

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Смирнов Сергей Николаевич

Должность: врио ректора

Дата подписания: 16.09.2022 15:34:41

Уникальный программный ключ:

69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

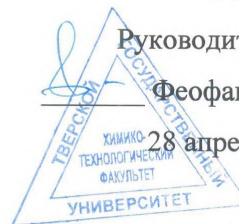
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Утверждаю:

Руководитель ООП

Феофанова М.А.

28 апреля 2021 г.



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Введение в физическую химию полимеров

Направление подготовки

04.03.01 Химия

Направленность (профиль)

Перспективные материалы: синтез и анализ

Для студентов 3 курса очной формы обучения

Составитель: д.х.н., профессор Пахомов П.М. _____

Тверь, 2021

I. Аннотация

Физическая химия полимеров – один из наиболее значимых разделов науки о полимерах. Научно-технический прогресс в настоящее время немыслим без использования полимеров. Материалы из полимеров широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Исключительно велика роль полимеров в животном и растительном мире природы. В связи с этим знакомство с наукой о полимерах стало обязательным на всех химических факультетах вузов нашей страны.

1. Цель и задачи дисциплины:

знакомство студентов с основными положениями и определениями науки о полимерах. При этом особое внимание будет уделено истории формирования науки о полимерах, классификации и строению полимеров, свойствам растворов, расплавов и блочных полимеров, методам изучения строения и свойств полимеров.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Учебная дисциплина «Введение в физическую химию полимеров» входит в Элективные дисциплины 5 Части, формируемой участниками образовательных отношений Блока 1. «Дисциплины» учебного плана. Содержательно она закладывает основы знаний для освоения дисциплин «Современная химия и химическая безопасность», «Высокомолекулярные соединения», «Физические методы исследования».

3. Объем дисциплины: 5 зачетных единиц, 180 академических часов, в том числе:

контактная аудиторная работа: лекции 35 часов, лабораторные работы 35 часов;
самостоятельная работа: 83 часа, контроль 27 часов.

4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине
ПК-1 Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных	ПК-1.1 Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР ПК-1.2 Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР

специалистом более высокой квалификации	ПК-1.3 Готовит объекты исследования
ПК-2 Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы	ПК-2.1 Проводит первичный поиск информации по заданной тематике (в т.ч., с использованием патентных баз данных) ПК-2.2 Анализирует и обобщает результаты патентного поиска по тематике проекта в выбранной области химии (химической технологии)

5. Форма промежуточной аттестации и семестр прохождения:

зачет в 5-м семестре, экзамен в 6-м семестре.

6. Язык преподавания русский.

II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

Наименование разделов и тем	Всего	Контактная работа (час.)			Самостоятельная работа (час.)
		Лекции	Лабораторные /практические занятия	Контроль самостоятельной работы	
ВВЕДЕНИЕ	2	2	-	-	-
ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ-ПОЛИМЕРЩИКИ И ИХ ВКЛАД В НАУКУ О ПОЛИМЕРАХ	10	2	-	3	2
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ	20	4	-	10	3
ХИМИЧЕСКОЕ И ФИЗИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	30	8	7	20	6
ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕРАХ	28	4	8	10	4
РАСТВОРЫ И ГЕЛИ ПОЛИМЕРОВ	30	4	8	10	4
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	40	8	12	20	4
АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ	20	5	-	10	4
ИТОГО	180	35	35	83	27

III. Образовательные технологии

Учебная программа – наименование разделов и тем (в строгом соответствии с разделом II РПД)	Вид занятия	Образовательные технологии
1. ВВЕДЕНИЕ	<ul style="list-style-type: none"> • лекция 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций)
2. ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ-ПОЛИМЕРЩИКИ И ИХ ВКЛАД В НАУКУ О ПОЛИМЕРАХ	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения
3. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения
4. ХИМИЧЕСКОЕ И ФИЗИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения
5. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕРАХ	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения
6. РАСТВОРЫ И ГЕЛИ ПОЛИМЕРОВ	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения

7. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • лабораторная работа в химической лаборатории • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
8. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

**РАССЧЕТ БАЛЛОВ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ
ПОЛИМЕРОВ»**

1 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ПК-1.1	Лабораторные работы - 1	8 баллов
2	ПК-1.2 ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2	Коллоквиум №1	8 баллов (коллоквиум включает решение тестовых заданий – 4 балла, ответы на вопросы – 4 балла)
3		Выполнение домашней работы	10
4		Посещаемость	2
5		Работа на занятии	2

		Итого:	30
--	--	---------------	-----------

2 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ПК-1.1	Лабораторные работы - 1	8 баллов
2	ПК-1.2 ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2	Коллоквиум №2	8 баллов (коллоквиум включает решение тестовых заданий – 4 балла, ответы на вопросы – 4 балла)
3		Выполнение домашней работы	10
4		Посещаемость	2
5		Работа на занятии	2
		Итого:	30
6		Зачет	40 (4 задания в билете по 10 баллов)
		Итого за семестр	100 баллов

