

В результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен

**знати:** базові теоретичні положення фізико-хімії полімерів, хімії високомолекулярних сполук, методів ідентифікації та дослідження активних частинок в полімерних системах.

**вміти:** описувати та аналізувати фізико-хімічні процеси, що відбуваються в полімерах в різних умовах відповідно до матеріалу кожної теми.

**Місце дисципліни** (в структурно-логічній схемі підготовки фахівців відповідного напрямку).

**Зв'язок з іншими дисциплінами.**

## Контроль знань і розподіл балів, які отримують студенти.

Контроль здійснюється за модульно-рейтинговою системою.

У змістовий модуль 1 (ЗМ1) входять теми 1 - 6, а у змістовий модуль 2 (ЗМ2) – теми - 7-13, а у змістовий модуль 3 (ЗМ3) – теми - 14-16. Обов'язковим для іспиту є набрати не менше як 36 балів за 3 змістовні модулі.

Оцінювання за формами контролю: (як приклад)

	ЗМ1		ЗМ 2		ЗМ3	
	Min. – 12 балів	Max. – 20 балів	Min. – 12 балів	Max. – 20 балів	Min. – 12 балів	Max. – 20 балів
Усна відповідь	1	1	1	1	1	2
Доповнення	1	2	1	2	1	1
Самостійна робота	1	2	1	2	1	2
Модульна контрольна робота 1	9	15				
Модульна контрольна робота 2			9	15		
Модульна контрольна робота 3					9	15

„3” – мінімальна/максимальна оцінку, яку може отримати студент.  
<sup>1</sup> – мінімальна/максимальна залікова кількість робіт чи завдань

Для студентів, які набрали сумарно меншу кількість балів ніж критично-розрахунковий мінімум – **36** балів для одержання іспиту обов'язково перескладання

У випадку відсутності студента з поважних причин відпрацювання та перездачі МКР здійснюються у відповідності до „Положення про порядок оцінювання знань студентів при кредитно-модульній системі організації навчального процесу” від 1 жовтня 2010 року.

**При простому розрахунку отримаємо:**

	Змістовий модуль 1	Змістовий модуль 2	Змістовий модуль 3	іспит	Підсумкова оцінка
Мінімум	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>24</b>	<b>60</b>
Максимум	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>100</b>

**При цьому, кількість балів:**

- **1-34** відповідає оцінці «незадовільно» з обов'язковим повторним вивченням дисципліни;
- **35-59** відповідає оцінці «незадовільно» з можливістю повторного складання;
- **60-64** відповідає оцінці «задовільно» («достатньо»);
- **65-74** відповідає оцінці «задовільно»;
- **75 - 84** відповідає оцінці «добре»;
- **85 - 89** відповідає оцінці «добре» («дуже добре»);
- **90 - 100** відповідає оцінці «відмінно».

**Шкала відповідності (за умови іспиту)**

За 100 – бальною	За національною
------------------	-----------------

шкалою	шкалою	
90 – 100	5	відмінно
85 – 89	4	добре
75 – 84		
65 – 74	3	задовільно
60 – 64		
35 – 59	2	не задовільно
1 – 34		

## ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

### Змістовий модуль 1 Специфіка протікання фізико-хімічних процесів в полімерних середовищах.

**ТЕМА 1** Особливості протікання фізико-хімічних процесів у конденсованому стані, зокрема у полімерних середовищах. (2 год.)<sup>1</sup>

Вплив рухливості середовища на протікання хімічних реакцій та фізичних процесів в полімерах.

**ТЕМА 2.** Класифікація режимів протікання фізико-хімічних процесів в твердих полімерах. (2 год.)

Характеристичні масштаби часу фізико-хімічних процесів. Особливості протікання бімолекулярних процесів в комірці полімеру.

**ТЕМА 3.** Протікання фізико-хімічних процесів в полімерах в умовах повної кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. (6 год.)

Елементи дисперсійної кінетики. Конкретні приклади процесів, протікання яких носить дисперсійний характер (в кінетичному, мікро- та макродифузійному режимах). Приклади аналізу дисперсійної кінетики.

**ТЕМА 4.** Протікання фізико-хімічних процесів в полімерах в умовах часткової кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. (2 год.)

Невідворотні реакції. Прояви кінетичної неоднорідності у процесах радикальної полімеризації.

**ТЕМА 5.** Спектр реакційної здатності та явище спектральної дифузії. (4 год.)

Характерні приклади процесів спектральної дифузії в реальних системах. Механізми спектральної дифузії. Кінетична характеристика спектральної дифузії в реальних полімерних системах.

**Змістовий модуль 2** Елементи хімічної фізики елементарних фізико-хімічних процесів за участю активних центрів різної природи в полімерах.

**ТЕМА 6.** Механізми елементарних процесів за участю активних центрів в полімерах. (2 год.)

Хімічна фізика елементарних реакцій в полімерах. Активні центри та їхня міграція в полімерних системах. Радикали, йони, йон-радикали та їх пари в твердих полімерах. Процеси народження, рекомбінації та транспорту. Активні центри молекулярного руйнування полімерів. Механізми міграції активних центрів в полімері. Елементарна динаміка та механізми реакцій радикальних та йон-радикальних пар в комірці полімеру. Застосування люмінесцентних та парамагнітних зондів для дослідження динаміки радикальних реакцій в полімерах.

**ТЕМА 7.** Спінова хімія елементарних фізико-хімічних процесів за участю

---

<sup>1</sup> Зазначається загальна кількість годин з урахуванням лекцій, практичних (семінарських, лабораторних) і самостійної роботи.

парамагнітних активних центрів в полімерах. Фотогенерація і елементарна динаміка заряду в полімерах. (2год.)

Квантові ефекти в радикальних парах. Вплив зовнішніх та локальних магнітних полів на хімічні реакції в полімерах. Механізми та динаміка синглет-триплетних переходів в гемінальних радикальних та йон-радикальних парах. Каталіз інтеркомбінаційних переходів в гемінальних парах змінними магнітними полями. Спінова статистика. Явище спінового каталізу. Каталіз триплетними екситонами. Магнітний ізотопний ефект в реакціях радикальних пар. Приклади реалізацій в полімерних системах. Фотогенерація, транспорт та елементарна динаміка нерівноважних носіїв заряду і зарядових пар в полімерах.

### **Змістовий модуль 3** Елементи механохімії полімерів.

#### **ТЕМА 8.** Вступ до механохімії. (4год.)

Загальні відомості про механохімію. Предмет механохімії. Класифікація механохімічних процесів. Основні типи механохімічних перетворень. Механохімічні процеси характерні для полімерних систем. Процеси перетворення пружної енергії в твердих тілах. Деформація міжатомних зв'язків та виникнення коливально-збуджених станів, електронних збуджень, процеси іонізації, розриву та перегрупування міжатомних зв'язків, а також процеси масопереносу в умовах механічного впливу. Області застосування механохімічних процесів.

#### **ТЕМА 9.** Механізми та кінетика механохімічних реакцій. (2год.)

Механізми механохімічних перетворень – рівноважні та нерівноважні процеси. Первинні активні центри в механохімічних реакціях. Динаміка елементарних актів механохімічних перетворень. Процеси разупорядкування структури, структурної релаксації та деформаційна рухливість під час механохімічних перетворень. Особливості кінетики механохімічних перетворень. Формальна кінетика механохімічних реакцій – Реакції в постійних та змінних механічних полях; особливості кінетики реакцій в полідисперсних системах. Приклади. Кінетичні особливості механічної деструкції макромолекул. Механізми деяких типових механохімічних перетворень. Основні напрямки хімічних перетворень полімерів в умовах механічного впливу. Елементарні реакції в механохімічних процесах. Механокрекінг.

#### **ТЕМА 10.** Механохімія деформації та руйнування полімерів. (2год.)

Багатостадійний ланцюговий механізм механохімічних процесів в полімерах. Механохімія деформації полімерів. Локальний характер деформації та руйнування полімерів. Взаємопов'язаність процесів деформації та руйнування полімерів. Кінетичні аспекти механохімічних процесів в полімерах в сталих механічних полях. Хімічна релаксація механічної напруги. Деякі аспекти хемореології полімерних систем. Механохімія руйнування полімерів. Механохімічний механізм руйнування полімерних матеріалів. Процеси механодеструкції та механодеполімеризації та їх механізми.

#### **ТЕМА 11.** Механохімічний синтез. (2год.)



Механохімічна полімеризація - механохімічна полімеризація кристалічних мономерів; механохімічна полімеризація, ініційована кристалічними неорганічними сполукам; ініціювання механохімічної полімеризації та кополімеризації в умовах відсутності механоініціаторів. Механохімічна блок-кополімеризація та графт-полімеризація. Механохімічна поліконденсація. Механічно активовані полімераналогічні перетворення та фотохімічні процеси. Інші споріднені механохімічні процеси в полімерах. Механохімія полімерів з супрамолекулярними механофорами.

**ТЕМА 12.** Фізичні явища, що супроводжують механохімічні процеси в полімерах. Механоемісія. (2год.)

Фізичні явища, що супроводжують механодеструкцію та руйнування полімерів. Механічно індуквані фазові перетворення. Явища механоемісії. Типи та механізми механоемісійних явищ в полімерах. Механоемісійні явища, як наслідок електронного збудження та іонізації в умовах механічного впливу. Взаємозв'язок механохімічних процесів та механоемісійних явищ.

**ТЕМА 13.** Механохромізм органічних, зокрема полімерних сполук. (4год.)

Типи та механізми механохромних явищ. Явище п'єзохромізму. Механохромізм, як наслідок механічно індукованих структурних фазових переходів. Механічно індуквана люмінесценція та її механізми. Полімерні механофлуорохромні матеріали - матеріали, механофлуорохромізм яких обумовлений хімічними реакціями полімеру-механофору та матеріали, механофлуорохромізм яких обумовлений змінами упаковки макромолекул. Механофлуорохромні полімерні композити.

