

## Питання для самостійної роботи з хімії високомолекулярних сполук

### 1. Основні поняття хімії ВМС

Основні поняття й визначення: мономер, полімер, олігомер, макромолекула, мономерна ланка, ступінь полімеризації, основний ланцюг, контурна довжина ланцюгу, бокова група, боковий ланцюг, гомополімери, статистичні, блок- та прищеплені співполімери, лінійні та зшиті полімери. Молекулярні маси й молекулярно-масові розподіли. Найважливіші властивості полімерів, обумовлені великими розмірами, ланцюговою будовою й гнучкістю макромолекул. Лінійні, розгалужені, сходинкові, паркетні й зшиті полімери.

Хімічна класифікація макромолекул: карболанцюгові, гетероланцюгові, елементоорганічні, неорганічні. Класи карболанцюгових полімерів.

### 2. Макромолекули

Конфігурація макромолекули й конфігураційна ізомерія. Стереοізомерія й стереοрегулярні макромолекули. Ізотактичні й синдіотактичні полімери. Конформаційна ізомерія й конформація макромолекули. Внутрішньомолекулярне обертання й гнучкість макромолекули. Кількісні характеристики гнучкості макромолекул (середньоквадратична відстань між кінцями ланцюгу – з виведенням формули, сегмент, персистентна довжина).

Поняття про подвійну статистику (зовнішню та внутрішню) макромолекул.

Вільно-зчленований ланцюг як ідеальна модель гнучкої макромолекули. Функція розподілу макромолекул за відстанню між кінцями вільнозчленованого ланцюга (гаусові клубки). Ентропійна пружність полімерного ланцюгу.

Енергетичні бар'єри внутрішнього обертання; поворотні ізомери й гнучкість реальних ланцюгів. Термодинамічна й кінетична гнучкість та чинники, що впливають на гнучкість реальних ланцюгів.

Виключений об'єм окремої макромолекули.

Конформації макромолекул (клубок, глобула тощо).

### 2. Полімерні тіла

Агрегатні й фазові стани полімерів. Аморфні та кристалічні полімери, ступінь кристалічності, основні морфологічні форми надмолекулярних структур кристалічних й аморфних полімерів. Умови, необхідні для кристалізації полімерів. Три фізичних стани аморфних полімерів, температури переходу між ними та чинники, що впливають на ці температури. Термомеханічні криві аморфних полімерів. Вискоеластичний стан, термодинаміка й молекулярний механізм високоеластичної деформації. Склоподібний стан. Деформація аморфних та частково кристалічних полімерів у склоподібному стані. Релаксаційні явища у полімерах. Вимушена еластичність. В'язкотекучий стан полімерів. Деформація в'язкотекучих полімерів.

Механічні аналогії деформаційних властивостей полімерів (моделі Гука, Ньютона, Максвелла, Фойгта, Бюржера).

Електричні властивості полімерних тіл.

### 4. Розчини полімерів

Особливості утворення розчинів ВМС. Енергетичні і дифузійні ефекти при набряканні. Ступінь набрякання. Термодинаміка процесу набрякання. Кінетика розчинення. Емпіричні правила розчинності полімерів.

Розведені, напіврозведені, концентровані розчини полімерів. Концентрація переходу від розведеного до напіврозведеного розчину ( $c^*$ ).

Виключений об'єм макромолекули у полімерному розчині. Добрі й погані розчинники.  $\theta$ -розчинник та  $\theta$ -температура. В'язкість розведених розчинів ВМС. Основні показники в'язкості. Зв'язок в'язкості з молекулярною масою та конформацією макромолекули (рівняння Марка-Куна-Хаувінка). Зв'язок характеристичної в'язкості з розміром макромолекули (рівняння Флорі-Фокса).

Концентровані розчини полімерів. Драглі. Синерезис.

Пластифікація та пластифікатори.

Поліелектроліти. Стан і форма макроіонів у розчинах. В'язкість поліелектролітних розчинів. Особливості іонізаційних рівноваг у розчинах поліелектролітів. Рівняння Качальського, Гендерсона-Гассельбаха. Характеристична константа дисоціації (протонізації). Поліамфоліти. Ізоелектрична точка.

Іоніти, їх класифікація. Еквівалентний характер іонного обміну. Види та способи визначення іонообмінної ємності (статична, динамічна, повна, до проскоку). Рівняння Нікольського. Швидкість іонного обміну. Практичне значення іонного обміну та іонітів.

### 5. Молекулярна маса полімерів

Особливості поняття молекулярної маси для полімерів. Розподіл макромолекул за молекулярними масами. Середні молекулярні маси. Полідисперсність полімерів.

### 6. Методи фракціонування та дослідження полімерів

Методи визначення середніх молекулярних мас (докладно: аналізом кінцевих груп; осмометрією; віскозиметрією, аналізом термомеханічних кривих; оглядово: світорозсіюванням, седиментацією). Фракціонування полімерів за молекулярними масами: на основі використання систем поганий-добрий розчинник змінного складу; гель-проникною хроматографією. Фазовий аналіз полімерів.

### 7. Синтез та реакції полімерів

Радикальна ланцюгова полімеризація: механізм, способи ініціювання, кінетичні закономірності, способи проведення. Залежність швидкості реакції та середнього ступеня полімеризації від концентрацій мономеру та ініціатору (вивести формули). Передача ланцюгу на полімер та розчинник. Інгібітори радикальної полімеризації.