3 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ПК-1.1	Лабораторные работы - 1	8 баллов
2	ПК-1.2 ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2	Коллоквиум №1	8 баллов (коллоквиум включает решение тестовых заданий – 4 балла, ответы на вопросы – 4 балла)
3		Выполнение домашней работы	10
4		Посещаемость	2
5		Работа на занятии	2
		Итого:	30

4 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания

1	ПК-1.1	Лабораторные работы - 1	8 баллов
2	ПК-1.2 ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2	Коллоквиум №2	8 баллов (коллоквиум включает решение тестовых заданий – 4 балла, ответы на вопросы – 4 балла)
3		Выполнение домашней работы	10
4		Посещаемость	2
5		Работа на занятии	2
		Итого:	30
6		Экзамен	40 (4 задания в билете по 10 баллов)
		Итого за семестр	100 баллов

Текущий контроль успеваемости

1 модуль

Лабораторные работы

Лабораторная работа №1. Исследование химического состава полимеров методом ИК спектроскопии

Цель работы – ознакомление с методикой идентификации химического строения полимера по его ИК спектру.

Приборы и реактивы

- ИК спектрометр Spesord 75 IR или другой.
- Набор различных полимерных пленок для идентификации.

Техника безопасности:

- Ознакомится с инструкцией к прибору.
- Не начинать работу на приборе без преподавателя.

Порядок выполнения работы:

- Ознакомится с инструкцией к прибору
- Записать спектры пленочных образцов в среднем ИК диапазоне (4000 - 400 см⁻¹).
- С помощью масштабной линейки определить точное значение характеристических полос поглощения в спектрах.

- Произвести интерпретацию спектра по полосам поглощения с помощью корреляционных таблиц (отнесение основных характеристических ИК полос поглощения).
- Написать для каждого образца его структурную формулу.

Форма отчета: ИК спектры полимеров, частоты основных максимумов поглощения для каждого соединения и их отнесение, а также химическая формула полимера.

Коллоквиум №1

1. Введение

- 1.1. Предмет и задачи курса Введение в специализацию. Часть I.
- 1.2. Когда и кто впервые ввел понятие «высокомолекулярные соединения»? Как использовались полимеры до создания науки о полимерах?
- 1.3. Когда, кто и какие полимеры были впервые синтезированы человеком?

2. Выдающиеся ученые-полимерологи и их вклад в науку о полимерах

- 2.1. Основные исторические этапы становления науки о полимерах.
- 2.2. Назовите зарубежные и отечественные научные школы в области полимерных наук. Роль В.А. Каргина в становлении полимерной науки в СССР.

2 модуль

Лабораторные работы

Лабораторная работа №2. Количественное определение содержания карбонильных групп в полиэтилене методом ИК спектроскопии

Цель работы: Проведение количественного анализа в ИК-области спектра образцов термоокисленного и неокисленного полиэтилена.

Образцы и реактивы: Полиэтилен окисленный и неокисленный.

Оборудование: ИК спектрофотометр Specord 75 IR, Фурье ИК спектрометр Equinox 55, пресс гидравлический лабораторный

Теоретические основы метода

В основу метода определения содержания карбонильных групп лежит закон Бугера—Ламберта—Бера, связывающий интенсивность монохроматического светового потока (I_0), падающего на образец, и потока (I), прошедшего через него, с характеристиками молекул исследуемого (поглощающего) вещества и его концентрацией в образце:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd},$$

где ε – удельный коэффициент поглощения. л/(моль·см); c – концентрация вещества. Моль/л; d – толщина слоя, см.

В практической работе используют логарифмическую форму записи закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon cd = D,$$

где D — оптическая плотность вещества.

Работая на ИК спектрометрах, измеряют отношение I_0/I , которое называется *коэффициентом пропускания*. Спектр поглощения представляет собой зависимость *пропускания* $T = [I_0/I] \cdot 100$ (в %) от частоты колебания ν .

Из курса физики известно, что частота колебания света $\nu = c/\lambda$ (где c — скорость света в вакууме). Величина $1/\lambda$ измеряется в см^{-1} и носит название *волнового числа*; очень часто его называют частотой (что не точно). Следовательно, правильнее было бы говорить, что спектр поглощения — это зависимость пропускания от волнового числа.

Каждой химической группе соответствуют определенные частоты (волновые числа) колебания, следовательно, и полосы поглощения в ИК спектре. Эти полосы называют *характеристическими*. Зная характеристические полосы (частоты) поглощения и спектр вещества, можно идентифицировать группы, входящие в состав вещества, а также и само вещество.

Длина волны λ в максимуме поглощения, либо частота колебания ν , или волновое число определяют положение полосы в спектре. Кроме того, каждая полоса в спектре может быть охарактеризована интенсивностью, шириной и типом поляризации.

Интенсивность полосы характеризует концентрацию данных химических групп, поглощающих свет с длиной волны λ , а также молекулярную структуру вещества. Так, наиболее интенсивными в спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям. Различают интенсивность в максимуме поглощения и интегральную интенсивность (площадь под полосой поглощения). Полосы поглощения делят на *сильные*, *средние* и *слабые* в зависимости от интенсивности полосы в максимуме поглощения или от площади под контуром полосы.

