

Программа лекций Общего курса ВМС

Раздел I: Общие представления о высокомолекулярных соединениях. Структура и свойства изолированных макромолекул.

Лекция № 1 Введение. Предмет и задачи химии высокомолекулярных соединений.

Введение. Структура курса, организационные вопросы.

Основные понятия и определения: макромолекула, высокомолекулярное соединение (ВМС), полимер, олигомер, мономер, полимеризация, степень полимеризации, гомополимер, сополимер. Примеры. Номенклатура полимеров.

Основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений, причины выделения ВМС в отдельных класс химических соединений.

Роль полимеров в живой природе и их значение как современных промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна, пленки, клеи, загустители, гелеобразователи, функциональные материалы и др.). Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях (полимерах), основные вехи её исторического развития и место среди современных химических дисциплин.

Лекция № 2 Классификация полимеров. Молекулярно-массовое распределение. Конфигурация и конформация.

Принципы классификации полимеров: по происхождению (природные, искусственные и синтетические), по элементному составу (органические, элементоорганические и неорганические), по химической структуре основной цепи и боковых заместителей (гомоцепные и гетероцепные). Примеры. Классификация АВ-сополимеров по характеру чередования А- и В-звеньев (статистические, чередующиеся, блок- и привитые).

Монодисперсные и полидисперсные полимеры. Средние молекулярные массы (среднечисловая, средневесовая, z-средняя), коэффициент полидисперсности. Дифференциальные и интегральные функции молекулярно-массового распределения (ММР).

Конфигурация макромолекул. Виды конфигурационной изомерии: топологическая, локальная, положения двойной связи, цис- и транс, изо- и синдио. Стереорегулярные макромолекулы.

Конформация макромолекул. Гибкость как фундаментальное свойство цепных молекул. Поворотто-изомерный и персистентный (червеобразный) механизмы гибкости. Упорядоченные и неупорядоченные конформации изолированных макромолекул (стержнеобразные, клубкообразные, глобулярные). Кооперативные конформационные переходы. Примеры.

Лекция № 3 Конформация статистического клубка и её количественное описание.

Понятие о конформации статистического клубка и причинах её термодинамической устойчивости. Количественные характеристики размеров макромолекулы в конформации статистического клубка: среднеквадратичное расстояние между концами цепи, среднеквадратичный радиус инерции. Длина звена и контурная длина цепи. Степень свернутости как мера гибкости макромолекулы.

Модель свободно-сочлененной цепи и её применение для расчёта размеров макромолекулярного клубка и степени свёрнутости макромолекулы. Функции распределения расстояний между концами свободно-сочлененной цепи и плотности звеньев. Гауссовы клубки.

Модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением, её применение для расчета размеров макромолекулярного клубка.

Заторможенность вращения макромолекул. Термодинамическая и кинетическая гибкость.

Модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением, её применение для расчета размеров макромолекулярного клубка. Трудности дальнейшего моделирования.

Применение модели свободно-сочлененной цепи для расчета размеров клубков и степени свернутости реальных макромолекул. Сегмент Куна как количественный критерий термодинамической гибкости макромолекул, его экспериментальное определение, физический смысл и связь с химической структурой звена. Гибкоцепные и жесткоцепные полимеры, примеры.

Раздел II: Макромолекулы в растворах.

Лекция № 4 Основы физической химии растворов полимеров.

Растворы высоко- и низкомолекулярных соединений: общие черты и различия, обусловленные огромной разницей в размерах молекул растворителя и макромолекул.

Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель. Правило фаз Гиббса. Критические температуры растворения.

Кинетика образования полимерных растворов. Ограниченное и неограниченное набухание. Гели.

Концентрационные режимы полимерных растворов, концентрация кроссовера.

