

Программа коллоквиумов по
курсу «Высокомолекулярные соединения»
для студентов V курса химического факультета МГУ

Раздел 1. Общие представления о полимерах

Основные понятия и определения: макромолекула, высокомолекулярное соединение (ВМС), полимер, олигомер, мономер, полимеризация, степень полимеризации, гомополимер, сополимер. Основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений, причины выделения ВМС в отдельных класс химических соединений.

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

Конфигурация макромолекул. Виды конфигурационной изомерии: топологическая, локальная (голова-хвост, изомерия положения двойной связи), цис- и транс, изо- и синдио. Примеры.

Конформация макромолекул. Гибкость. Поворотнo-изомерный механизм гибкости. Понятие о конформации статистического клубка и термодинамических причинах её образования. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи. Контурная длина цепи. Степень свернутости макромолекулы, её зависимость от молекулярной массы.

Модель свободно-сочлененной цепи и её применение для расчёта размеров макромолекулярного клубка и степени свёрнутости. Гауссовы клубки.

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

Заторможенность вращения в цепи макромолекул. Термодинамическая и кинетическая гибкость.

Адаптация модели свободно-сочлененной цепи для расчета размеров клубков и степени свернутости макромолекул. Сегмент Куна как количественный критерий термодинамической гибкости макромолекул, его экспериментальное определение и физический смысл. Связь длины сегмента Куна с химической структурой макромолекулы: влияние заместителей, циклов, сопряжения.

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).

Раздел 2. Растворы полимеров.

Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель. Правило фаз Гиббса. Верхняя и нижняя критические температуры растворения.

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

Концентрационные режимы полимерных растворов, концентрация кроссовера.

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

Влияние температуры на термодинамическое качество растворителя для систем полимер-растворитель с различными типами фазовых диаграмм. Понятие о Θ -температуре. Сравнение термодинамических характеристик идеального и псевдоидеального (Θ) растворов.

Влияние степени полимеризации полимера на положение фазовой диаграммы полимер – растворитель. Уравнение взаимосвязи критической температуры растворения, степени полимеризации и Θ -температуры.

Влияние температуры на размеры полимерных клубков в растворах. Невозмущенные размеры. Коэффициент набухания и его связь с термодинамическим качеством растворителя.

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

Вискозиметрия. Причины повышенной вязкости разбавленных 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.

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

Раздел 3. Полиэлектролиты.

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

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.

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

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

Реакции образования интерполимерных комплексов на примере интерполиэлектролитных комплексов и комплексов полиакриловой кислоты с полиэтиленгликолем. Влияние pH, ионной силы и температуры на положение равновесия таких реакций.

Раздел 4. Механические свойства полимеров.

Термомеханический анализ полимеров. Напряжение и деформация. Термомеханические кривые линейных аморфных полимеров. Стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее состояние. Температура стеклования и методы её экспериментального определения. Влияние молекулярной массы на форму термомеханической кривой, температуры стеклования и текучести. Понятие механического (кинетического) сегмента. Влияние вулканизации на профиль термомеханической кривой.

Пластификация полимеров. Примеры. Правила мольных и объёмных долей.

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

Кривые напряжение – деформация полимеров в высокоэластичном состоянии и их интерпретация. Закон Гука. Энтропийная и энергетическая составляющие силы упругости.

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.

Гистерезисный характер развития упругих деформаций в эластомерах. 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.

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

Долговечность. Молекулярно-кинетическая теория долговечности. Формула Журкова.

Раздел 5. Структура полимеров.

Структура аморфных полимеров, особенности конформационного состояния макромолекул.

Структурные уровни организации кристаллических полимеров. Параллельная укладка участков цепей как основной мотив построения кристаллической решетки на примере полиэтилена. Конформация макромолекул. Морфологические типы полимерных кристаллов.

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

Температурный интервал кристаллизации. Влияние температуры на общую скорость кристаллизации и средние размеры образующихся кристаллитов. Аморфизованные полимеры и их получение.

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

Термодинамические особенности плавления полимеров. Влияние размера кристаллита на температуру плавления. Температурный интервал плавления и его зависимость от условий кристаллизации. Равновесная и экспериментальная температуры плавления. Отжиг.

Явление кристаллизации эластомеров при растяжении.

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 химическим строением макромолекулы и надмолекулярной структурой.

Раздел 6. Синтез полимеров

Цепной и ступенчатый механизмы синтеза макромолекул. Требования к мономерам. 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.

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

Реакции ингибирования в радикальной полимеризации, примеры ингибиторов.

Способы проведения радикальной полимеризации: в массе, растворе, суспензии и эмульсии.

Радикальная полимеризация на глубоких степенях конверсии. Гель-эффект.

Радикальная сополимеризация. Уравнение состава сополимера (уравнение Майо-Льюиса), константы сополимеризации, диаграмма состава сополимера.

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.

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.

Синтез стереорегулярных полимеров. Координационно-ионная полимеризация. Катализаторы Циглера-Натта.

Особенности поликонденсационных процессов. Линейная и трехмерная поликонденсация. Примеры.

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

Неравновесная поликонденсация. 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: в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз.

Раздел 7. Химические превращения полимеров

Классификация химических превращений полимеров.

Полимераналогичные реакции. Эффект соседа. Конформационный, конфигурационный, надмолекулярный, концентрационный и электростатический эффекты. Использование полимераналогичных реакций для модификации существующих полимеров и синтеза полимеров, для которых нет соответствующих мономеров. Примеры.

Внутримолекулярные реакции. Примеры.

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

Принципы получения привитых и блок-сополимеров. Примеры.

Реакции деструкции и их классификация.

Случайная деструкция. Примеры.

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

Термоокислительная деструкция и её механизм, влияние химической структуры макромолекулы на скорость процесса. 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>

Программу составил: доц., д.х.н. Лысенко Е.А.