В табл. приведены частоты наиболее интенсивных полос поглощения некоторых часто встречающихся функциональных групп.

Таблица 8.5. Волновые числа характеристического поглощения некоторых химических групп

Группа	Область поглощения	Группа	Область поглощения
О-Н	3760-3360	СН ₃ или СН ₂	1475-1430
С-Н	3279-2703	Карбонил	1850—1650
С-О (ненасыщенный С)	1300-1170	Альдегиды и кетоны	1725-1690
С-О (насыщенный С)	1170-1050	Карбоксил	1700-1670
Карбоксилатные ионы	1610—1560	Аминокислоты	1615—1510

Совершенно очевидно, что альдегиды, кетоны и карбоксилсодержащие молекулы нельзя идентифицировать, зная положение полосы поглощения только группы С=О, которая входит во все эти молекулы. Однако кроме полосы поглощения, характерной для группы С=О, каждая из этих функциональных групп дает и еще дополнительную характеристическую полосу поглощения; например, альдегидная группа — полосу для —С—Н, карбоксильная — для —О—Н.

В ИК спектрах полиэтиленов, полученных различными способами, наблюдаются различия, которые являются результатом отклонения структуры полиэтилена от линейной цепи $-\text{CH}_2-$. На этом основано аналитическое приложение ИК спектроскопии к определению степени ненасыщенности, концентрации метильных групп и боковых ответвлений в полиэтиленах различных марок. Различие спектров окисленного и неокисленного образцов полиэтиленов заметно по появлению в ИК спектре окисленных образцов полосы поглощения карбонильной группы при 1724 см^{-1} .

Методика работы

Образцы для анализа готовят в виде пленок толщиной $0,4-0,6 \text{ мм}$ путем горячего прессования на лабораторном прессе при температуре $150-160 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 МПа (300 кгс/см^2). Для получения образца определенной толщины в пресс-форму вкладывают ограничитель соответствующей толщины с круглыми ячейками. Навеску образца полиэтилена G рассчитывают по формуле

$$G = \pi r^2 \delta \rho,$$

где r — радиус ячейки, см; δ — толщина образца, см; ρ — плотность полиэтилена, г/см^3 .

В качестве аналитической полосы для проведения количественного анализа используют полосу при 1720 см^{-1} ($5,82 \text{ мкм}$), соответствующую валентным колебаниям карбонильных групп кетонного и альдегидного типа.

Поэтому ИК спектры исследуемых образцов записывают в области $1600 - 1800 \text{ см}^{-1}$ ($6,25-5,55 \text{ мкм}$). Определяют значение оптической плотности в максимуме полосы поглощения при 1720 см^{-1} методом базовой линии.

На рис. ниже представлен пример обработки спектра для количественного анализа. Базовой линией называют касательную к минимумам измеряемой полосы поглощения. Так, для полосы А процент пропускания может быть рассчитан по формуле $T_A = (I_{A1}/I_0) \cdot 100$ [или $= (T_{A1}/T_0) \cdot 100$, так как $I_{A1}/I_0 = T_{A1}/T_0$], а для расчета оптической плотности необходимо воспользоваться выражением $D_A = \lg(I_0/I_A)$.

По вычисленному значению оптической плотности определяют содержание карбонильных групп (M_{CO}) в полиэтилене, пользуясь расчетной формулой:

$$M_{CO} = K \frac{D_{1720}}{\delta},$$

где $K=0,0433$ — постоянный коэффициент; D_{1720} — оптическая плотность образца в максимуме аналитической полосы; δ — толщина образца, см.

Пример расчета:

$$D_{1720} = \lg \frac{I_0}{I} = \frac{63}{40,2} = 0,146; \quad M_{CO} = 0,0433 \cdot \frac{0,196}{0,046} = 0,18\%.$$

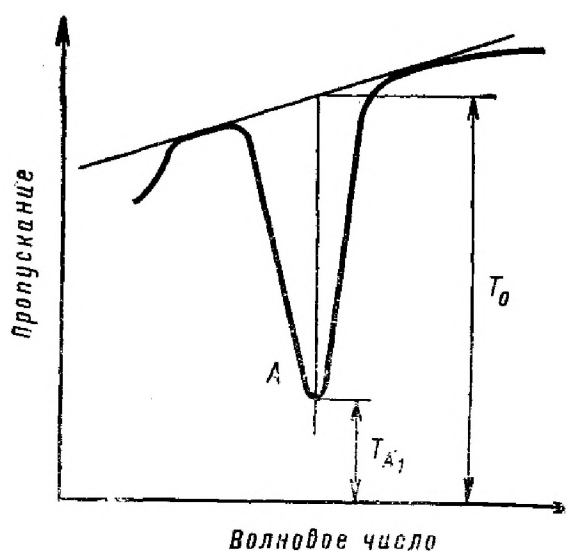


Рис. Пример обработки ИК спектра по методу базовой линии

Задание

- 1) Записать ИК спектры термоокисленных и нетермоокисленных пленок ПЭ.
- 2) По полученным ИК спектрам объяснить различие в строении окисленного и неокисленного ПЭ.
- 3) Используя закон *Бугера-Ламберта-Бера*, определить содержание карбонильных групп $C=O$ в термоокисленных пленках полиэтилена по ИК полосе поглощения на частоте $\sim 1720 \text{ см}^{-1}$.