Уравнение состояния идеального раствора. Причины неидеальности полимерных растворов. Вириальное уравнение состояния полимерного раствора. Второй вириальный коэффициент (A_2). Понятие термодинамического качества растворителя: хорошие, плохие и псевдоидеальные (Θ)-растворители. Основные постулаты теории Флори-Хаггинса. Энергетический параметр Хаггинса (χ) и его связь со вторым вириальным коэффициентом.

Лекция № 5 Θ -состояние полимерного раствора.

Влияние температуры на термодинамическое качество растворителя для систем полимер-растворитель с различными типами фазовых диаграмм. Понятие о Θ -температуре как температуре, при которой раствор ведет себя как идеальный. Сравнение термодинамических характеристик идеального и псевдоидеального (Θ) растворов. Уравнение температурной зависимости второго вириального коэффициента и его связь с Θ -температурой.

Влияние степени полимеризации полимера на вид фазовых диаграмм полимер – растворитель. Уравнение взаимосвязи критической температуры растворения, степени полимеризации и Θ -температуры. Понятие о Θ -температуре как критической температуре растворения полимера с бесконечно большой молекулярной массой.

Влияние температуры на размеры полимерных клубков в растворах. Невозмущенные размеры. Коэффициент набухания и его связь с термодинамическим качеством растворителя. Понятие о Θ -температуре как температуре, при которой клубок принимает невозмущенные размеры.

Лекция № 6 Методы исследования полимеров в растворах.

Задачи исследования макромолекул в растворах, общая методология, классификация методов исследования.

Осмотическое давление разбавленных растворов полимеров. Использование метода осмометрии для определения среднечисловой молекулярной массы полимеров и второго вириального коэффициента.

Вискозиметрия. Причины повышенной вязкости растворов полимеров. Относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкость. Уравнение Хаггинса зависимости приведенной вязкости от концентрации. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой, размерами и конформацией макромолекул (уравнения Марка-Куна-Хаувинка и Флори-Фокса). Средневязкостная молекулярная масса. Использование метода вискозиметрии для определения коэффициента набухания макромолекул и оценки концентрации кроссовера.

Рассеяние света растворами полимеров. Использование метода статического светорассеяния для определения средневесовой молекулярной массы, второго вириального коэффициента и среднеквадратичного радиуса инерции полимерного клубка. Использование метода динамического светорассеяния для определения гидродинамического радиуса макромолекул.

Лекция № 7 Физико-химические основы фракционирования полимеров.

Задачи фракционирования полимеров. Препаративное и аналитическое фракционирование.

Влияние молекулярной массы на растворимость полимеров. Теоретические основы препаративного фракционирования. Фракционирование изменением температуры или изменением состава растворителя. Фракционное осаждение и фракционное растворение. Примеры.

Метод турбидиметрического титрования и его применение для качественной оценки молекулярно-массового распределения макромолекул.

Теоретические основы использования метода гель-проникающей хроматографии для разделения макромолекул по молекулярным массам. Применение метода для оценки средних молекулярных масс и получения кривых молекулярно-массового распределения.

Лекция № 8 Термодинамика растворов полиэлектролитов.

Полиэлектролиты и их классификация (сильные, слабые, поликислоты, полиоснования, полисоли, полиамфолиты). Примеры. Области применения.

Особенности диссоциации слабых полиэлектролитов. Отличия от диссоциации низкомолекулярных электролитов. Уравнение Хассельбаха-Гендерсона взаимосвязи pH , pK и степени диссоциации α . Электростатическая составляющая свободной энергии Гиббса и ее экспериментальное определение из кривых потенциометрического титрования. Особенности диссоциации слабых полиэлектролитов с вторичной структурой.

Уравнение состояния полиэлектролита в бессолевом растворе. Равновесие Доннана. Уравнение состояния полиэлектролита в присутствии низкомолекулярной соли, влияние плотности заряда полиэлектролита и концентрации соли на величину второго вириального коэффициента.

Лекция № 9 Конформационные переходы макромолекул полиэлектролитов.