**СТРУКТУРА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ  
ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН ЛЕКЦІЙ**

№	Назва лекції	лекції	Лаб.р.	С.Р.
<b>Змістовий модуль 1</b> Специфіка протікання фізико-хімічних процесів в полімерних середовищах.				
1	<b>Тема 1</b> Особливості протікання фізико-хімічних процесів у конденсованому стані, зокрема у полімерних середовищах. Вплив рухливості середовища на протікання хімічних реакцій та фізичних процесів в полімерах.	4		4
2	<b>Тема 2</b> Класифікація режимів протікання фізико-хімічних процесів в твердих полімерах. Характеристичні масштаби часу фізико-хімічних процесів. Особливості протікання бімолекулярних процесів в комірці полімеру.	2	4	4
3	<b>Тема 3</b> Протікання фізико-хімічних процесів в полімерах в умовах повної кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. Елементи дисперсійної кінетики. Конкретні приклади процесів, протікання яких носить дисперсійний характер (в кінетичному, мікро- та макродифузійному режимах). Приклади аналізу дисперсійної кінетики – загальна схема та аналіз конкретних систем.	6		4
4	<b>Тема 4</b> Протікання фізико-хімічних процесів в полімерах в умовах часткової кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. Невідворотні реакції. Прояви кінетичної неоднорідності у процесах радикальної полімеризації.	2		4

5	<b>Тема 5</b> Спектр реакційної здатності та явище спектральної дифузії. Характерні приклади процесів спектральної дифузії в реальних системах. Механізми спектральної дифузії. Кінетична характеристика спектральної дифузії в реальних полімерних системах.	4	2	10
<b>Змістовий модуль 2</b> Олігомери безпосереднього застосування.				
6	<b>Тема 6.</b> Механізми елементарних процесів за участю активних центрів в полімерах. (2год.) Хімічна фізика елементарних реакцій в полімерах. Активні центри та їхня міграція в полімерних системах. Радикали, йони, йон-радикали та їх пари в твердих полімерах. Процеси народження, рекомбінації та транспорту. Активні центри молекулярного руйнування полімерів. Механізми міграції активних центрів в полімері. Елементарна динаміка та механізми реакцій радикальних та йон-радикальних пар в комірці полімеру. Застосування люмінесцентних та парамагнітних зондів для дослідження динаміки радекальних реакцій в полімерах.	2		2

7	<p><b>Тема 7</b> Спінова хімія елементарних фізико-хімічних процесів за участю парамагнітних активних центрів в полімерах. Фотогенерація і елементарна динаміка заряду в полімерах. Квантові ефекти в радикальних парах. Вплив зовнішніх та локальних магнітних полів на хімічні реакції в полімерах. Механізми та динаміка синглет-триплетних переходів в гемінальних радикальних та йон-радикальних парах. Каталіз інтеркомбінаційних переходів в гемінальних парах змінними магнітними полями. Спінова статистика. Явище спінового каталізу. Каталіз триплетними екситонами. Магнітний ізотопний ефект в реакціях радикальних пар. Приклади реалізацій в полімерних системах. Фотогенерація, транспорт та елементарна динаміка нерівноважних носіїв заряду і зарядових пар в полімерах.</p>	2		4
<b>Змістовий модуль 3</b> Олігомери – хімічні реагенти.				
8	<p><b>Тема 8.</b> Вступ до механохімії. Загальні відомості про механохімію. Предмет механохімії. Класифікація механохімічних процесів. Основні типи механохімічних перетворень. Механохімічні процеси характерні для полімерних систем. Процеси перетворення пружної енергії в твердих тілах. Деформація міжатомних зв'язків та виникнення коливально-збуджених станів, електронних збуджень, процеси іонізації, розриву та перегрупування міжатомних зв'язків, а також процеси масопереносу в умовах механічного впливу. Області застосування механохімічних процесів.</p>			

9	<p><b>Тема 9.</b> Механізми та кінетика механохімічних реакцій. Механізми механохімічних перетворень – рівноважні та нерівноважні процеси. Первинні активні центри в механохімічних реакціях. Динаміка елементарних актів механохімічних перетворень. Процеси разупорядкування структури, структурної релаксації та деформаційна рухливість під час механохімічних перетворень. Особливості кінетики механохімічних перетворень. Формальна кінетика механохімічних реакцій – Реакції в постійних та змінних механічних полях; особливості кінетики реакцій в полідисперсних системах. Кінетичні особливості механічної деструкції макромолекул. Механізми деяких типових механохімічних перетворень. Основні напрямки хімічних перетворень полімерів в умовах механічного впливу. Елементарні реакції в механохімічних процесах. Механокрекінг.</p>			
10	<p><b>Тема 10.</b> Механохімія деформації та руйнування полімерів. Багатостадійний ланцюговий механізм механохімічних процесів в полімерах. Механохімія деформації полімерів. Локальний характер деформації та руйнування полімерів. Взаємопов'язаність процесів деформації та руйнування полімерів. Кінетичні аспекти механохімічних процесів в полімерах в сталих механічних полях. Хімічна релаксація механічної напруги. Деякі аспекти хемореології полімерних систем. Механохімія руйнування полімерів. Механохімічний механізм руйнування полімерних матеріалів. Процеси механодеструкції та механодеполімеризації та їх механізми.</p>	2		

11	<p><b>Тема 11.</b> Механохімічний синтез. Механохімічна полімеризація - механохімічна полімеризація кристалічних мономерів; механохімічна полімеризація, ініційована кристалічними неорганічними сполукам; ініціювання механохімічної полімеризації та кополімеризації в умовах відсутності механоініціаторів. Механохімічна блок-кополімеризація та графт-полімеризація. Механохімічна поліконденсація. Механічно активовані полімераналогічні перетворення та фотохімічні процеси. Інші споріднені механохімічні процеси в полімерах. Механохімія полімерів з супрамолекулярними механофорами.</p>	2		
12	<p><b>Тема 12</b> Фізичні явища, що супроводжують механохімічні процеси в полімерах. Механоємісія. Фізичні явища, що супроводжують механодеструкцію та руйнування полімерів. Механічно індуквані фазові перетворення. Явища механоємісії. Типи та механізми механоємісійних явищ в полімерах. Механоємісійні явища, як наслідок електронного збудження та іонізації в умовах механічного впливу. Взаємозв'язок механохімічних процесів та механоємісійних явищ.</p>	2		4
13	<p><b>Тема 13</b> Механохромізм органічних, зокрема полімерних сполук та споріднені явища. Типи та механізми механохромних явищ. Явище п'єзохромізму. Механохромізм, як наслідок механічно індукваних структурних фазових переходів. Механічно індуквана люмінесценція та її механізми. Полімерні механофлуорохромні матеріали - матеріали, механофлуорохромізм яких обумовлений хімічними реакціями полімеру-механофору та матеріали, механофлуорохромізм яких обумовлений змінами упаковки макромолекул. Механофлуорохромні полімерні композити.</p>	2	4	4

	<b>Всього</b>	<b>40</b>	<b>24</b>	<b>64</b>
--	---------------	-----------	-----------	-----------

Загальний обсяг **108 год.**, в тому числі:

Лекцій – **40 год.**

Лабораторні роботи – **24 год.**

Самостійні роботи – **64 год.**

## **ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1**

Специфіка протікання фізико-хімічних процесів в полімерних середовищах.

**ТЕМА 1.** Особливості протікання фізико-хімічних процесів у конденсованому стані, зокрема у полімерних середовищах. (2 год.)<sup>2</sup>

**Лекція 1** Вступ. Вплив рухливості середовища на протікання хімічних реакцій та фізичних процесів в полімерах.

**Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

Явище нівелювання реакційної здатності реагентів в полімерній матриці. Компенсаційний ефект.

**Контрольні запитання та завдання**

1. В чому полягає різниця протікання хімічних процесів в конденсованому стані та в газовій фазі.
2. Як рухливість середовища впливає на протікання фізико-хімічних процесів в полімерах. Навести конкретні приклади.
3. Урахування впливу рухливості середовища при кінетичному описанні процесів в конденсованій фазі.
4. На прикладі мономолекулярного процесу продемонструйте можливість неklasичного з точки зору монохроматичної кінетики характеру протікання такого процесу в конденсованому стані, наприклад в полімері.
5. Що таке компенсаційний ефект і чому його прояв є характерним для процесів в твердих полімерах? Наведіть конкретний приклад.

**Рекомендована література:**

1. Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И., Лебедев Я.С. Связь между молекулярной и химической динамикой для элементарных радикальных реакций в вязких средах // Успехи химии, 1993, Том 62, № 6, С. 547-565.
2. Карпухин О.Н. Влияние подвижности среды на формально-кинетические закономерности протекания химических реакций в конденсированной фазе // Успехи химии, Том XLVII, № 6, 1978, С. 1119-1143.
3. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1990. 288 с.
4. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука. 1988. 368 с.
5. Plonka A. Dispersive kinetics. - Springer-Science+Business Media. 2001. 234 p.
6. Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник: Выпуск 5, Под редакцией акад. АН СССР Колотыркина Я.М., М. Химия, 1985, 264 с.
7. Кулезнев В.Н., Шершнеv В.А. Химия и физика полимеров. СПб.-М., Лань, 2014.- 368 с.

---

<sup>2</sup> Ззначається загальна кількість годин з урахуванням лекцій, практичних (семінарських, лабораторних) і самостійної роботи.



**ТЕМА 2** Класифікація режимів протікання фізико-хімічних процесів в твердих полімерах. (2 год.).

**Лекція 2** Характеристичні масштаби часу фізико-хімічних процесів. Класифікація режимів протікання фізико-хімічних процесів в твердих полімерах в залежності від співвідношення характерних часів -  $\tau_{ch}$ ,  $\tau_e$  та  $\tau_c$  – класична область, область повної та часткової кінетичної нееквівалентності реагентів та область швидких нестационарних процесів. Особливості протікання бімолекулярних процесів в комірці полімеру.

**Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

Методи визначення молекулярних мас. Віскозиметрія. Ебуліоскопія. Осмометрія. Світлорозсіювання. Седиментація. Фракціонування полімерів. Криві ММР та способи їх побудови.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Кінетичний та дифузійний режим протікання бімолекулярного процесу в комірці полімеру. Закон додавання кінетичних опорів.
2. Що характеризує час життя активних центрів ( $t_c$ ), що ведуть процес? Навести приклад.
3. Що таке час кореляції між частинками в середовищі ( $t_c$ )? Навести приклад.
4. Як можуть співвідноситися між собою часи  $t_{ch}$ ,  $t_e$  та  $t_c$ ? Наведіть конкретні приклади процесів, що відповідають різним можливим ситуаціям.
5. Класифікація режимів протікання фізико-хімічних процесів в твердих полімерах в залежності від співвідношення характерних часів  $t_{ch}$ ,  $t_e$  та  $t_c$  – дати коротку характеристику кожній кінетичній області. Які з перерахованих режимів характерні для процесів в полімерах?

**Рекомендована література:**

1. Карпухин О.Н. Влияние подвижности среды на формально-кинетические закономерности протекания химических реакций в конденсированной фазе // Успехи химии, Том XLVII, № 6, 1978, С. 1119-1143.
2. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука. 1988. 368 с.
3. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М., «Высшая школа», 1976, 375 с.
4. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика., М. «Химия», 2000, 568 с.
5. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1990. 288 с.

**ТЕМА 3** Протікання фізико-хімічних процесів в полімерах в умовах повної кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. (6 год.).

**Лекція 3** Дисперсійна (поліхронна) кінетика фізико-хімічних процесів в полімерах. Ознаки та загальні риси дисперсійної кінетики. Елементи дисперсійної кінетики на прикладі процесів 1-го та 2-го порядку. Основні кінетичні наближення, що використовуються при аналізі процесів з дисперсійним характером протікання. Характерні типи розподілу реагуючих частинок за константою швидкості процесу.