Контрольные вопросы

- 1) Приведите две формы записи закона *Бугера-Ламберта-Бера*: интегральную и дифференциальную.
- 2) Поясните сущность метода определения количественного содержания той или иной функциональной группы.
- 3) Почему при сравнении термоокисленной пленки и нетермоокисленной их толщина должна быть одинаковой? Как толщина образца влияет на вид спектра?
- 4) Рассчитайте длину волны (нм) и волновое число (см^{-1}) для каждой перечисленной ниже частоты электромагнитного излучения (Гц): 1) $1,97 \cdot 10^9$; 2) $4,75 \cdot 10^{13}$; 3) $6,23 \cdot 10^{15}$; 4) $9,56 \cdot 10^{19}$.

Коллоквиум №2

3. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях

- 3.1. Какие свойства присущи только полимерам?
- 3.2. Классификация полимеров и сферы их использования.

4. Химическое и физическое строение полимеров

- 4.1. Назовите основные характеристики, определяющие химическое строение полимеров.
- 4.2. Какими основными параметрами определяется молекулярное и надмолекулярное строение полимеров?
- 4.3. Как характеризуют ориентированное состояние полимеров и где используются ориентированные полимеры?

3 модуль

Лабораторные работы

Лабораторная работа №3.

Исследование супрамолекулярных систем методом ДСР (определение размеров частиц)

Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых системах проводили методом ДСР с использованием анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern») с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую

чувствительность прибора. Математическая обработка результатов полученных кросс-корреляционных функций флуктуаций интенсивности рассеянного света $g_2(\tau)$ проводилась в программе Zetasizer Software, где решение полученного уравнения зависимости $g_2(\tau)$ от коэффициента диффузии производилось методом куммулянтов. Результатом решения являлась функция $z(D)$. Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывались из коэффициентов диффузии по формуле Стокса-Энштейна: $D = kT/6\pi\eta R$, где D – коэффициент диффузии, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, R – радиус рассеивающих частиц.

Коллоквиум №3

5. Фазовые состояния и переходы в полимерах

- 5.1. Чем отличаются агрегатные состояния от фазовых?
- 5.2. Какие фазовые переходы в полимерах Вы знаете?
- 5.3. Что такое стеклование полимеров?
- 5.4. Какие физические состояния в полимерах Вы знаете и чем характеризуют физические состояния полимеров?
- 5.5. В чем суть кинетической теории прочности?

6. Растворы и гели полимеров

- 6.1. Чем отличаются растворы от коллоидных систем?
- 6.2. Какие полимерные гели Вы знаете?
- 6.3. Что такое пластификация и антипластификация полимеров?

Лабораторная работа №4.

Определение размера и концентрации частиц наполнителей в полимерных композитах

Цель работы: ознакомиться с ИК спектроскопическим методом определения размеров частиц внутри полимерной матрицы.

Приборы и реактивы: Фурье-ИК спектрометр Equinox 55, пленка ПВС, полимерные композиты на основе ПВС с наполнителями CaCO_3 , монтмориллонит, TiO_2 .

Теоретические основы

Анализ размеров частиц наполнителя в данной работе проводится с помощью ИК спектроскопического подхода, разработанного в лаборатории спектроскопии ТвГУ.

Суть метода заключается в том, что при прохождении ИК излучения через «мутную» среду (например, пористый или наполненный полимерный образец толщиной l) (рис. 1) происходит ослабление его интенсивности за счет поглощения материалом матрицы и рассеяния от частиц наполнителя. При этом интенсивность падающего излучения I_0 уменьшается до величины прошедшего излучения I_T . Коэффициент экстинкции (или ослабления) излучения ε включает в себя поглощательную ε_A и рассеивающую ε_S части. Математически это можно выразить следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_S \quad (1)$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I_T} = \frac{D}{l} \quad \text{или} \quad D = \varepsilon_A l = k_A c l, \quad (2)$$

$$\varepsilon_s = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_S} = \frac{S}{l} \text{ или } S = \varepsilon_s l \sim k_s c l. \quad (3)$$

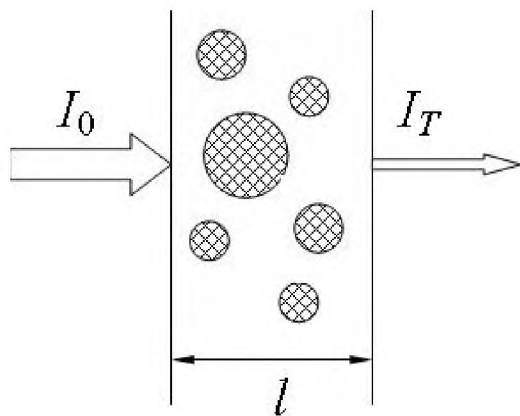


Рис. 1. Схема взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

где D – оптическая плотность, S – величина рассеяния излучения, k_A и k_S – коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно, c – концентрация поглощающих или рассеивающих центров, I_0 – интенсивность падающего света, I_S и I_T – соответственно интенсивности рассеянного и прошедшего через образец излучения.