Полиамфолиты.

Конформационные превращения в растворах полиэлектролитов: влияние рН, ионной силы и концентрации полиэлектролита на гидродинамические свойства его макромолекул. Полиэлектролитное набухание. Изоионное разбавление. Особенности конформационных превращения в растворах полиэлектролитов с вторичной структурой.

Природные и синтетические полиамфолиты. Примеры. Изоэлектрическая и изоионная точка, способы экспериментального определения, влияние специфического связывания ионов низкомолекулярной соли на их положение.

Раздел III: Механические свойства и структура полимерных тел (6 лекций)

Лекция № 10 Термомеханический анализ аморфных полимеров.

Основные понятия механического анализа твердых и жидких тел: деформация, напряжение, закон Гука, закон Ньютона, модуль Юнга, вязкость, кинетическая единица, энергия активации поступательного движения, термомеханический анализ.

Аморфные тела. Термомеханические кривые низкомолекулярных аморфных тел. Термомеханические кривые линейных аморфных полимеров. Три физических состояния аморфных полимеров: стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее. Температуры стеклования и текучести. Уникальность высокоэластичного состояния полимеров, причины его появления.

Влияние молекулярной массы полимергомологов на форму термомеханической кривой, значения температур стеклования и текучести. Понятие механического (кинетического) сегмента.

Температура стеклования как важнейшая характеристика полимерных тел. Пластики и эластомеры. Примеры. Способы определения температуры стеклования.

Влияние химической структуры звеньев макромолекул на значения температур стеклования и текучести. Влияние степени сшивки макромолекул на форму термомеханической кривой.

Пластификация полимеров. Примеры. Правила мольных и объёмных долей.

Лекция № 11 Вязкотекучее, высокоэластичное и стеклообразное состояния полимеров.

Вязкотекучее состояние. Механизм вязкого течения, связь энергии активации с химической структурой макромолекулы. Влияние температуры и молекулярной массы на вязкость полимерных расплавов. Кривые течения. Аномалия вязкости.

Кривые напряжение – деформация как основа оценки механических свойств твердых тел. Энтропийная и энергетическая составляющие силы упругости.

Структура полимеров в высокоэластичном состоянии, энтропийная и энергетическая природа высокоэластичности. Кривые напряжение – деформация для полимеров в высокоэластичном состоянии и их интерпретация.

Стеклообразное состояние аморфных полимеров. Кривые напряжение – деформация и их интерпретация. Вынужденная эластичность. Предел вынужденной эластичности. Хрупкость. Температура хрупкости и её экспериментальное определение.

Лекция № 12 Вязкоупругость эластомеров. Релаксация напряжения. Ползучесть.

Понятие вязкоупругости. Эластомеры как вязкоупругие тела.

Релаксация напряжения для линейных и слабосшитых эластомеров. Модель Максвелла. Время релаксации и его физический смысл. Молекулярный механизм релаксации напряжения в эластомерах. Спектр времен релаксации.

Кривые ползучести для линейных и слабосшитых эластомеров и их интерпретация. Использование модели Максвелла для описания кривых ползучести.

Критерий Деборы проявления телом упругих, вязких и вязкоупругих свойств. Причины вязкоупругости эластомеров.

Лекция № 13 Вязкоупругость эластомеров. Гистерезисные явления. Динамический механический анализ.

Гистерезисный характер развития упругих деформаций в эластомерах. Кривые напряжение - деформация при однократном деформационном цикле. Петля гистерезиса. Коэффициент механических потерь, его зависимость от скорости деформирования и температуры.

Динамический механический анализ. Модуль накопления и модуль потерь. Тангенс угла механических потерь, его зависимость от температуры и частоты воздействия. Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа.

Принцип температурно-временной суперпозиции. Зависимость температуры стеклования от частоты воздействия. Механическое стеклование.

Лекция № 14 Кристаллические полимеры. Термодинамические и кинетические аспекты кристаллизации.