**Завдання для самостійної роботи (4 год.)**  
(індивідуальні завдання)

**Контрольні запитання та завдання**

1. Дисперсійний характер кінетики фізико-хімічних процесів в полімерах, чим він зумовлений?
2. Розподіл реагентів за реакційною здатністю в полімерах – активаційні параметри розподілу. Розподіл за енергіями активації та за величиною ентропії активації.
3. Наближення, що використовують в аналізі поліхронних процесів в полімерах, їх обґрунтування. Навести приклади.
4. Що таке явище кінетичної зупинки процесу? Чим воно зумовлено? Навести приклад.
5. Наведіть найпоширеніші типи експериментального розподілу реагуючих частинок за константою швидкості процесу.
6. Що означає з фізичної (термодинамічної) точки зору наявність розподілу константи швидкості процесу  $k$  за величиною передекспоненційного множника?
7. Що являють собою криві розморожування? Для випадку процесу першого порядку з дисперсійним характером протікання в умовах рівномірного розподілу константи швидкості  $k$  тільки за енергією активації  $E$  (від  $E_{\min}$  до  $E_{\max}$ ) покажіть як з експериментальної кривої розморожування визначити вигляд функції розподілу  $f(E)$ ? Що є показником рівномірного характеру функції розподілу  $f(E)$  (тобто того, що  $f(E) = \text{const}$  при  $E_{\min} < E < E_{\max}$ ); що є критерієм того, що розподіл константи швидкості  $k$  має місце саме за енергією активації?
8. Основні ознаки дисперсійного характеру кінетики протікання фізико-хімічних процесів у конденсованих середовищах.
9. Чому дисперсійна кінетика процесів в полімерах носить ступінчастий характер? Чи зупиняється відповідний фізико-хімічний процес при «виході» величини глибини перетворення на відповідну сходинку? Якщо ні, то як описується динаміка такого процесу в цих умовах (поясніть на конкретному прикладі)?

**Рекомендована література:**

1. Plonka A. Dispersive kinetics. - Springer-Science+Business Media. 2001. 234 p.
2. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука. 1988. 368 с.

3. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1990. 288 с.
4. Margolin A.L. Polychronous kinetics with diffusion over the reaction state spectrum // Kinetics and Catalysis, Volume 49, Issue 2, 2008, pp. 161–166.
5. Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник: Выпуск 5, Под редакцией акад. АН СССР Колотыркина Я.М., М. Химия, 1985, 264 с.

**Лекція 4** Конкретні приклади процесів в полімерах, протікання яких носить дисперсійний характер (в кінетичному, мікро- та макродифузійному режимах) - дифузія кисню в полімерах, рекомбінація макрорадикалів та радикальних пар низькомолекулярних радикалів в полімерах, приєднання кисню до алкільних макрорадикалів, термічний розклад макрорадикалів, міграція активних центрів в полімерах, реакції заміщення макрорадикалів. Явище батохромної люмінесценції в аморфних полімерних системах. Кінетична неоднорідність процесів радикальної полімеризації. Дифузія та приєднання кисню до макрорадикалів. Деякі відомості про дифузійні процеси, зокрема в полімерних середовищах.

**Завдання для самостійної роботи (4 год.)**  
(індивідуальні завдання)

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Як з кінетичної точки зору розрізнити випадки рівномірного розподілу реагуючих частинок за енергією активації та за величиною передекспоненційного множника?
2. Поліхронність процесів в полімерах в кінетичному режимі. Наведіть характерний приклад.
3. Поліхронність процесів в полімерах в мікродифузійному режимі. Чим вона обумовлена? Наведіть характерний приклад.
4. Поліхронність процесів в полімерах в макродифузійному режимі. Наведіть характерний приклад.
5. Природа дифузійних сил. Закони Фіка. Коефіцієнт дифузії. Найпростіші задачі дифузійної кінетики.
6. Які процеси описує макрокінетика. Наведіть характерний приклад.
7. Наведіть приклад поліхронного фотофізичного процесу в полімерному середовищі. Охарактеризуйте його основні риси та поясніть чим вони обумовлені.
8. Кінетична неоднорідність процесів емульсійної полімеризації - її причини та обумовлений нею дисперсійний характер протікання відповідних процесів.

### ***Рекомендована література:***

1. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1990. 288 с.

2. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука. 1988. 368 с.
3. Margolin A.L. Polychronous kinetics with diffusion over the reaction state spectrum // *Kinetics and Catalysis*, Volume 49, Issue 2, 2008, pp. 161–166.
4. Иванчев С.С., Павлюченко В.Н. Кинетическая неоднородность процессов радикальной полимеризации // *Успехи химии*, Том 63, № 8, 1994, С. 700-718.
5. Лебедев Я.С. // *Кинетика и катализ*, Том 6, 1965, с. 522-531.
6. Воробьев А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетике. – М.: Изд-во МГУ. 2003. 98с.
7. Леванов А.В. Макрокинетические задачи в общем курсе физической химии, М, 2016, 34 с.
8. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М. «Интеллект», 2008, 408 с.

**Лекція 5** Приклади аналізу дисперсійної кінетики та визначення відповідних параметрів розподілу за активаційних характеристиками реагуючих частинок – загальна схема та аналіз конкретних систем.

#### **Лабораторна робота (4 год.)**

Визначення активаційних параметрів конкретних поліхронних процесів в полімерах з відповідних експериментальних даних (дані надає викладач).

#### **Завдання для самостійної роботи (6 год.)**

Аналіз складних багатостадійних поліхронних процесів в полімерах на прикладі процесів дифузії та приєднання кисню до макрорадикалів в умовах коли перетворення відбувається під впливом кисню газової фази. Визначення лімітуючої стадії процесу.

#### **Контрольні запитання та завдання**

1. Дайте визначення та охарактеризуйте основні риси та умови реалізації наступних кінетичних режимів протікання складного процесу дифузії та приєднання кисню до макрорадикалів в полімері під впливом кисню газової фази:

- А) Мембранний режим протікання процесу.
- Б) Стаціонарний режим протікання процесу.
- В) Кінетичний режим протікання процесу.
- Г) Квазідифузійний режим протікання процесу

Для всіх випадків визначте характерний ефективний масштаб часу реакції.

2. Яким чином для хімічного процесу, що описується кінетичним законом першого порядку з набору експериментальних кривих  $n_{\text{стаб}}(T, t)$  можна визначити вигляд функції розподілу константи швидкості  $k$  та параметр (або параметри), за яким цей розподіл має місце (розподіл константи швидкості  $k$  за енергією активації  $E$ , передекспоненційним множником  $k_0$ , або за  $E$  та  $k_0$  одночасно) у загальному випадку, коли параметри розподілу точно не відомі? Відповідь обґрунтуйте.

**Рекомендована література:**

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука. 1988. 368 с.
2. Plonka A. Dispersive kinetics. - Springer-Science+Business Media. 2001. 234 p.
3. Лебедев Я.С. // Кинетика и катализ, Том 6, 1965, с. 522-531.
4. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1990. 288 с.

**ТЕМА 4** Протікання фізико-хімічних процесів в полімерах в умовах часткової кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. (2 год.)

**Лекція 6** Фізико-хімічні процеси в полімерах в умовах часткової кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. Невідворотні реакції. Прояви кінетичної неоднорідності у процесах радикальної полімеризації.

**Лабораторна робота (4 год.)**

Дослідження впливу гасителів збуджених триплетних станів на квантові виходи фосфоресценції та фотохімічного перетворення для невідвотної реакції фоторозкладу домішок бензофенону в поліметилметакрилаті методами оптичної та люмінесцентної спектроскопії.

**Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

Приклади невідвотних реакцій. Нерівноцінний конкурентний вплив кисню, як гасителя збуджених триплетних станів на квантові виходи фосфоресценції та фотохімічного перетворення для невідвотної реакції фоторозкладу домішок бензофенону в поліметилметакрилаті в умовах кінетичної нееквівалентності фотозбуджених молекул бензофенону та спровоковане ним відхилення поведінки системи від рівняння Штерна-Фольмера. Причини таких відхилень.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Невідвотні хімічні реакції – визначення, приклади, кінетичні особливості. В чому полягає причина їх «невідвотності»?
2. Порівняйте особливості та відмінності кінетики реакцій в умовах повної та часткової кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. З чим вони пов'язані? Відповідь обґрунтуйте.
3. Часткової кінетична нееквівалентність реагуючих частинок в процесах полімеризації в гомогенних системах - поясніть з чим вона пов'язана?

**Рекомендована література:**

1. Карпухин О.Н. Влияние подвижности среды на формально-кинетические закономерности протекания химических реакций в конденсированной фазе // Успехи химии, Том XLVII, № 6, 1978, С. 1119-1143.
2. Карпухин О.Н., Куценова А.В. // Высокомолекулярные соединения, Том 19Б, 1977, С. 344 .
3. Карпухин О.Н., Куценова А.В., Анисимов В.М., Шляпинтох В.Я. // Высокомолекулярные соединения, Том 15Б, 1973, с. 222.

4. Мардалейшвили И.Р., Кутыркин В.А., Карпухин О.Н., Анисимов В.М. Кинетика релаксации примесных молекул по их реакционной способности в твердых полимерах // Высокомолекулярные соединения, Том 26А, №7, 1984, С. 1513-1518.
5. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука. 1988. 368 с.
6. Мельников М.Я. (ред..) - Экспериментальные методы химии высоких энергий, М. Изд-во МГУ, 2009, 824 с.
7. Иванчев С.С., Павлюченко В.Н. Кинетическая неоднородность процессов радикальной полимеризации // Успехи химии, Том 63, № 8, 1994, С. 700-718.

#### **ТЕМА 5 Спектр реакційної здатності та явище спектральної дифузії. (4 год.)**

**Лекція 7** Спектр реакційної здатності системи реагуючих частинок. Його еволюція в процесі реакції та причини, що її обумовлюють. Явище спектральної дифузії, як механізм усереднення кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. Зміна спектра реакційної здатності системи за рахунок «відтоку» реагуючих частинок, обумовленого протіканням власне самої хімічної реакції та за рахунок спектральної дифузії.

#### **Лабораторна робота (6 год.)**

Визначення спектру реакційної здатності та активаційних параметрів енергетичних пасток для нерівноважних носіїв заряду в забарвлених фотопровідних полімерних композитах сенсibilізованих органічними барвниками методами діелектричної спектроскопії та термостимульованої люмінесценції.

#### **Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

Застосування методу термостимульованої деполаризації для дослідження спектру релаксаційних констант молекулярної релаксації як механізму спектральної дифузії на прикладі молекулярного руху (розподілу за активаційними параметрами – енергією активації молекулярного руху, частотним фактором та часам релаксації відповідних релаксаторів) полімерних діелектриків.

#### **Контрольні запитання та завдання**

1. Що таке спектр реакційної здатності. За рахунок яких факторів він може змінюватися в ході реакції?
2. Що таке явище вище спектральної дифузії. Чим воно зумовлено?
3. З чим пов'язаний той факт, що протікання великої кількості хімічних реакцій в полімерних матрицях при  $T \ll T_{\text{склування}}$  носить кінетично-дисперсійний характер, а при  $T$  значно вищих ніж  $T_{\text{склування}}$  переходить у режим близький до монохроматичного?

#### **Рекомендована література:**

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука. 1988. 368 с.