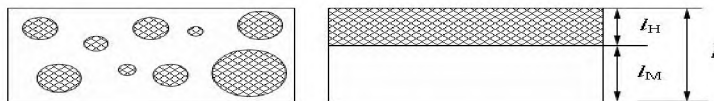


Рис. 2. Схематическое строение наполненного (смесового)

Таким образом, величины экстинкции для поглощательной и рассеивающей компонент пропорциональны концентрации поглощающих осцилляторов C_A и рассеивающих частиц C_S коэффициентам поглощения k_A и рассеяния k_S , соответственно. Общую толщину наполненной полимерной пленки l можно представить как сумму толщин монолитной l_M и наполненной l_H частей $l = l_M + l_H$ (рис. 2). Сравнивая ИК спектры наполненных и ненаполненных пленок, всегда легко определить степень наполнения полимера. Таким образом, выделение и анализ поглощательной и рассеивающей компонент ИК излучения могут дать информацию об общем содержании вещества матрицы или наполнителя в полимерной смеси (или композите).

Для нахождения концентрации и размера рассеивающих частиц, их распределения по размерам использован спектроскопический эффект, который заключается в следующем. В том случае, когда размеры (d) рассеивающих частиц (поры или частицы наполнителя) совпадают с длиной волны (λ) падающего излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате в ИК спектре наблюдается характерный «перегиб». Определение среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам основано на принципе резонанса: коэффициент рассеяния в случае дифракционного рассеяния ($d \approx \lambda$) существенно больше, чем для случая рэлеевского рассеяния ($\lambda \gg d$, малые рассеивающие частицы) или рассеяния Ми ($\lambda \ll d$, крупные рассеивающие частицы, и действуют законы геометрической оптики). Выделяя из ИК спектра компоненту, связанную с рассеянием на частицах наполнителя, путем вычитания из спектра ненаполненного

(монолитного) материала спектр наполненного (или пористого) (рис. 3), и дифференцируя эту компоненту (спектр вычитания, рис. 4) по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), легко получить распределение рассеивающих частиц (пор) по размерам (рис. 5). При этом положение максимума на кривой распределения будет соответствовать среднему размеру рассеивающих частиц, а высота максимума или интегральная площадь под кривой рассеяния будут пропорциональны концентрации рассеивающих частиц. Следует также отметить, что для хорошего проявления эффекта рассеяния в ИК спектре образца необходимо, чтобы выполнялись следующие условия

$$|\rho_M - \rho_H| \gg 0; |n_M - n_H| \gg 0, \quad (4)$$

где ρ_M, n_M и ρ_H, n_H – соответственно плотность и показатель преломления вещества матрицы или наполнителя. Именно на этом факте основан принцип действия иммерсионной жидкости для снижения эффекта рассеяния при записи ИК спектра образца.

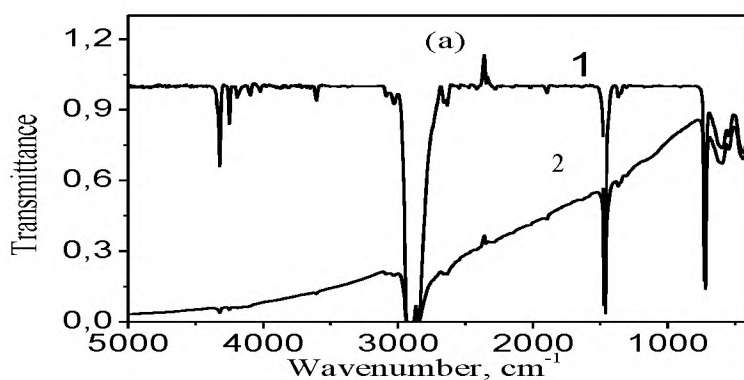


Рис.3. 1-ИК спектр ненаполненного и образца; 2- спектр наполненного материала

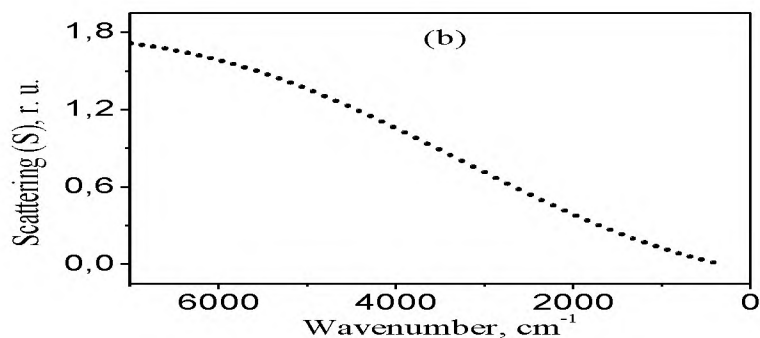


Рис. 4. Спектр, полученный при вычитании спектра ненаполненного материала из наполненного