Структурные уровни организации кристаллических полимеров. Типы кристаллических решеток. Кристаллическая решетка полиэтилена. Параллельная укладка участков цепей как основной мотив образования плотнейшей упаковки. Конформация макромолекул в кристаллах. Морфологические типы полимерных кристаллов: фибриллы, ламели, сферолиты.

Влияние химического строения макромолекул на их способность к кристаллизации. Кристаллизующиеся и некристаллизующиеся полимеры. Примеры.

Термодинамика плавления и кристаллизации. Влияние размера кристаллита на температуру плавления. Температурный интервал плавления. Равновесная и экспериментальная температуры плавления. Кристаллизация эластомеров при растяжении.

Механизм кристаллизации. Гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Образование аморфных областей при кристаллизации. Степень кристалличности. Кинетика изотермической кристаллизации, уравнение Колмогорова – Авраами.

Температурный интервал кристаллизации. Влияние температуры на общую скорость кристаллизации, средние размеры образующихся кристаллитов, степень кристалличности. Отжиг. Аморфизованные полимеры и принцип их получения.

Лекция № 15 Механические свойства кристаллических полимеров. Ориентация. Прочность и долговечность.

Термомеханические кривые для кристаллических и аморфизованных полимеров, влияние молекулярной массы.

Кривые напряжение – деформация для кристаллических полимеров и их интерпретация. Напряжение рекристаллизации.

Влияние ориентации на механические свойства полимеров. Волокна, принципы их получения. Примеры волокнообразующих полимеров.

Прочность полимерных материалов. Связь прочности с химической структурой макромолекулы и надмолекулярной структурой.

Долговечность. Кинетическая теория разрушения. Формула Журкова.

Раздел IV: Синтез и химические превращения макромолекул.

Лекция № 16 Общие представления о синтезе макромолекул. Термодинамика цепной полимеризации. Кинетика и механизм свободно-радикальной полимеризации.

Цепной и ступенчатый механизмы синтеза макромолекул. Требования к химической структуре мономеров. Примеры.

Термодинамика цепной полимеризации. Понятие о полимеризационно-деполимеризационном равновесии. Константа равновесия. Связь равновесной концентрации мономера с температурой. Верхняя предельная температура полимеризации.

Кинетика и механизм свободно-радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Химические и кинетические уравнения стадий инициирования, роста и обрыва цепи. Принцип квазистационарности. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения, зависимость скорости полимеризации и длины кинетической цепи от концентраций мономера и инициатора, температуры.

Лекция № 17 Особенности протекания реакций радикальной полимеризации.

Сополимеризация.

Реакции передачи цепи в радикальной полимеризации: передача на мономер, полимер, растворитель. Среднечисловая степень полимеризации синтезируемых полимеров и способы её регулирования. Особенности радикальной полимеризации этилена и олефинов.

Реакции ингибирования в радикальной полимеризации и их применение. Примеры ингибиторов.

Способы проведения радикальной полимеризации: полимеризация в массе, полимеризация в растворе, суспензионная и эмульсионная полимеризация.

Радикальная полимеризация на глубоких степенях конверсии. Гель-эффект.

Радикальная сополимеризация. Уравнение состава сополимера (уравнение Майо-Льюиса), константы сополимеризации, диаграммы состава сополимера, схема Q-e (Алфрея-Прайса) оценки констант сополимеризации для любых произвольно выбранных мономеров.

Лекция № 18 Ионная полимеризация. Синтез стереорегулярных полимеров.

Катионная полимеризация: химия процесса, примеры мономеров и инициаторов. Кинетика катионной полимеризации. Влияние температуры, полярности растворителя, концентрации мономера и инициатора на скорость процесса и среднечисловую степень полимеризации образующихся макромолекул.