2. Margolin A.L. Polychronous kinetics with diffusion over the reaction state spectrum // Kinetics and Catalysis, Volume 49, Issue 2, 2008, pp. 161–166.
3. Мардалейшвили И.Р., Кутыркин В.А., Карпухин О.Н., Анисимов В.М. Кинетика релаксации примесных молекул по их реакционной способности в твердых полимерах // Высокомолекулярные соединения, Том 26А, №7, 1984, С. 1513-1518.
- 4 Мельников М.Я. (ред..) - Экспериментальные методы химии высоких энергий, М. Изд-во МГУ, 2009, 824 с.
5. Plonka A. Dispersive kinetics. - Springer-Science+Business Media. 2001. 234 p.

**Лекція 8** Характерні приклади процесів спектральної дифузії в реальних системах. Механізми спектральної дифузії: Спектральна дифузія спричинена тепловою молекулярною реорганізацією, Спектральна дифузія індукована механічною деформацією. Фотоіндукована спектральна дифузія. Спектральна дифузія індукована хімічною реакцією. Спрощена модель спектральної дифузії індукованої молекулярною релаксацією, що характеризується однією монохроматичною кінетичною константою швидкості, її невідповідність експерименту. Кінетична характеристика спектральної дифузії в реальних полімерних системах.

#### **Завдання для самостійної роботи (6 год.)**

Релаксація спектру реакційної здатності в умовах фотоокиснення кінетично нееквівалентних домішкових молекул конденсованих поліциклічних ароматичних вуглеводнів в аморфних полімерних матрицях при температурах нижчих температури склування. Дослідження характеристик спектру реакційної здатності та механізму і ефективності процесів спектральної дифузії в таких системах.

#### **Контрольні запитання та завдання**

1. Для випадку реакції фотоокиснення домішок ароматичних вуглеводнів в полімерах запропонуйте процедуру, яка б дозволяла досліджувати динаміку релаксації спектру реакційної здатності в таких системах. Відповідь обґрунтуйте. Наведіть конкретний приклад.
2. Які фотохімічні та фотофізичні процеси відбуваються в умовах фотоокиснення конденсованих ароматичних вуглеводнів – рубрену та нафтацену в полімерних матрицях, наприклад поліметилметакрилату, полістиролу та полікарбонату при  $T < T_{\text{склування}}$ ?
3. Наведіть приклад фотоіндукованої спектральної дифузії.
4. Наведіть приклад процесу спектральної дифузії індукованого хімічною реакцією.
5. Наведіть механічно індукованого приклад процесу спектральної дифузії хімічною реакцією.
6. Наведіть приклад механічно індукованого процесу спектральної дифузії
7. Молекулярна релаксація, як механізм спектральної дифузії.

8. Що означає з кінетичної точки зору неадекватність експериментальним даним «монохроматичної» моделі релаксації спектру реакційної здатності полімерної системи з одним часом релаксації? Відповідь обґрунтуйте.

**Рекомендована література:**

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1988, 368 с.
3. Мардалейшвили И.Р., Кутыркин В.А., Карпухин О.Н., Анисимов В.М. Кинетика релаксации примесных молекул по их реакционной способности в твердых полимерах // Высокомолекулярные соединения, Том 26А, №7, 1984, С. 1513-1518.
- 4 Мельников М.Я. (ред.) - Экспериментальные методы химии высоких энергий, М. Изд-во МГУ, 2009, 824 с.

**Контрольні запитання до I змістовного модуля**

1. В чому полягає різниця протікання хімічних процесів в конденсованому стані та в газовій фазі.
1. Як рухливість середовища впливає на протікання фізико-хімічних процесів в полімерах. Навести конкретні приклади.
2. Урахування впливу рухливості середовища при кінетичному описанні процесів в конденсованій фазі.
3. На прикладі мономолекулярного процесу продемонструйте можливість неklasичного з точки зору монохроматичної кінетики характеру протікання такого процесу в конденсованому стані, наприклад в полімері.
4. Що таке компенсаційний ефект і чому його прояв є характерним для процесів в твердих полімерах? Наведіть конкретний приклад.
5. Кінетичний та дифузійний режим протікання бімолекулярного процесу в комірці полімеру. Закон додавання кінетичних опорів.
6. Що характеризує час життя активних центрів ( $t_c$ ), що ведуть процес? Навести приклад.
7. Що таке час кореляції між частинками в середовищі ( $t_c$ )? Навести приклад.
8. Як можуть співвідноситися між собою часи  $t_{ch}$ ,  $t_c$  та  $t_c$ ? Наведіть конкретні приклади процесів, що відповідають різним можливим ситуаціям.
9. Класифікація режимів протікання фізико-хімічних процесів в твердих полімерах в залежності від співвідношення характерних часів  $t_{ch}$ ,  $t_c$  та  $t_c$  – дати коротку характеристику кожній кінетичній області. Які з перерахованих режимів характерні для процесів в полімерах?
10. Дисперсійний характер кінетики фізико-хімічних процесів в полімерах, чим він зумовлений?
11. Розподіл реагентів за реакційною здатністю в полімерах – активаційні параметри розподілу. Розподіл за енергіями активації та за величиною ентропії активації.
12. Наближення, що використовують в аналізі поліхронних процесів в полімерах, їх обґрунтування. Навести приклади.



13. Що таке явище кінетичної зупинки процесу? Чим воно зумовлено? Навести приклад.
14. Наведіть найпоширеніші типи експериментального розподілу реагуючих частинок за константою швидкості процесу.
15. Що означає з фізичної (термодинамічної) точки зору наявність розподілу константи швидкості процесу  $k$  за величиною передекспоненційного множника?
16. Що являють собою криві розморожування? Для випадку процесу першого порядку з дисперсійним характером протікання в умовах рівномірного розподілу константи швидкості  $k$  тільки за енергією активації  $E$  (від  $E_{\min}$  до  $E_{\max}$ ) покажіть як з експериментальної кривої розморожування визначити вигляд функції розподілу  $f(E)$ ? Що є показником рівномірного характеру функції розподілу  $f(E)$  (тобто того, що  $f(E) = \text{const}$  при  $E_{\min} < E < E_{\max}$ ); що є критерієм того, що розподіл константи швидкості  $k$  має місце саме за енергією активації?
17. Основні ознаки дисперсійного характеру кінетики протікання фізико-хімічних процесів у конденсованих середовищах.
18. Чому дисперсійна кінетика процесів в полімерах носить ступінчастий характер? Чи зупиняється відповідний фізико-хімічний процес при «виході» величини глибини перетворення на відповідну сходинку? Якщо ні, то як описується динаміка такого процесу в цих умовах (поясніть на конкретному прикладі)?
19. Як з кінетичної точки зору розрізнити випадки рівномірного розподілу реагуючих частинок за енергією активації та за величиною передекспоненційного множника?
20. Поліхронність процесів в полімерах в кінетичному режимі. Наведіть характерний приклад.
21. Поліхронність процесів в полімерах в мікродифузійному режимі. Чим вона обумовлена? Наведіть характерний приклад.
22. Поліхронність процесів в полімерах в макродифузійному режимі. Наведіть характерний приклад.
23. Природа дифузійних сил. Закони Фіка. Коефіцієнт дифузії. Найпростіші задачі дифузійної кінетики.
24. Які процеси описує макрокінетика. Наведіть характерний приклад.
25. Наведіть приклад поліхронного фотофізичного процесу в полімерному середовищі. Охарактеризуйте його основні риси та поясніть чим вони обумовлені.
26. Кінетична неоднорідність процесів емульсійної полімеризації - її причини та обумовлений нею дисперсійний характер протікання відповідних процесів.
27. Дайте визначення та охарактеризуйте основні риси та умови реалізації наступних кінетичних режимів протікання складного процесу дифузії та приєднання кисню до макрорадикалів в полімері під впливом кисню газової фази:

- А) Мембранний режим протікання процесу.
- Б) Стаціонарний режим протікання процесу.
- В) Кінетичний режим протікання процесу.
- Г) Квазідифузійний режим протікання процесу

Для всіх випадків визначте характерний ефективний масштаб часу реакції.

27. Яким чином для хімічного процесу, що описується кінетичним законом першого порядку з набору експериментальних кривих  $n_{\text{стаб}}(T, t)$  можна визначити вигляд функції розподілу константи швидкості  $k$  та параметр (або параметри), за яким цей розподіл має місце (розподіл константи швидкості  $k$  за енергією активації  $E$ , передекспоненційним множником  $k_0$ , або за  $E$  та  $k_0$  одночасно) у загальному випадку, коли параметри розподілу точно не відомі? Відповідь обґрунтуйте.
28. Невідворотні хімічні реакції – визначення, приклади, кінетичні особливості. В чому полягає причина їх «невідворотності»?
29. Порівняйте особливості та відмінності кінетики реакцій в умовах повної та часткової кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. З чим вони пов'язані? Відповідь обґрунтуйте.
30. Часткової кінетична нееквівалентність реагуючих частинок в процесах полімеризації в гомогенних системах - поясніть з чим вона пов'язана?
31. Що таке спектр реакційної здатності. За рахунок яких факторів він може змінюватися в ході реакції?
32. Що таке явище вище спектральної дифузії. Чим воно зумовлено?
33. З чим пов'язаний той факт, що протікання великої кількості хімічних реакцій в полімерних матрицях при  $T \ll T_{\text{склування}}$  носить кінетично-дисперсійний характер, а при  $T$  значно вищих ніж  $T_{\text{склування}}$  переходить у режим близький до монохроматичного?
34. Для випадку реакції фотоокиснення домішок ароматичних вуглеводнів в полімерах запропонуйте процедуру, яка б дозволяла досліджувати динаміку релаксації спектру реакційної здатності в таких системах. Відповідь обґрунтуйте. Наведіть конкретний приклад.
35. Які фотохімічні та фотофізичні процеси відбуваються в умовах фотоокиснення конденсованих ароматичних вуглеводнів – рубрену та нафтацену в полімерних матрицях, наприклад поліметилметакрилату, полістиролу та полікарбонату при  $T < T_{\text{склування}}$ ?
36. Наведіть приклад фотоіндукованої спектральної дифузії.
37. Наведіть приклад процесу спектральної дифузії індукованого хімічною реакцією.
38. Наведіть механічно індукованого приклад процесу спектральної дифузії хімічною реакцією.
39. Наведіть приклад механічно індукованого процесу спектральної дифузії.
40. Молекулярна релаксація, як механізм спектральної дифузії.
41. Що означає з кінетичної точки зору неадекватність експериментальним даним «монохроматичної» моделі релаксації

спектру реакційної здатності полімерної системи з одним часом релаксації? Відповідь обґрунтуйте.

**Змістовий модуль 2** Елементи хімічної фізики елементарних фізико-хімічних процесів за участю активних центрів різної природи в полімерах.