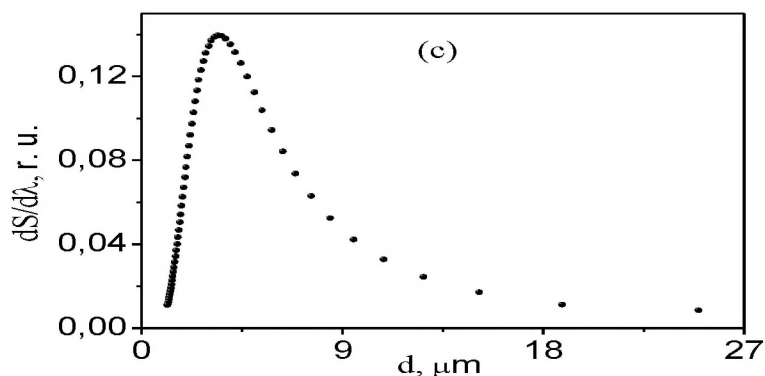


Рис. 5. Дифференциальный спектр, полученный дифференцированием спектра вычитания

Выполнение работы:

1. Записать спектр чистой пленки ПВХ и спектр наполненной пленки.
2. В программе OPUS вычесть из спектра наполненной пленки спектр чистой пленки, используя команду Spectrum Substraction в меню Manipulate.
3. Спектр вычитания сохранить с расширением .dpt.
4. Импортировать сохраненный спектр вычитания в программу Origin.
5. Построить по полученной таблице данных график и аппроксимировать его с помощью функции Sigmoidal в меню Analysis.
6. Двойным щелчком по аппроксимированной функции вызвать меню Plot Details и нажать кнопку Worksheet.
7. Создать новый столбец, в котором с помощью функции Set Column Values перевести данные оси X из обратных сантиметров в мкм.
8. Построить график по данным столбца C (X) и B (Y).
9. Продифференцировать полученный график (Analysis – Calculus – Differentiate).
10. Полученный график является графиком распределения частиц порошка наполнителя по размерам.
11. Определить средний размер частиц.
12. Прodelать эту операцию с оставшимися пленками.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются релеевское, дифракционное и Ми рассеяние?
2. Объясните значение величин по осям Y и X графика распределения частиц по размерам.
3. Рассчитайте волновое число ν (см^{-1}), соответствующие каждой перечисленной ниже длине волны электромагнитного излучения: 1) 400 нм; 2) 17 Å; 3) 0,030 см; 4) 6,1 мкм.

Коллоквиум №4

7. Физические методы изучения полимеров

- 7.1. Выделите основные области полного электромагнитного спектра.
- 7.2. Какие спектроскопические методы могут быть использованы для изучения полимеров?
- 7.3. В чем состоят основы методов оптической спектроскопии и радиоспектроскопии?
- 7.4. Использование рентгеноструктурного анализа для изучения полимеров.
8. Актуальные проблемы физической химии полимеров

- 8.1. Гель-технология.
- 8.2. Супрамолекулярные полимеры и гели.
- 8.3. Полимерные жидкие кристаллы.
- 8.4. Полимерные композиты и нанотехнологии.
- 8.5. Полимерные волокна и нетканые материалы.
- 8.6. Полимерные световоды и волоконная оптика.
- 8.7. Полимеры в медицине.

Самостоятельная работа + Контроль самостоятельной работы

по дисциплине «ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ ПОЛИМЕРОВ»

В ходе самостоятельной работы студенты проводят литературный поиск по заданной тематике, анализируют литературу (статьи и патенты) и представляют результаты в виде презентации (выступление на занятии 5-10 минут). Патентный поиск осуществляется на сайте ФИПС (www1.fips.ru). Предварительно, в течение одного занятия (2 часа) преподаватель обучает студентов работе с данным сайтом. Поиск и анализ статей осуществляется в базах данных YANDEX и GOOGLE. Осуществляется работа с русскими и английскими статьями и патентами.

Шкала оценивания выполнения индикаторов:

Индикатор считается выполненным, если либо во время текущей, аттестации студент набрал как минимум пороговое количество баллов за те виды активности, которые отвечают за данный индикатор.

№	Индикатор	Текущая аттестация		Зачет/Экзамен	
		Порог	Максимум	Порог	Максимум
1	ПК-1.1 ПК-1.2 ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2	20	60	20	40

Шкала и критерии выставления оценок за дисциплину:

Шкала и критерии выставления оценок «отлично», «хорошо», «удовлетворительно» и «неудовлетворительно» описаны в локальной нормативной документации Тверского государственного университета (Положение о рейтинговой системе обучения студентов ТвГУ). Положительная оценка может быть выставлена только в том случае, если выполнены все индикаторы.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

1. Необходимо точно выполнять все указания преподавателя и лаборанта. Строго воспрещается проводить работы, не предусмотренные планом.
2. Не разрешается в лаборатории находиться в верхней одежде. В лаборатории необходимо быть в халате.