Анионная полимеризация: химия процесса, примеры мономеров и инициаторов. «Живая» анионная полимеризация: кинетические уравнения для скорости процесса и среднечисловой степени полимеризации. Причины узкого ММР полимеров, синтезируемых методом «живой» анионной полимеризации.

Особенности ионной полимеризации циклических мономеров.

Проблема синтеза стереорегулярных полимеров. Координационно-ионная полимеризация. Катализаторы Циглера-Натта.

Лекция № 19 Поликонденсация.

Особенности поликонденсационных процессов. Линейная и трехмерная поликонденсация. Примеры реакций.

Термодинамика поликонденсации. Константа равновесия. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Примеры. Реакции циклизации.

Неравновесная поликонденсация. Кинетическое уравнение. Влияние глубины конверсии, времени реакции и стехиометрического соотношения функциональных групп на среднечисловую степень полимеризации.

Равновесная поликонденсация. Влияние константы равновесия и равновесной концентрации низкомолекулярного продукта на среднечисловую степень полимеризации.

Способы проведения поликонденсации: поликонденсация в расплаве, поликонденсация в растворе, поликонденсация на границе раздела фаз.

Лекция № 20 Химические превращения полимеров. Реакции без изменения и с увеличением степени полимеризации.

Классификация химических реакций полимеров.

Полимераналогичные реакции. Влияние цепной структуры макромолекулы на кинетику и механизм полимераналогичных реакций. Эффект соседа. Примеры. Использование полимераналогичных реакций для модификации существующих полимеров и синтеза полимеров, для которых нет соответствующих мономеров.

Внутримолекулярные реакции. Примеры.

Реакции сшивания (серная и бессерная вулканизация каучуков, реакции отверждения фенолформальдегидных и эпоксидных смол, дубление белков).

Принципы получения привитых и блок-сополимеров. Примеры.

Реакции образования интерполимерных комплексов на примере интерполиэлектролитных комплексов и комплексов полиакриловой кислоты с полиэтиленгликолем. Роль реакций комплексообразования в самосборке биологических наноструктур.

Лекция № 21 Химические превращения полимеров. Реакции с уменьшением степени полимеризации.

Реакции деструкции и их классификация.

Случайная деструкция. Примеры.

Цепная деструкция на примере термолиза полиметилметакрилата и полиметилакрилата. Механизм реакции. Причины низкого выхода мономера в случае термолиза полиметилакрилата. Деполимеризация и условия её успешного осуществления.

Термоокислительная и фотохимическая деструкция, механизм реакций. Старение полимеров. Принципы стабилизации полимеров.

Рекомендуемая литература:

1. *Высокомолекулярные соединения* (под ред. А.Б. Зезина) Учебник, М.: Юрайт, 2016.
Органическая химия:высокомолекулярные соединения (под ред. А.Б. Зезина) Учебник, М.: Юрайт, 2019.
2. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения*, Учебник, М.: Академия, 2010.
3. Киреев В.В. *Высокомолекулярные соединения*, Учебник М.: Юрайт, 2013.
4. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. *Химия и физика полимеров*, Санкт-Петербург: Лань, 2014.
5. Тагер А.А. *Физико-химия полимеров*, М: Научный Мир, 2007.
6. Тенфорд Ч. *Физическая химия полимеров*, М: Химия, 1965.

Рекомендуемые сайты:

1. Сайт кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ
<http://www.vmsmsu.ru>

2. Сайт химического факультета МГУ, <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/vms.html>

Программы семинарских занятий

Семинар № 1 – Общие представления о полимерах. Определения. Номенклатура. Классификация макромолекул.

Семинар № 2 – Полидисперсность. Средние молекулярные массы, коэффициент полидисперсности, ММР, функции ММР.

Семинар № 3 – Конфигурация и конформация макромолекул, расчет размеров статистического клубка по моделям (свободно-сочлененной цепи и цепи с валентными углами). Сегмент Куна как количественный критерий гибкости.