**Тема 6** Механізми елементарних процесів за участю активних центрів в полімерах. (2год.)

**Лекція 9** Хімічна фізика елементарних реакцій в полімерах. Активні центри та їхня міграція в полімерних системах. Радикали, йони, йон-радикали та їх пари в твердих полімерах. Процеси народження, рекомбінації та транспорту. Активні центри молекулярного руйнування полімерів. Фізична дифузія та хімічна естафета, як механізми міграції активних центрів в полімері. Естафетно-дифузійний механізм міграції активних центрів. Міграція активних центрів в полімері за участю низькомолекулярних домішок. Елементарна динаміка та механізми реакцій радикальних та йон-радикальних пар в комірці полімеру. Застосування люмінесцентних та парамагнітних зондів для дослідження динаміки радикальних реакцій в полімерах.

**Завдання для самостійної роботи (2 год.)**

Кількісні характеристики кінетики міграції активних центрів в полімерах.

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Механізми утворення радикальних та йонних активних центрів в полімерах. Комірковий ефект в полімерах. Схеми описання кінетичних наслідків коміркового ефекту в полімерах з урахуванням поступальної дифузії, а також поступального та обертального руху реагуючих фрагментів.
2. Обертання та обертальна дифузія, як лімітуючі стадія реакції в полімері.
3. Які механізм міграції активних центрів в полімерах ви знаєте?
4. Вплив орієнтації полімеру на комірковий ефект та динаміку елементарних фізико-хімічних процесів за участю активних центрів.
5. Механізми впливу сегментарної рухливості та рухливості середовища на динаміку елементарних фізико-хімічних процесів в полімерах.
6. Дифузійно-контрольовані елементарні процеси в полімерних системах.
7. Що таке люмінесцентні зонди? Як їх можна використовувати для дослідження елементарних процесів за участю активних центрів різної природи в полімерах?
8. Що таке парамагнітні зонди? Як їх можна використовувати для дослідження елементарних фізико-хімічних процесів в полімерах?

9. Як можна використовувати люмінесцентні та парамагнітні зонди в полімері для оцінки часів кореляції між частинками в середовищі?

**Рекомендована література:**

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука. 1988. 368 с.
2. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1990. 288 с.
3. Воробьев А.Х. Лекции по теории элементарного акта химических реакций в конденсированной фазе, Москва, 2000.
4. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика., М. «Химия», 2000, 568 с.
5. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. – Л. Химия, Ленинградское отделение. 1990, 432 с.
6. Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И., Лебедев Я.С. Связь между молекулярной и химической динамикой для элементарных радикальных реакций в вязких средах // Успехи химии, 1993, Том 62, № 6, С. 547-565.

**ТЕМА 7.** Спінова хімія елементарних фізико-хімічних процесів за участю парамагнітних активних центрів в полімерах. Фотогенерація і елементарна динаміка заряду в полімерах. (2год.)

**Лекція 10** Квантові ефекти в радикальних парах. Вплив зовнішніх та локальних магнітних полів на хімічні реакції в полімерах. Механізми та динаміка синглет-триплетних переходів в гемінальних радикальних та йон-радикальних парах – релаксаційний, Δg- та НТВ-механізми. Каталіз інтеркомбінаційних переходів в гемінальних парах змінними магнітними полями. Спінова статистика в гемінальних парах. Явище спінового каталізу. Каталіз триплетними екситонами, як особливий випадок спінового каталізу інтеркомбінаційних переходів в радикальних парах. Магнітний ізотопний ефект в реакціях радикальних пар. Приклади реалізацій в полімерних системах. Фотогенерація, транспорт та елементарна динаміка нерівноважних носіїв заряду і зарядових пар в полімерах.

**Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

Експериментальні методи дослідження магнітних і спінових ефектів в елементарних процесах в полімерах. Реалізація непрямой реєстрації спектрів ЕПР короткоживучих радикальних та йон-радикальних пар. Механізми фотогенерації та рекомбінації електрон-діркових пар в полімерах. Модель Онзагера.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Механізми впливу сталого та змінного магнітного поля на процеси синглет-триплетної еволюції в радикальних та йон-радикальних парах в полімерах.
2. Охарактеризуйте сутність явища спінового каталізу.

3. Спіновий катализ триплетними екситонами.
4. Що таке магнітний ізотопний ефект, чим він обумовлений? Наведіть характерний приклад.
5. Механізми синглет-триплетної конверсії в радикальних парах. В чому їх відмінність від таких для гемінальних йон-радикальних пар.
6. Резонансний характер впливу змінного магнітного поля на процеси синглет-триплетної еволюції в радикальних та йон-радикальних парах.
7. Що таке молекулярні екситони? Типи екситонів – екситон Ваньє-Мотта та Френкеля.
8. Внутрішній фотоефект в полімерах. Явище сенсibiliзації внутрішнього фотоефекту в полімерах – структурна та спектральна сенсibiliзація.
9. Механізми фотогенерації, дисоціації та рекомбінації електрон-діркових пар в полімерах. Явище замороженої фотопровідності.
10. Явище захоплення рухливих носіїв заряду на енергетичні пастки. Можлива природа пасток.
11. Екситонний механізм фотогенерації нерівноважних носіїв заряду в полімерах.
12. Які варіанти непрямої реалізації реєстрації спектрів ЕПР короткоживучих радикальних та йон-радикальних пар вам відомі?
13. Метод непрямої реєстрації спектрів ЕПР короткоживучих радикальних та йон-радикальних пар за інтенсивністю рекомбінаційної люмінесценції.
14. Метод непрямої реєстрації ЕПР короткоживучих радикальних та йон-радикальних пар за зміною фотопровідності в умовах каталізу інтеркомбінаційних переходів в парах змінним магнітним полем

**Рекомендована література:**

1. Воробьев А.Х. Лекции по теории элементарного акта химических реакций в конденсированной фазе, Москва, 2000.
2. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика., М. «Химия», 2000, 568 с.
3. Салихов К.М. 10 лекций по спиновой химии, Казань: УНИПРЕСС, 2000, 152 с.
4. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях, Новосибирск: Наука, 1978, 296 С.
5. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. Спиновый катализ - новый тип катализа в химии // Успехи химии, Том 73, № 11, 2004, С. 1123-1130.
6. Днепровский В.С. Экситоны перестают быть экзотическими частицами // Соросовский образовательный журнал, Том 6, № 8, 2000, С. 88-92.
7. Davidenko N.A. and Kuvshinsky N.G. Dissociation of Electron-Hole Pairs Interacting with Triplet Excitons in Amorphous Molecular Semiconductors // Advanced Materials for Optics and Electronics, Volume 7, 1997, P. 255-261.
8. Pope M., Swenberg H.E. Electronic processes in organic crystals and polymers, Second Edition. - Oxford University Press. 1999, P. 1328.

## Контрольні запитання до II змістовного модуля

1. Механізми утворення радикальних та йонних активних центрів в полімерах. Комірковий ефект в полімерах. Схеми описання кінетичних наслідків коміркового ефекту в полімерах з урахуванням поступальної дифузії, а також поступального та обертального руху реагуючих фрагментів.
2. Обертання та обертальна дифузія, як лімітуючі стадія реакції в полімері.
3. Які механізм міграції активних центрів в полімерах ви знаєте?
4. Вплив орієнтації полімеру на коміркового ефект та динаміку елементарних фізико-хімічних процесів за участю активних центрів.
5. Механізми впливу сегментарної рухливості та рухливості середовища на динаміку елементарних фізико-хімічних процесів в полімерах.
6. Дифузійно-контрольовані елементарні процеси в полімерних системах.
7. Що таке люмінесцентні зонди? Як їх можна використовувати для дослідження елементарних процесів за участю активних центрів різної природи в полімерах?
8. Що таке парамагнітні зонди? Як їх можна використовувати для дослідження елементарних фізико-хімічних процесів в полімерах?
9. Як можна використовувати люмінесцентні та парамагнітні зонди в полімері для оцінки часів кореляції між частинками в середовищі?
10. Механізми впливу сталого та змінного магнітного поля на процеси синглет-триплетної еволюції в радикальних та йон-радикальних парах в полімерах.
11. Охарактеризуйте сутність явища спінового каталізу.
12. Спіновий каталіз триплетними екситонами.
13. Що таке магнітний ізотопний ефект, чим він обумовлений? Наведіть характерний приклад.
14. Механізми синглет-триплетної конверсії в радикальних парах. В чому їх відмінність від таких для гемінальних йон-радикальних пар.
15. Резонансний характер впливу змінного магнітного поля на процеси синглет-триплетної еволюції в радикальних та йон-радикальних парах.
16. Що таке молекулярні екситони? Типи екситонів – екситон Ваньє-Мотта та Френкеля.
17. Внутрішній фотоефект в полімерах. Явище сенсibilізації внутрішнього фотоефекту в полімерах – структурна та спектральна сенсibilізація.
18. Механізми фотогенерації, дисоціації та рекомбінації електрон-діркових пар в полімерах.
19. Явище захоплення рухливих носіїв заряду на енергетичні пастки. Можлива природа пасток.
20. Екситонний механізм фотогенерації нерівноважних носіїв заряду в полімерах.

21. Які варіанти непрямої реєстрації спектрів ЕПР короткоживучих радикальних та йон-радикальних пар вам відомі?

22. Метод непрямої реєстрації спектрів ЕПР короткоживучих радикальних та йон-радикальних пар за інтенсивністю рекомбінаційної люмінесценції.

23. Метод непрямої реєстрації ЕПР короткоживучих радикальних та йон-радикальних пар за зміною фотопровідності в умовах каталізу інтеркомбінаційних переходів в парах змінним магнітним полем

### **Змістовий модуль 3** Елементи механохімії полімерів.

#### **ТЕМА 8** Вступ до механохімії (4год.)

**Лекція 11** Вступ. Загальні відомості про механохімію. Предмет механохімії. Класифікація механохімічних процесів. Основні типи механохімічних перетворень. Механохімічні процеси характерні для полімерних систем. Процеси перетворення пружньої енергії в твердих тілах. Деформація міжатомних зв'язків та виникнення коливально-збуджених станів, електронних збуджень, процеси іонізації, розриву та перегрупування міжатомних зв'язків, а також процеси масопереносу в умовах механічного впливу. Области застосування механохімічних процесів.

#### **Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

Шляхи застосування та синтез органо- неорганічних композитів.

#### **Контрольні запитання та завдання**

1. Специфіка механохімічних перетворень.
2. Типи механохімічних перетворень.
3. Процеси релаксації пружньої енергії в твердих тілах.
4. Механізми механічної активації хімічних реакцій.
5. Реакційна здатність пружньо деформованих твердих тіл.
6. Перерахуйте основні шляхи виникнення та перетворення активних нерівноважних станів, що виникають в твердих тілах під дією механічного впливу.
7. Основні відмінності механохімічних перетворень від звичайних термофлуктуаційних.
8. Области застосування механохімічних процесів.

#### **Рекомендована література:**

1. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии, Том 75, № 3, 2006, С. 203-216.
2. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций // Успехи химии, Том 40, № 11, 1971, С. 1935-1959.
3. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии, Том 63, № 12, 1994, С. 1031-1043.
4. Boulatov R. (Ed.) - Polymer Mechanochemistry - Springer International Publishing, 2015, P. 429.