3. На рабочем столе должны находиться только те предметы, которые нужны в данное время для работы.
4. Студентам не разрешается оставлять реактивы на своих рабочих местах.
5. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами производить только в вытяжном шкафу.
6. опыты с легко воспламеняющимися веществами необходимо производить вдали от огня.
7. При нагревании растворов в пробирки всегда следует держать ее таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего, и его соседей по рабочему столу. Особенно важно соблюдать это в тех случаях, когда нагреваемой жидкостью являются концентрированные кислоты или растворы щелочей. Рекомендуется эти опыты производить в вытяжном шкафу.
8. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами во избежание попадания брызг на лицо.
9. Не следует вдыхать пахучие вещества, в том числе и выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Следует легким движением руки направить струю воздуха от отверстия сосуда к себе и осторожно вдохнуть.
10. Брать щелочь разрешается только шпателем, щипцами или пинцетом. Необходимо тщательно убирать остатки щелочи с рабочего места. Те же меры необходимо соблюдать при работе с фосфорным ангидридом.
11. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, вливать кислоту в воду, а не наоборот.
12. Остатки соединений редких и ценных металлов сливать в особые банки (взять у лаборанта).
13. В раковину выливать только воду. Отходы следует сливать в специальные склянки.
14. Нельзя ничего пробовать на вкус.
15. Запрещается в лаборатории пить и употреблять пищу.

Оказание первой помощи в лаборатории

1. При попадании на кожу брызг кислоты или щелочи следует немедленно промывать сильной струей воды обожженное место в течение 5-10 минут. Затем обработать поверхность 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (при ожоге кислотой) или 1%-ным раствором уксусной кислоты (при ожоге щелочью).
2. Если кислота или щелочь попадут в глаза, то их немедленно нужно промыть водой, после чего разбавленным раствором питьевой соды (при попадании кислоты) или борной кислотой (при попадании щелочи).
3. При ожоге горячими предметами (стекло, металлы и т. п.) пораженное место следует смочить 1%-ным раствором перманганата калия.

V. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины:

1.

а) Основная литература

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 2007. 4-е изд., перераб. и доп. Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. - М. : Научный мир, 2007. - 573с. <http://turbobit.net/7u9kxwwqampy.html>.

2. Пахомов П.М. Основы физики и химии полимеров. 2016. 163 с. Тверь: ТвГУ (имеется в библиотеке ТвГУ).

б) Дополнительная литература:

1. Высокмолекулярные соединения : учебник и практикум для академического бакалавриата / под ред. А. Б. Зезина. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 340 с. – Серия : Бакалавр. Академический курс; ISBN 978-5-9916-5603-0. То же [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://nashol.com/2017022893334/visokomolekulyarnie-soedineniya-zezina-a-b-2016.html>

2. Киреев В.В. Высокмолекулярные соединения : учебник для бакалавров. – М.: Издательство Юрайт, 2013. – 602 с. – Серия : Бакалавр. Углубленный курс. ISBN 978-5-9916-2280-6. Режим доступа: http://static.ozone.ru/multimedia/book_file/1009501915.pdf.

2. Программное обеспечение

а) Лицензионное программное обеспечение:

- Microsoft Office профессиональный плюс 2013
- Microsoft Windows 10 Enterprise
- HyperChem
- Origin 8.1
- ISISDraw 2.4 Standalone

б) Свободно распространяемое программное обеспечение
Google Chrome

3. Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

- ЭБС «ZNANIUM.COM» www.znanium.com;
- ЭБС «Университетская библиотека онлайн» <https://biblioclub.ru/>;
- ЭБС «Лань» <http://e.lanbook.com>

4. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. Виртуальная образовательная среда ТвГУ (<http://moodle.tversu.ru>)

2. Научная библиотека ТвГУ (<http://library.tversu.ru>)

- <http://library.tversu.ru>
- <http://www.iprbookshop.ru/>
- <https://biblioclub.ru/>
- <https://www.nature.com/>
<https://rd.springer.com/>

VI. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины Учебная программа

Введение. Предмет курса.

Исторический экскурс по проблеме формирования сравнительно молодой науки о полимерах. Основные этапы развития науки о полимерах.

Тема 1. ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ-ПОЛИМЕРЩИКИ И ИХ ВКЛАД В НАУКУ О ПОЛИМЕРАХ

Герман Штаудингер – лауреат Нобелевской премии и основоположник науки о полимерах. Синтез Карозерсом на фирме «Дюпон» полиамидов, полиэфиров и др. синтетических полимеров. Открытие Уотсоном и Криком двойной спирали ДНК. Синтез Циглером и Наттой стереорегулярных полимеров. Вклад российских ученых (Александров А.П., Журков С.Н., Кобеко П.П., Каргин В.А., Волькенштейн М.В., Коршак В.В. и др.) в развитие науки о полимерах.

Тема 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Рассматриваются особенности полимерного состояния вещества. Дается классификация полимеров.