Контрольная работа № 1

Семинар № 4 – Фазовые равновесия в растворах полимеров, Уравнение состояния, термодинамическое качество растворителя, Θ -температура.

Семинар № 5 – Методы исследования полимеров в растворе: осмометрия, вискозиметрия, светорассеяние (динамическое и статическое).

Семинар № 6 – Полиэлектролиты. Классификация. Ионизационное равновесие. Равновесие Доннана.

Семинар № 7 – Полиэлектролиты. Вискозиметрия. Полиамфолиты.

Контрольная работа № 2

Семинар № 8 – Механические свойства аморфных полимеров, термомеханические и динамометрические кривые, вязкотекучее, высокоэластичное и стеклообразное состояние.

Семинар № 9 – Вязкоупругость эластомеров: релаксация напряжения, ползучесть, гистерезис, динамический механический анализ, принцип температурно-временной суперпозиции.

Семинар № 10 – Кристаллические полимеры: структурные и температурные условия кристаллизации, степень кристаллизации, термомеханические и динамометрические кривые кристаллических полимеров.

Контрольная работа № 3

Семинар № 11 – Радикальная полимеризация: химия процесса и кинетические уравнения для скорости и среднечисловой степени полимеризации на начальных конверсиях. Сополимеризация: диаграммы состава для разных констант сополимеризации.

Семинар № 12 – Ионная полимеризация: химия процесса, кинетика, контроль за молекулярной массой образующихся полимеров.

Семинар № 13 – Поликонденсация: химия процесса, константа равновесия, регулирование глубины превращения и молекулярной массы в равновесной и неравновесной поликонденсации.

Семинар № 14 – Химические превращения полимеров: примеры химических реакций. Деструкция и деполимеризация.

Контрольная работа № 4

Примеры задач из контрольных работ.

Контрольная работа № 1. Общие представления о полимерах.

Задача № 1. Используя модель свободно-сочлененной цепи, оцените среднеквадратичное расстояние между концами цепи, контурную длину и степень свернутости макромолекулы полиэтилена молекулярной массы 70 000 в конформации статистического клубка. Длину звена l примите равной 0.25 нм.

Задача № 2. Нарисуйте химические формулы следующих полимеров, расположив их в порядке возрастания жёсткости цепи: поли-*пара*-бензамид, полидиметилсилоксан, поли-*пара*-ксилилен. Обоснуйте ваш ответ.

Задача № 3. Нарисуйте и назовите все возможные конфигурационные изомеры для двух мономерных звеньев 1,2-полибутадиена.

Задача № 4. Вычислите среднечисловую и средневесовую молекулярную массу для смеси двух равных по весу фракций с молекулярными массами 10 000 и 100 000.

Задача № 5. Схематично изобразите кривые дифференциального числового молекулярно-массового распределения для двух полимеров, если известно, что $M_{n,1} > M_{n,2}$, а $M_{w,1} = M_{w,2}$.

Задача № 6. Что общего с точки зрения классификации полимеров у полиакриламида, поливинилхлорида, полистирола, поливинилацетата, полипропилена? Напишите структурные формулы повторяющихся звеньев этих полимеров.

Контрольная работа № 2. Растворы и полиэлектролиты.

Задача № 1. На одном графике изобразите фазовые диаграммы для 3-х фракций одного полимера с молекулярными массами $M_1 > M_2 > M_3$ в одном и том же растворителе, если эта система обладает ВКТР. Укажите, как меняется термодинамическое качество растворителя для выбранного полимера с повышением температуры.

Задача № 2. На одном графике нарисуйте зависимости приведенного осмотического давления от концентрации раствора для двух фракций одного полимера с молекулярными массами $M_1 < M_2$ в разных растворителях: M_1 - в Θ -растворителе, M_2 - в хорошем.

Задача № 3. Как изменяется характеристическая вязкость раствора полимера в Θ -растворителе при увеличении молекулярной массы полимера в 2 раза?