5. Todres Z.V. Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications [1 ed.] - CRC Press, 2006, P. 176.

6. C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Volume One, Part 1. - Cambridge International Science Publishing, 2003, P. 495.

7. Oprea C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Volume One, Part 2 - Cambridge International Science Publishing, 2007, P. 456.

6. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений, Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1978, 384 с.

## **ТЕМА 9** Механізми та кінетика механохімічних реакцій. (2год.)

**Лекція 12** Механізми механохімічних перетворень – рівноважні та нерівноважні процеси. Первинні активні центри в механохімічних реакціях. Динаміка елементарних актів механохімічних перетворень. Процеси разупорядкування структури, структурної релаксації та деформаційна рухливість під час механохімічних перетворень. Особливості кінетики механохімічних перетворень. Формальна кінетика механохімічних реакцій – Реакції в постійних та змінних механічних полях; особливості кінетики реакцій в полідисперсних системах. Приклади. Кінетичні особливості механічної деструкції макромолекул. Механізми деяких типових механохімічних перетворень. Основні напрямки хімічних перетворень полімерів в умовах механічного впливу. Елементарні реакції в механохімічних процесах. Механокрекінг.

### **Лабораторна робота (6 год.)**

Дослідження впливу деформаційної рухливості на кінетику бімолекулярних реакцій рекомбінації заряджених центрів в полімерах методом люмінесцентної спектроскопії.

### **Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

Особливості реакційної здатності молекулярних сполук в умовах впливу механічної активації. Субатомні результати механічної активації. Загальні засади механічної індукції органічних реакцій. Взаємозв'язок між властивостями органічного, зокрема полімерного матеріалу і ефектом механічного впливу.

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Специфічні для механохімії прямі шляхи перетворення пружної енергії в хімічну – «рівноважний» механізм, пов'язаний з деформуванням електронних оболонок реагуючих частинок (при зміні міжатомних відстаней та валентних кутів і ін.) та «нерівноважний» механізм, пов'язаний з коливальним збудженням зв'язків при в процесах розсіювання пружної енергії в тепло. Охарактеризуйте ці механізми, наведіть приклади. З чим пов'язана їх рівноважність та нерівноважність.
2. Первинні активні центри в механохімічних реакціях.



3. Структурна релаксація – виникнення збуджених станів різної природи та механоемісійні явища в процесах структурної релаксації.
4. Деформаційна рухливість. Вплив механічної рухливості а також рухливості індукованої внутрішніми напругами на кінетику хімічних перетворень. Розглянути на прикладі дифузійно-контрольованих реакцій – випадок статистичних псевдомомолекулярних реакцій.
5. Характерні відмінності механохімічних процесів від хімічних реакцій, ініційованих іншими фізичними методами.
6. Приклади впливу деформаційної рухливості на кінетику біомолекулярних реакцій рекомбінації радикалів та заряджених центрів в полімерах при механічному впливі.
7. Уявлення про явище межі накопичення активних центрів при деформаційній рекомбінації в умовах механічної обробки твердих тіл.
8. Реакції в постійних та змінних механічних полях. Рівняння Журкова.
9. Що таке механокрекінг? Наведіть приклад. Який механізм цього процесу?

**Рекомендована література:**

1. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии, Том 63, № 12, 1994, С. 1031-1043.
2. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии, Том 75, № 3, 2006, С. 203-216.
3. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах // Успехи химии, Том 53, № 11, 1984, С. 1769-1789.
4. Todres Z.V. Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications [1 ed.] - CRC Press, 2006, P. 176.
5. Boulatov R. (Ed.) - Polymer Mechanochemistry - Springer International Publishing, 2015, P. 429.
6. Oprea C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Volume One, Part 1. - Cambridge International Science Publishing, 2003, P. 495.
7. Oprea C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Volume One, Part 2 - Cambridge International Science Publishing, 2007, P. 456.
8. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений, Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1978, 384 с.

**ТЕМА 10** Механохімія деформації та руйнування полімерів. (2год.)

**Лекція 13** Багатостадійний ланцюговий механізм механохімічних процесів в полімерах. **Механохімія деформації полімерів.** Локальний характер деформації та руйнування полімерів. Взаємопов'язаність процесів деформації та руйнування полімерів. Механохімічний механізм деформування полімерів. Кінетичні аспекти механохімічних процесів в полімерах в сталих механічних полях. Хімічна релаксація механічної напруги. Деякі аспекти хемореології полімерних систем. **Механохімія руйнування полімерів.** Основні уявлення про локальний характер деформації полімерів. Теорія Гріффіта. Кінетична теорія руйнування. Узагальнена теорія

руйнування полімерів Ендрюса. Міцність хімічних зв'язків. **Механохімічний механізм руйнування полімерних матеріалів.** Незворотній механізм перетворення механічної енергії в хімічну (нерівноважний процес) - Природа первинних активних центрів механохімічних реакцій в полімерах. Ланцюговий механізм розщеплення макромолекулярного ланцюга. Кінетичні особливості процесу. Фактори, що впливають на процеси механодеструкції полімерів – структурні фактори, вплив температури та природи реакційного середовища. Процеси механодеструкції та механодеполімеризації та їх механізми.

#### **Лабораторна робота (6 год.)**

Визначення кінетичних характеристик процесу механодеструкції полімеру з експериментальних даних (розрахункова).

#### **Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

Сонохімія та сонохімічні процеси в полімерах.

#### **Контрольні запитання та завдання**

1. Локальні області поглинання пружної енергії в полімерах.
2. Що таке сонохімія. Наведіть приклади сонохімічних реакцій в полімерних системах.
3. Первинні активні центри в механохімічних реакціях полімерів.

В чому сутність теорії руйнування Ендрюса?

4. Які типи хімічної релаксації механічної напруги в полімерах вам відомі?
5. Основні уявлення про хімічну реологію.
6. Хімічна релаксація та хімічна течія.
7. Приклади, основні риси та кінетичні особливості процесів механодеполімеризації.
8. Наведіть конкретні приклади процесів механодеструкції в полімерах.
9. Кінетичні особливості процесів механодеструкції.

#### **Рекомендована література:**

1. Oprea C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Volume One, Part 1. - Cambridge International Science Publishing, 2003, P. 495.
2. Todres Z.V. Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications [1 ed.] - CRC Press, 2006, P. 176.
3. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии, Том 75, № 3, 2006, С. 203-216.
4. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций // Успехи химии, Том 40, № 11, 1971, С. 1935-1959.
5. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. СПб.-М., Лань, 2014.- 368 с.
6. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Э.Е. Томашевский Кинетическая природа прочности твердых тел, М.: Наука, 1974.-560 с.
7. Роузен Б. (ред.) - Разрушение твердых полимеров. М.: Химия, 1971.- 528 с.

8. Полианчик Е.В. Кинетические модели разрушения твердых полимеров (Дисс. д.ф.-м.н.). - Черногловка: 1984, 116 с.
9. Гуль В.Е., Кулезнёв В.Н. Структура и механические свойства полимеров.-М.: Высшая школа., 1972, 313 с.
10. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах // Успехи химии, Том 53, № 11, 1984, С. 1769-1789.
11. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений, Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1978, 384 с.
12. Симионеску К., Опра К.В. Механохимический синтез // Успехи химии, Том 57, № 3, 1988, С. 502-525.

## **ТЕМА 11 Механохімічний синтез. (2год.)**

**Лекція 14** Механохімічний синтез: Механохімічна полімеризація - механохімічна полімеризація кристалічних мономерів; механохімічна полімеризація, ініційована кристалічними неорганічними сполукам; ініціювання механохімічної полімеризації та кополімеризації в умовах відсутності механоініціаторів. Механохімічна блок-кополімеризація та графт-полімеризація. Механохімічна поліконденсація. Механічно активовані полімераналогічні перетворення та фотохімічні процеси. Інші споріднені механохімічні процеси в полімерах. Механохімія полімерів з супрамолекулярними механофорами.

### **Лабораторна робота (6 год.)**

Полімеризація полістиролу в суспензії.

#### **Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

Механохімічні реакції під час переробки полімерів.

1. Механохімічні реакції в процесах переробки кристалічних (напівкристалічних) полімерів.
2. Механохімічні реакції аморфних полімерів при температурах близьких за температуру склування.
3. Механохімія процесів переробки полімерів у високоеластичному стані.
4. Механохімія процесів переробки полімерів у в'язкотекучому стані.
5. Механохімія процесів переробки розчинів полімерів.

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Основні відмінності механополімеризаційних процесів від процесів полімеризації ініційованих звичайними хімічними методами.
2. Чи є переваги механохімічних процесів полімеризації перед звичайними полімеризаційними реакціями?
3. Механізми ініціювання механоініціаторами полімеризаційних процесів.
4. Властивості механохімічних кополімерів.
5. Механізми ініціювання механохімічної полімеризації та кополімеризації в умовах відсутності механоініціаторів.
6. Наведіть приклади механополімеризацій в системах мономер – механоініціатор.
7. Механізм механічно активованого фотохімічного галогенування полімерів.
8. Механізми механохімічних поліконденсаційних процесів.

**Рекомендована література:**

1. Oprea C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Volume One, Part 2 - Cambridge International Science Publishing, 2007, P. 456.
2. Boulatov R. (Ed.) - Polymer Mechanochemistry - Springer International Publishing, 2015, P. 429.
3. Todres Z.V. Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications [1 ed.] - CRC Press, 2006, P. 176.
4. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Барінова А.П., Ворсіна І.А. Механохімічний синтез органічних сполучень і композитів з їх участю // Успехи хімії, Том 79, Номер 3, 2010, С. 218-233.
5. Барамбойм Н.К. Механохімія високомолекулярних сполучень, Изд. 3-е, перераб. і доп. — М.: Хімія, 1978, 384 с.
6. Барамбойм Н.К. Механохімія полімерів. - М.: Издательство научно-технической литературы РСФСР, 1961, 252 с.
7. Симионеску К., Опра К.В. Механохімічний синтез // Успехи хімії, Том 57, № 3, 1988, С. 502-525.

**ТЕМА 12** Фізичні явища, що супроводжують механохімічні процеси в полімерах. Механоемісія. (2год.)

**Лекція 15** Фізичні явища, що супроводжують механодеструкцію та руйнування полімерів.

Механічно індуквані фазові перетворення. Явища механоемісії. Типи та механізми механоемісійних явищ в полімерах. Механоемісійні явища, як наслідок електронного збудження та іонізації в умовах механічного впливу. Взаємозв'язок механохімічних процесів та механоемісійних явищ.

**Завдання для самостійної роботи (4 год.)**

**Контрольні запитання та завдання**

1. Які фізичні явища супроводжують деформацію та руйнування полімерів?
2. Що таке механоемісія? Які види механоемісійних процесів ви знаєте?
3. Електрофізичні явища в механоемісійних процесах.
4. Взаємозв'язок механохімічних процесів та механоемісійних явищ.