Катіонна полімеризація: механізм, каталізатори, кінетичні закономірності, способи проведення. Залежність швидкості реакції та середнього ступеня полімеризації від концентрації мономеру та каталізатора (вивести формули).

Аніонна полімеризація: механізм, каталізатори, "живі ланцюги".

Аніонно-координаційна полімеризація: каталізатори Циглера-Натта, моно- та біметалічні механізми каталізу, значення процесу.

Співполімеризація за радикальним механізмом, залежність складу співполімеру від складу вихідної суміші мономерів.

Поліконденсація: визначення, гомо- та гетерополіконденсація, напрям реакції поліфункціональних сполук, поліконденсаційна рівновага та залежність середнього ступеня полімеризації від вмісту низькомолекулярної величини (вивести формулу). Способи проведення поліконденсації. Реакції деструкції при поліконденсації.

Синтез полімерів перетворенням циклів на лінійні макромолекули: термодинаміка, кінетика та механізм.

Хімічні перетворення полімерів: полімераналогічні перетворення (з тлумаченням принципу Флорі), макромолекулярні реакції, реакції кінцевих груп.

Способи синтезу прищеплених та блок-співполімерів.

Механічна, термічна, окисна та фотохімічна деструкція полімерів, боротьба із деструкцією за допомогою антиоксидантів та фотостабілізаторів.

### 8. Окремі представники полімерів

Слід знати: формулу, способи синтезу, приналежність до того чи іншого класу полімерів за хімічним складом, приналежність до термопластів, термореактивних полімерів, еластомерів чи волокнуотворюючих полімерів, найважливіші хімічні властивості, головні напрями застосування, токсичність.

Алотропні модифікації Карбону, поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, полівінілацетат, полістирол, полівініловий спирт, поліметилметакрилат, поліакрилова кислота, поліметакрилова кислота, поліакрилонітрил, полібутадієн, поліізопрен (каучук, гутаперча), поліхлоропрен, фенолоформальдегідні смоли (новолак, резол, резит), сечовиноформальдегідні смоли, поліетиленоксид, поліетилентерфталат (та загальні характеристики складних полієфірів), гліфталеві смоли, целюлоза та її похідні, поліаміди (зокрема, номенклатура), поліуретани, поліфосфати, полісілікати, іоніти КУ-1, КУ-2, СБС, КБ-4, КБ-2, АВ-17, ЕДЕ-10, АН-9.

### 9. Типові задачі:

- розрахунок молекулярної маси за вмістом кінцевих груп;
- розрахунок молекулярної маси за залежністю осмотичного тиску від концентрації полімеру;
- розрахунок молекулярної маси за залежністю в'язкості розчину від концентрації полімеру;
- розрахунок середньочислової та середньовагової молекулярних мас за даними про молекулярно-масовий розподіл;
- розрахунок середньоквадратичної відстані між кінцями полімерного ланцюгу у моделі вільнозчленованого ланцюга;
- розрахунок характеристичної константи протонізації (дисоціації) функціональних груп поліелектроліту за залежністю уявної константи від ступеня іонізації груп;
- розрахунок швидкості реакції та середнього ступеня полімеризації для процесу радикальної ланцюгової полімеризації (відомі концентрації мономеру, ініціатора та константи швидкості всіх стадій процесу);
- оцінювання концентрації, при досягненні якої розчин полімеру перетворюється з розведеного на напіврозведений ( $c^*$ ) за даними про довжину одного сегмента та їх кількість у макромолекулі;
- характеристика конформації, виключеного об'єму та  $\theta$ -температури за даними про параметри рівняння МАРка-Куна-Хавінка;
- графіки залежності наведеної в'язкості поліелектролітів (кислот, основ, амфолітів) від рН розчину.

### Приклади задач:

- 1) Користуючись моделлю вільнозчленованого ланцюга, розрахуйте середній квадрат відстані ( $R^2$ ) між кінцями ланцюга макромолекули поліпропілену з молекулярною масою 100000 а.о.м., якщо довжина одного сегменту дорівнює 8 нм.
- 2) Методом рН-метричного титрування досліджували водні розчини акрилової кислоти та поліакрилової і визначали константи протонізації аміногруп. Для обох об'єктів зобразіть графічно залежність логарифма константи дисоціації карбоксильних груп від ступеня їхньої груп  $\alpha$ ?
- 3) Визначте середню числову та середню вагову молекулярні маси полімеру, який містить 30 % макромолекул з молекулярною масою 100000 а.о.м., 20 % макромолекул з молекулярною масою 200000 а.о.м. та 50 % макромолекул з молекулярною масою 300000 а.о.м.
- 4) При визначенні у зразку поліаміду-6 карбоксильних груп знайшли, що їх вміст становить  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/г. Визначте середньочислово молекулярну масу та ступень полімеризації полімеру.
- 5) Визначте, яким буде відношення швидкостей реакцій полімеризації у розчинах, перший з яких містить стирол у концентрації 5 моль/л та перекис бензоїлу у концентрації 0.005 моль/л, а другий – стиролу концентрації 8 моль/л та перекис бензоїлу у концентрації 0.001 моль/л.
- 6) Розрахуйте масову частку хлору у полівініліденхлориді.