Задача № 4. Определите осмотическое давление бессолевого водного раствора частично нейтрализованной (степень диссоциации $\alpha = 0.4$) полиакриловой кислоты концентрации 0.02 осново-моль/л при 27°C, если степень связывания противоионов равна 0.6. Универсальная газовая постоянная $R = 0.082$ л·атм/(К·моль).

Задача № 5. Как изменится величина рН водного раствора 1) полиэтиленimina и 2) кватернизованного полиэтиленimina при добавлении в раствор хлорида натрия? Ответ обоснуйте.

Задача № 6. Изоионная точка (ИИТ) полиамфолита равна 8.5. Схематически изобразите для его водного раствора зависимость приведенной вязкости от рН и укажите на графике положение изоэлектрической точки (ИЭТ) ($\text{ИЭТ} < 7$, $\text{ИЭТ} = 7$, $7 < \text{ИЭТ} < 8.5$, $\text{ИЭТ} = 8.5$ или $8.5 < \text{ИЭТ}$)

Контрольная работа № 3. Механика и структура полимерных тел.

Задача № 1. В одних координатах нарисуйте термомеханические кривые для образцов атактических полидиметилсилоксана и поливинилацетата одинаковых молекулярных масс.

Укажите и назовите точки температурных переходов. Напишите химические формулы полимеров.

Задача № 2. На одном графике нарисуйте кривые напряжение–деформация для атактического поливинилхлорида (температура хрупкости $T_{xp} = -90$ °С, температура стеклования $T_c = 90$ °С) и для полистирола ($T_{xp} = 80$ °С, $T_c = 100$ °С) при 20 °С. Ответ поясните.

Задача № 3. Нарисуйте зависимость энергии активации вязкого течения олигомеров и полимеров одного гомологического ряда от молекулярной массы вещества. Каков механизм вязкого течения полимеров?

Задача № 4. В одних координатах нарисуйте термомеханические кривые для двух кристаллических образцов одного и того же полимера со степенями полимеризации 5000 и 10 000, если для обоих образцов температуры текучести лежат выше температур плавления. Укажите и назовите точки температурных переходов.

Задача № 5. Сравните модули упругости при 20°С атактического и изотактического полипропилена. Нарисуйте для этих полимеров динамометрические кривые при 20°С. Температура стеклования полипропилена ниже 0°С.

Задача № 6. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) имеет температуру стеклования 80°С и температуру плавления 260°С. Схематически нарисуйте зависимость общей скорости кристаллизации ПЭТФ от температуры.

Контрольная работа № 4. Синтез и химические превращения макромолекул.

Задача № 1. Напишите реакции инициирования, роста и обрыва цепи при полимеризации стирола с катализатором четыреххлористым титаном в присутствии хлористого метила. Как влияет полярность растворителя на скорость полимеризации в этой системе?

Задача № 2. Нарисуйте диаграмму состава для сополимера, полученного радикальной сополимеризацией стирола и винилацетата, если известно, что для стирола $r_1 = 55$, для винилацетата $r_2 = 0.01$.

Задача № 3. Оцените количество хлорангирида бензойной кислоты (в молях), которое необходимо добавить в систему при поликонденсации 2 молей хлорангирида адипиновой кислоты и 2 молей этиленгликоля, чтобы полимер, полученный при полном завершении реакции, имел среднюю степень полимеризации 800.

Задача № 4. Приведите пример полимераналогичной реакции, протекающей с самозамедлением. Напишите кинетическое уравнение для этой реакции и нарисуйте соответствующий график. Каково распределение исходных и прореагировавших групп в цепи при 50% конверсии?

Задача № 5. Какие реакции протекают при пиролизе поливинилацетата, поливинилхлорида, поливинилового спирта? Напишите уравнения реакций.

Задача № 6. Как можно получить сшитый полиэтилен из линейного полиэтилена? Приведите цепочку соответствующих реакций.