**Рекомендована література:**

1. Веренцов Е.А., Хрусталева Е.А. Механоэмісія і механохімія молекулярних органічних кристалів // Успехи хімії, Том 64, № 8, 1995, С. 834-849.
2. Todres Z.V. Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications [1 ed.] - CRC Press, 2006, P. 176.
3. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохімії // Успехи хімії, Том 63, № 12, 1994, С. 1031-1043.

4. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений, Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1978, 384 с.

5. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах // Успехи химии, Том 53, № 11, 1984, С. 1769-1789.

**ТЕМА 13** Механохромізм органічних, зокрема полімерних сполук та споріднені явища. (4год.)

**Лекція 16** Типи та механізми механохромних явищ. Явище п'єзохромізму. Механохромізм, як наслідок механічно індукованих структурних фазових переходів. Механічно індукована люмінесценція та її механізми. Полімерні механофлуорохромні матеріали - матеріали, механофлуорохромізм яких обумовлений хімічними реакціями полімеру-механофору та матеріали, механофлуорохромізм яких обумовлений змінами упаковки макромолекул. Механофлуорохромні полімерні композити.

**Лабораторна робота.** Дослідження механохромних полімерних композитів методами оптичної та люмінесцентної спектроскопії (4 год.)

**Завдання для самостійної роботи (6 год.)**

Хемомеханічні полімерні системи, як перетворювачі енергії: Біомеханохімічні процеси. Механохімічні процеси перетворення енергії в штучно створених полімерних системах. Застосування механохімічних «розумних» полімерних систем. Механочутливі полімерні системи, як сенсори, штучні м'язи та матеріали з ефектом самозаліковування.

**Контрольні запитання та завдання**

1. Що таке механохромізм? Коло явищ якої природи він включає в себе?
2. З чим пов'язана можливість виникнення люмінесценції в матеріалі в умовах зовнішнього механічного впливу? Наведіть характерний приклад.
3. Механофлуорохромізм полімерних систем – сутність явища, його типи та відомі вам механізми.
4. Що таке п'єзохромізм? Наведіть відповідний приклад п'єзохромізму в полімерних матеріалах. З чим може бути пов'язане це явище?
5. Приклади механохромних полімерних систем. Наведіть відомі вам механізми механохромізму.
6. Механочутливі полімерні сенсорні системи.
7. Приклади полімерних штучних м'язів та можливий механізм їх дії.
8. Дайте визначення ефекту самозаліковування матеріалів. Наведіть приклад полімерного матеріалу з ефектом само заліковування - поясніть механізм ефекту в даному матеріалі.

**Рекомендована література:**

1. Jiarui Xu, Zhenguo Chi (Eds.) - Mechanochromic fluorescent materials: phenomena, materials and applications - Royal Society Of Chemistry, 2014, P. 284.
2. Todres Z.V. Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications [1 ed.] - CRC Press, 2006, P. 176.

3. Oprea C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Volume One, Part 2 - Cambridge International Science Publishing, 2007, P. 456.

4. Boulatov R. (Ed.) - Polymer Mechanochemistry - Springer International Publishing, 2015, P. 429.

5. Веренцов Е.А., Хрусталеv Е.А. Механоэмиссия и механохимия молекулярных органических кристаллов // Успехи химии, Том 64, № 8, 1995, С. 834-849.

6. Hager M.D., van der Zwaag S., Schubert U.S. (eds.) - Self-healing Materials [1 ed.] – Springer, 2016, P. 413.

### Контрольні запитання до III змістовного модуля

1. Специфіка механохімічних перетворень.
2. Типи механохімічних перетворень.
3. Процеси релаксації пружної енергії в твердих тілах.
4. Механізми механічної активації хімічних реакцій.
5. Реакційна здатність пружно деформованих твердих тіл.
6. Перерахуйте основні шляхи виникнення та перетворення активних нерівноважних станів, що виникають в твердих тілах під дією механічного впливу.
7. Основні відмінності механохімічних перетворень від звичайних термофлуктуаційних.
8. Области застосування механохімічних процесів.
9. Специфічні для механохімії прямі шляхи перетворення пружної енергії в хімічну – «рівноважний» механізм, пов'язаний з деформуванням електронних оболонок реагуючих частинок (при зміні міжатомних відстаней та валентних кутів і ін.) та «нерівноважний» механізм, пов'язаний з коливальним збудженням зв'язків при в процесах розсіювання пружної енергії в тепло. Охарактеризуйте ці механізми, наведіть приклади. З чим пов'язана їх рівноважність та нерівноважність.
10. Первинні активні центри в механохімічних реакціях.
11. Структурна релаксація – виникнення збуджених станів різної природи та механоємисійні явища в процесах структурної релаксації.
12. Деформаційна рухливість. Вплив механічної рухливості, а також рухливості індукованої внутрішніми напруженнями на кінетику хімічних перетворень. Розглянути на прикладі дифузійно-контрольованих реакцій – випадок статистичних псевдомолекулярних реакцій.
13. Характерні відмінності механохімічних процесів від хімічних реакцій, ініційованих іншими фізичними методами.
14. Приклади впливу деформаційної рухливості на кінетику біомолекулярних реакцій рекомбінації радикалів та заряджених центрів в полімерах при механічному впливі.
15. Уявлення про явище межі накопичення активних центрів при деформаційній рекомбінації в умовах механічної обробки твердих тіл.

16. Реакції в постійних та змінних механічних полях. Рівняння Журкова.
17. Що таке механокрекінг? Наведіть приклад. Який механізм цього процесу?
18. Локальні області поглинання пружної енергії в полімерах.
19. Що таке сонохімія. Наведіть приклади сонохімічних реакцій в полімерних системах.
20. Первинні активні центри в механохімічних реакціях полімерів.
21. В чому сутність теорії руйнування Ендрюса?
22. Які типи хімічної релаксації механічної напруги в полімерах вам відомі?
23. Основні уявлення про хімічну реологію.
24. Хімічна релаксація та хімічна течія.
25. Приклади, основні риси та кінетичні особливості процесів механодеполімеризації.
26. Наведіть конкретні приклади процесів механодеструкції в полімерах.
27. Кінетичні особливості процесів механодеструкції.
28. Основні відмінності механополімеризаційних процесів від процесів полімеризації ініційованих звичайними хімічними методами.
29. Чи є переваги механохімічних процесів полімеризації перед звичайними полімеризаційними реакціями?
30. Механізми ініціювання механоініціаторами полімеризаційних процесів.
31. Властивості механохімічних кополімерів.
32. Механізми ініціювання механохімічної полімеризації та кополімеризації в умовах відсутності механоініціаторів.
33. Наведіть приклади механополімеризацій в системах мономер – механоініціатор.
34. Механізм механічно активованого фотохімічного галогенування полімерів.
35. Механізми механохімічних поліконденсаційних процесів.
36. Які фізичні явища супроводжують деформацію та руйнування полімерів?
37. Що таке механоемісія? Які види механоемісійних процесів ви знаєте?
38. Електрофізичні явища в механоемісійних процесах.
39. Взаємозв'язок механохімічних процесів та механоемісійних явищ.
40. Що таке механохромізм і коло явищ якої природи він включає в себе?
41. З чим пов'язана можливість виникнення люмінесценції в матеріалі в умовах зовнішнього механічного впливу? Наведіть характерний приклад.
42. Механофлуорохромізм полімерних систем – сутність явища, його типи та відомі вам механізми.
43. Що таке п'єзохромізм? Наведіть відповідний приклад п'єзохромізму в полімерних матеріалах. З чим може бути пов'язане це явище?
44. Приклади механохромних полімерних систем. Наведіть відомі вам механізми механохромізму.
45. Механочутливі полімерні сенсорні системи.

46. Приклади полімерних штучних м'язів та можливий механізм їх дії.  
47. Дайте визначення ефекту самозаліковування матеріалів. Наведіть приклад полімерного матеріалу з ефектом само заліковування - поясніть механізм ефекту в даному матеріалі.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА:

### *Основна: (Базова)*

1. Карпухин О.Н. Влияние подвижности среды на формально-кинетические закономерности протекания химических реакций в конденсированной фазе // Успехи химии, Том XLVII, № 6, 1978, С. 1119-1143.
2. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1990. 288 с.
3. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука. 1988. 368 с.
4. Plonka A. Dispersive kinetics. - Springer-Science+Business Media. 2001. 234 р.
5. Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И., Лебедев Я.С. Связь между молекулярной и химической динамикой для элементарных радикальных реакций в вязких средах // Успехи химии, 1993, Том 62, № 6, С. 547-565.
6. Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник: Выпуск 5, Под редакцией акад. АН СССР Колотыркина Я.М., М. Химия, 1985, 264 с.
7. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. СПб.-М., Лань, 2014.- 368 с.
8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М., «Высшая школа», 1976, 375 с.
9. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика., М. «Химия», 2000, 568 с.
10. Иванчев С.С., Павлюченко В.Н. Кинетическая неоднородность процессов радикальной полимеризации // Успехи химии, Том 63, № 8, 1994, С. 700-718.
11. Лебедев Я.С. // Кинетика и катализ, Том 6, 1965, с. 522-531.
12. Воробьев А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетике. – М.: Изд-во МГУ. 2003. 98с.
13. Леванов А.В. Макрокинетические задачи в общем курсе физической химии, М, 2016, 34 с.
14. Карпухин О.Н., Куценова А.В. // Высокомолекулярные соединения, Том 19Б, 1977, С. 344 .
15. Карпухин О.Н., Куценова А.В., Анисимов В.М., Шляпинтох В.Я. // Высокомолекулярные соединения, Том 15Б, 1973, с. 222.
16. Мардалейшвили И.Р., Кутыркин В.А., Карпухин О.Н., Анисимов В.М. Кинетика релаксации примесных молекул по их реакционной способности в твердых полимерах // Высокомолекулярные соединения, Том 26А, №7, 1984, С. 1513-1518.
17. Мельников М.Я. (ред.) - Экспериментальные методы химии высоких энергий, М. Изд-во МГУ, 2009, 824 с.



18. Воробьев А.Х. Лекции по теории элементарного акта химических реакций в конденсированной фазе, Москва, 2000.
19. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. – Л. Химия, Ленинградское отделение. 1990, 432 с.
20. Салихов К.М. 10 лекций по спиновой химии, Казань: УНИПРЕСС, 2000, 152 с.
21. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях, Новосибирск: Наука, 1978, 296 С.
22. Днепровский В.С. Экситоны перестают быть экзотическими частицами // Соросовский образовательный журнал, Том 6, № 8, 2000, С. 88-92.
23. Davidenko N.A. and Kuvshinsky N.G. Dissociation of Electron-Hole Pairs Interacting with Triplet Excitons in Amorphous Molecular Semiconductors // Advanced Materials for Optics and Electronics, Volume 7, 1997, P. 255-261.
24. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии, Том 75, № 3, 2006, С. 203-216.
25. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций // Успехи химии, Том 40, № 11, 1971, С. 1935-1959.
26. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии, Том 63, № 12, 1994, С. 1031-1043.
27. Симионеску К., Опреа К.В. Механохимический синтез // Успехи химии, Том 57, № 3, 1988, С. 502-525.
28. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах // Успехи химии, Том 53, № 11, 1984, С. 1769-1789.
29. Boulatov R. (Ed.) - Polymer Mechanochemistry - Springer International Publishing, 2015, P. 429.
30. Todres Z.V. Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications [1 ed.] - CRC Press, 2006, P. 176.
31. C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Volume One, Part 1. - Cambridge International Science Publishing, 2003, P. 495.
32. Oprea C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Volume One, Part 2 - Cambridge International Science Publishing, 2007, P. 456.
33. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений, Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1978, 384 с.
34. Барамбойм Н.К. Механохимия полимеров. - М.: Издательство научнотехнической литературы РСФСР, 1961, 252 с.
35. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // Успехи химии, Том 79, Номер 3, 2010, С. 218-233.
36. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Э.Е. Томашевский Кинетическая природа прочности твердых тел, М.: Наука, 1974.-560 с.
37. Роузен Б. (ред.) - Разрушение твердых полимеров. М.: Химия, 1971.- 528 с.
38. Полианчик Е.В. Кинетические модели разрушения твердых полимеров (Дисс. д.ф.-м.н.). - Черноголовка: 1984, 116 с.