Тема 3. ХИМИЧЕСКОЕ И ФИЗИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Рассматривается строение полимеров с химической и физической точек зрения. Анализируется физическое строение на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Особое место уделяется рассмотрению ориентированного состояния полимеров.

Тема 4. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕРАХ

Разница между агрегатным и фазовым состояниями. Кристаллизация и плавление, как основные фазовые состояния в полимерах. Стеклование полимеров. Физические состояния аморфных полимеров. Механическая прочность и разрушение полимеров.

Тема 5. РАСТВОРЫ И ГЕЛИ ПОЛИМЕРОВ

Истинные растворы и коллоидные системы. Фазовое равновесие системы полимер-растворитель. Студни или гели полимеров. Термодинамическое качество растворителя. Уравнение состояния полимера в растворе. Разбавленные и концентрированные растворы полимеров. Пластификация полимеров.

Тема 6. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Спектроскопические методы, как методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Основы методов оптической спектроскопии, радиоспектроскопии, рентгеноструктурного анализа и масс-спектрометрии.

Тема 7. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Использование метода гель-формования для создания сверхвысокопрочных волокон из СВМПЭ. Другие виды высокопрочных волокон. Супрамолекулярная химия и супрамолекулярные полимеры. Полимерные жидкие кристаллы и их применение. Использование полимерных световодов в волоконной оптике. Полимеры в медицине. Зеленая химия и полимеры.

Примерный перечень вопросов для подготовки к зачету

1. Назовите ученых, внесших определяющий вклад в развитие науки о полимерах. Когда окончательно сформировалась наука о полимерах?
2. Назовите основные научные школы по полимерам.
3. Дайте классификацию полимеров.
4. Назовите ученых-полимерщиков являющихся лауреатами Нобелевской премии.
5. Дайте классификацию основных структурных уровней в полимерах. Что такое супрамолекулярные полимеры.
6. Назовите аллотропные формы углерода.
7. Дайте пример регулярных и стереорегулярных полимеров.
8. В чем отличие понятия «конфигурация» и «конформация» полимеров?

9. Почему вводится понятие средней молекулярной массы полимера? Что такое полидисперсность полимера?
10. Дайте иерархические уровни конформационного состояния.
11. Дайте определение термодинамической и кинетической гибкости полимерных цепей.
12. Что такое контурная длина полимерной цепи? Какими параметрами характеризуются размеры макромолекул?
13. Назовите методы определения молекулярной массы полимера.
14. Чем молекулярное строение полимеров отличается от надмолекулярного строения?
15. Дайте определение кристаллического и аморфного полимера. Как определить степень кристалличности полимера?
16. Как устроена кристаллическая фаза полимеров?
17. Чем отличаются кристаллиты на складчатых цепях от кристаллитов на выпрямленных цепях. Что такое ламель?
18. Сферолиты, дендриты, структура шиш-кебаб?
19. Надмолекулярное строение ориентированных полимеров. Микрофибрилла и большой период.
20. Строение аморфных областей ориентированных полимеров.
21. В чем различие ориентационной кристаллизации и ориентационного вытягивания?
22. Супрамолекулярные полимеры и «молекулярные машины».
23. Какие фазовые состояния и фазовые переходы наблюдаются в полимерах?
24. Холодная и горячая кристаллизация.
25. Кинетика кристаллизации полимеров и уравнение Авраами.
26. Чем стеклование отличается от кристаллизации?
27. Три физических состояния полимеров.
28. Методы изучения физических состояний.
29. Молекулярная природа упругой, высокоэластической и пластической деформации.
30. Деформация с образованием шейки или вынужденно-эластическая деформация.
31. Механические свойства и разрушение полимеров.
32. Понятие долговечности и формула Журкова для долговечности полимеров.
33. Кинетическая природа разрушения.
34. Истинные растворы, коллоидные системы и гели.
35. Фазовое равновесие системы полимер-растворитель.
36. Классификация гелей.
37. Пластификация полимеров.
38. Спектроскопические методы изучения полимеров (УФ и ИК спектроскопия, ЯМР и ЭПР спектроскопия, КР спектроскопия).
39. Рентгеноструктурный анализ.
40. Визуальные методы исследования полимеров.
41. Методы, основанные на реологических, механических, термических, оптических и др. свойствах полимеров.

42. Принцип метода гель-формования для создания высокопрочных полимеров.
43. Способы упрочнения полимеров.
44. Устройство полимерного световода.
45. Нетканые материалы и их применение.
46. Использование полимеров в медицине.
47. Зеленая химия и полимеры.

VII. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине:

В ходе изучения дисциплины используется приборная база для проведения научных исследований физико-химическими методами анализа, которым располагают лаборатории кафедры физической химии химико-технологического факультета, а также лаборатория спектроскопии ЦКП ТвГУ.

- компьютеры
- столы
- стулья
- доска учебная
- проектор
- приборы

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины	Описание внесенных изменений	Реквизиты документа, утвердившего изменения
1.	Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	Дополнен список основной и дополнительной литературы	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета
2.			