39. Гуль В.Е., Кулезнёв В.Н. Структура и механические свойства полимеров.- М.: Высшая школа., 1972, 313 с.
40. Веренцов Е.А., Хрусталева Е.А. Механоэмиссия и механохимия молекулярных органических кристаллов // Успехи химии, Том 64, № 8, 1995, С. 834-849.
41. Jiarui Xu, Zhenguang Chi (Eds.) - Mechanochromic fluorescent materials: phenomena, materials and applications - Royal Society Of Chemistry, 2014, P. 284.
42. Pope M., Swenberg H.E. Electronic processes in organic crystals and polymers, Second Edition. - Oxford University Press. 1999, P. 1328.

*Додаткова:*

1. Margolin A.L. Polychronous kinetics with diffusion over the reaction state spectrum // Kinetics and Catalysis, Volume 49, Issue 2, 2008, pp. 161–166.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М. «Интеллект», 2008, 408 с.
3. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. Спиновый катализ - новый тип катализа в химии // Успехи химии, Том 73, № 11, 2004, С. 1123-1130.
4. Hager M.D., van der Zwaag S., Schubert U.S. (eds.) - Self-healing Materials [1 ed.] – Springer, 2016, P. 413.

## ПЕРЕЛІК ЗАПИТАНЬ НА ІСПИТ

1. В чому полягає різниця протікання хімічних процесів в конденсованому стані та в газовій фазі.
2. Як рухливість середовища впливає на протікання фізико-хімічних процесів в полімерах. Навести конкретні приклади.
3. Урахування впливу рухливості середовища при кінетичному описанні процесів в конденсованій фазі.
4. Що таке компенсаційний ефект і чому його прояв є характерним для процесів в твердих полімерах? Наведіть конкретний приклад.
5. Кінетичний та дифузійний режим протікання бімолекулярного процесу в комірці полімеру. Закон додавання кінетичних опорів.
6. Що характеризує час життя активних центрів ( $t_c$ ), що ведуть процес? Навести приклад.
7. Що таке час кореляції між частинками в середовищі ( $t_c$ )? Навести приклад.
8. Як можуть співвідноситися між собою часи  $t_{ch}$ ,  $t_e$  та  $t_c$ ? Наведіть конкретні приклади процесів, що відповідають різним можливим ситуаціям.
9. Класифікація режимів протікання фізико-хімічних процесів в твердих полімерах в залежності від співвідношення характерних часів  $t_{ch}$ ,  $t_e$  та  $t_c$  – дати коротку характеристику кожній кінетичній області. Які з перерахованих режимів характерні для процесів в полімерах?
10. Чим зумовлений дисперсійний характер кінетики значної кількості фізико-хімічних процесів в полімерах при  $T < T_{\text{склування}}$ ?
11. Розподіл реагентів за реакційною здатністю в полімерах – активаційні параметри розподілу. Розподіл за енергіями активації та за величиною ентропії активації.
12. Наближення, що використовують в аналізі поліхронних процесів в полімерах, їх обґрунтування. Навести приклади.
13. Що таке явище кінетичної зупинки процесу? Чим воно зумовлено? Навести приклад.
14. Що означає з фізичної (термодинамічної) точки зору наявність розподілу константи швидкості процесу  $k$  за величиною передекспоненційного множника?
15. Що являють собою криві розморожування? Для випадку процесу першого порядку з дисперсійним характером протікання в умовах рівномірного розподілу константи швидкості  $k$  тільки за енергією активації  $E$  (від  $E_{\min}$  до  $E_{\max}$ ) покажіть як з експериментальної кривої розморожування визначити вигляд функції розподілу  $f(E)$ ? Що є показником рівномірного характеру функції розподілу  $f(E)$  (тобто того, що  $f(E) = \text{const}$  при  $E_{\min} < E < E_{\max}$ ); що є критерієм того, що розподіл константи швидкості  $k$  має місце саме за енергією активації?
16. Основні ознаки дисперсійного характеру кінетики протікання фізико-хімічних процесів у конденсованих середовищах.
17. Чому дисперсійна кінетика процесів в полімерах носить ступінчастий характер? Чи зупиняється відповідний фізико-хімічний процес при «виході»

величини глибини перетворення на відповідну сходинку? Якщо ні, то як описується динаміка такого процесу в цих умовах (поясніть на конкретному прикладі)?

18. Як з кінетичної точки зору розрізнити випадки рівномірного розподілу реагуючих частинок за енергією активації та за величиною передекспоненційного множника?

19. Поліхронність процесів в полімерах в кінетичному режимі. Наведіть характерний приклад.

20. Поліхронність процесів в полімерах в мікродифузійному режимі. Чим вона обумовлена? Наведіть характерний приклад.

21. Поліхронність процесів в полімерах в макродифузійному режимі. Наведіть характерний приклад.

22. Наведіть приклад поліхронного фотофізичного процесу в полімерному середовищі. Охарактеризуйте його основні риси та поясніть чим вони обумовлені.

23. Кінетична неоднорідність процесів емульсійної полімеризації - її причини.

24. Невідворотні хімічні реакції – визначення, приклади, кінетичні особливості. В чому полягає причина їх «невідворотності»?

25. Порівняйте особливості та відмінності кінетики реакцій в умовах повної та часткової кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок. З чим вони пов'язані? Відповідь обґрунтуйте.

26. Часткової кінетична нееквівалентність реагуючих частинок в процесах полімеризації в гомогенних системах - поясніть з чим вона пов'язана?

27. Що таке спектр реакційної здатності. За рахунок яких факторів він може змінюватися в ході реакції?

28. Що таке явище вище спектральної дифузії. Чим воно зумовлено?

29. З чим пов'язаний той факт, що протікання великої кількості хімічних реакцій в полімерних матрицях при  $T \ll T_{\text{склування}}$  носить кінетично-дисперсійний характер, а при  $T$  значно вищих ніж  $T_{\text{склування}}$  переходить у режим близький до монохроматичного?

30. Наведіть приклад фотоіндукованої спектральної дифузії.

31. Наведіть приклад процесу спектральної дифузії індукованого хімічною реакцією.

32. Наведіть механічно індукованого приклад процесу спектральної дифузії хімічною реакцією.

33. Наведіть приклад механічно індукованого процесу спектральної дифузії.

34. Молекулярна релаксація, як механізм спектральної дифузії.

35. Механізм міграції активних центрів в полімерах.

36. Вплив орієнтації полімеру на комірковий ефект та динаміку елементарних фізико-хімічних процесів за участю активних центрів.

37. Механізми впливу сегментарної рухливості та рухливості середовища на динаміку елементарних фізико-хімічних процесів в полімерах.

38. Як за допомогою люмінесцентних та парамагнітних зондів в полімері можна оцінити часи кореляції між частинками в середовищі?

39. Механізми впливу сталого та змінного магнітного поля на процеси синглет-триплетної еволюції в радикальних та йон-радикальних парах в полімерах.
40. Охарактеризуйте сутність явища спінового каталізу. Спіновий каталіз триплетними екситонами.
41. Що таке магнітний ізотопний ефект, чим він обумовлений? Наведіть характерний приклад..
42. Механізми синглет-триплетної конверсії в радикальних парах.
43. Внутрішній фотоэффект в полімерах. Явище сенсibiliзації внутрішнього фотоэффекту в полімерах – структурна та спектральна сенсibiliзація.
44. Фотогенерація, дисоціація та рекомбінація електрон-діркових пар в полімерах.
45. Які варіанти непрямой реалізації реєстрації спектрів ЕПР короткоживучих радикальних та йон-радикальних пар вам відомі?
46. Специфіка механохімічних перетворень.
47. Типи механохімічних перетворень.
48. Механізми механічної активації хімічних реакцій.
49. Перерахуйте основні шляхи виникнення та перетворення активних нерівноважних станів, що виникають в твердих тілах під дією механічного впливу.
50. Специфічні для механохімії прямі шляхи перетворення пружної енергії в хімічну – «рівноважний та нерівноважний механізм. Охарактеризуйте ці механізми, наведіть приклади.
51. Структурна релаксація – виникнення збуджених станів різної природи та механоємисійні явища в процесах структурної релаксації.
52. Деформаційна рухливість. Вплив механічної рухливості на кінетику хімічних перетворень. Розглянути на прикладі статистичних псевдомолекулярних реакцій.
53. Характерні відмінності механохімічних процесів від хімічних реакцій, ініційованих іншими фізичними методами.
54. Вплив деформаційної рухливості на кінетику бімолекулярних реакцій рекомбінації радикалів та заряджених центрів в полімерах при механічній дії.
55. Явище межі накопичення активних центрів при деформаційній рекомбінації в умовах механічної обробки твердих тіл.
56. Що таке механокрекінг? Наведіть приклад. Який механізм цього процесу?
57. Первинні активні центри в механохімічних реакціях полімерів.
58. Які типи хімічної релаксації механічної напруги в полімерах вам відомі?
59. Хімореологія. Хімічна релаксація та хімічна течія.
60. Кінетичні особливості процесів механодеструкції.
61. Приклади та основні риси процесів механодеполімеризації.
62. Основні відмінності механополімеризаційних процесів від процесів полімеризації ініційованих звичайними хімічними методами.
63. Ініціювання механоініціаторами полімеризаційних процесів.
64. Ініціювання механохімічної полімеризації та кополімеризації в умовах відсутності механоініціаторів.

65. Наведіть приклади механополімеризацій в системах мономер – механоініціатор.
66. Механохімічна поліконденсація.
67. Що таке механоемісія? Які види механоемісійних процесів ви знаєте?
68. Що таке механохромізм і коло явищ якої природи він включає в себе?
69. З чим пов'язана можливість виникнення люмінесценції в матеріалі в умовах зовнішнього механічного впливу? Наведіть характерний приклад.
70. Механофлуорохромізм полімерних систем – сутність явища, його типи та відомі вам механізми.
71. Приклади механохромних полімерних систем. Наведіть відомі вам механізми механохромізму.