



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук
(БИП СО РАН)

УТВЕРЖДЕНО

Учёным советом БИП СО РАН

Протокол № 4 от «19» апреля 2023 г.

Председатель Учёного совета БИП СО РАН

И.о. директора, д.х.н., доц.

Бурдуковский В.Ф.



**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПО
СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

Шифр и наименование группы научных специальностей:	Шифр и наименование научных специальностей:
1.4 Химические науки	1.4.7 Высокомолекулярные соединения

Улан-Удэ

2023

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Вступительное испытание по специальной дисциплине для поступления в аспирантуру состоит из вопросов по химии полимеров и полимерных композиционных материалов, физике и механике полимеров и полимерных композиционных материалов, методам исследования полимеров и полимерных композиционных материалов.

ПРОГРАММА для подготовки к вступительному экзамену по научной специальности

1. Введение.

История развития химии высокомолекулярных соединений. Выдающаяся роль русских и советских ученых в развитии химии и физики полимеров (А.М. Бутлеров, С.В. Лебедев, Н.Н. Семенов, П.П. Шорыгин, Г.С. Петров, К.А. Андрианов, В.А. Каргин). Тенденция развития полимерной науки и промышленности. Современное состояние промышленного производства полимеров. Отличие высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных. Номенклатура полимеров. Номенклатурные правила ИЮПАК для полимеров. Основные понятия полимерной химии. Полимернометрия. Полимер аналоги. Молекулярная масса полимера и коэффициент полимеризации. Молекула и звено. Особенности этих понятий. Полидисперсность высокомолекулярных соединений. Методы определения средневесовой и среднечисленной молекулярной массы. Высокополимеры и олигомеры. Зависимость свойств полимеров от молекулярной массы и полидисперсности. Стереохимия высокомолекулярных соединений. Структура макромолекул полимеров: линейные, разветвленные, сетчатые плоскостные и сетчатые пространственные полимеры и их особенности. Микроструктура макромолекул, разнозвенность полимеров и её значение в определении свойств полимеров.

2. Особенности физических свойств ВМС.

Типы структур молекул, понятие о сегменте. Термодинамическая и кинетическая гибкость. Понятие о ближнем и дальнем порядке в полимерах. Регулярность полимерной цепи, конфигурация, конформация, вероятность перехода, энергетике перехода. Типы конфигураций и стереоизомерии: атактические, синдиотактические, дизотактические, цис-, транс-изомеры, двутяжевые, лестничные, спиро-полимеры, коротко- и длинноветвёлочные, гребнеобразные и звездообразные полимеры.

2.1. Конфигурационная изомерия и конфигурация макромолекул.

Локальные конфигурационные изомеры в макромолекулах полимеров монозамещённых этиленов и диенов. Стереорегулярные макромолекулы. Стереоизомерия в макромолекулах полиокисей, полипептидов, белков и нуклеиновых кислот. Условия проявления оптической активности. Методы исследования конфигурационного строения макромолекул (ИК-спектроскопия и ЯМР-спектроскопия).

2.2. Конформационная изомерия и конформация молекул.

Внутримолекулярное вращение и гибкость. Средние расстояния между концами цепи и радиус инерции макромолекулы как характеристики, чувствительные к её конформационному состоянию. Свободно-сочленённая цепь как идеализированная модель гибкой макромолекулы. Статистика свободно-сочленённой цепи: распределение расстояний между концами свободно-сочленённой цепи, связь между средними радиусами гауссова клубка и контурной длиной цепи. Средние размеры макромолекулы с учётом постоянства валентных углов. Энтропийная (молекулярно-кинетическая) упругость гибкой изолированной полимерной цепи. Энергетические барьеры внутреннего вращения, понятие о природе тормозящего потенциала. Поворотные изомеры и гибкость реальных цепей. Макромолекулы как одномерные кооперативные системы. Энергетические карты для углов внутреннего вращения. Количественные характеристики гибкости (жёсткости), понятие о статическом сегменте. Связь гибкости (жёсткости)

макромолекул с их химическим строением: факторы, влияющие на гибкость реальных цепей. Макромолекулы в растворах. Термодинамическое поведение макромолекул в умеренно-концентрированных и разбавленных растворах и его особенности по сравнению с поведением молекул низкомолекулярных веществ. Отклонения от идеальности и их причины. Уравнение состояния полимера в растворе. Понятие об исключённом объёме, второй вириальный коэффициент - условия. Невозмущённые размеры макромолекулы в растворе и оценка гибкости. Определение макромолекулярной массы термодинамическими методами: по осмотическому давлению растворов макромолекул и газовой осмометрией. Определение молекулярно-массового распределения (ММР). Рассеяние света растворами полимеров и определение средневесовой молекулярной массы полимеров. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе, их особенности по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ. Вязкость разбавленных растворов. Приведённая и характеристическая вязкости. Связь характеристической вязкости с молекулярным весом (уравнение Марка-Хаувинка) и со средними размерами макромолекул (уравнение Флори-Фокса). Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы. Диффузия макромолекул в растворах. Диффузия макромолекул в пористые тела. Гель-проникающая хроматография и определение ММР. Седиментация макромолекул (ультрацентрифугирование). Седиментационное равновесие. Определение молекулярных масс и ММР методом ультрацентрифугирования. Ассоциация макромолекул в концентрированных растворах и структурообразование. Концентрированные растворы и гели. Неограниченное и ограниченное набухание. Особенности течения концентрированных растворов. Механические свойства гелей. Общие представления о полиэлектролитах. Термодинамические и гидродинамические особенности поведения полиэлектролитов в растворе. Полиэлектролитное набухание. Явления переноса в электрическом поле. Полиамфолиты, изоэлектрическая и

изоионная точки. Стабильные конформации и конформационные переходы в полимерах. Методы исследования конформационных переходов: спектрополяризация и УФ-спектроскопия. Вторичная структура биополимеров.

2.3. Фазовые, и физические состояния полимеров.

Вязкотекучее, высокоэластичное и стеклообразное состояния. Аморфные и кристаллические полимеры. Фазовые и агрегатные переходы полимеров в градиенте температур.

2.4. Тепловое движение макромолекул.

Гибкость полимерной цепи, сегментальная подвижность. Энергетика теплового движения. Поворотная изомерия. Типы макромолекулярного взаимодействия, энергетика различных типов, Термофлуктуационная сетка. Понятие о релаксации внешнего возмущения в полимерах, время релаксации. Вязкотекучее состояние. Основные типы необратимых пластических деформаций и методы их исследования. Специфические свойства расплавов полимеров. Температура текучести, кривые течения, зависимость вязкости полимеров от температуры, молекулярной массы и строения полимерной цепи. Модельный метод изучения вязкоупругой деформации, простейшие и усложнённые модели. Основы наследственной теории вязкоупругости Больцмана-Вольтерры. Спектр времён релаксации, влияние ММ, температуры и строения полимерной цепи. Жидкокристаллическое состояние. Ближний и дальний порядок в полимерах. Типы симметрии: смектическая, холестерическая, нематическая. Мезофазы. Особенности полимеров, дающих ЖСК. Области применения полимеров в ЖСК. Стеклообразное состояние. Межмолекулярное взаимодействие и тепловое движение в СТС. Физические узлы в структуре полимеров. Термофлуктуационная сетка. Типы движения фрагментов макромолекулы, переходы. Кривые деформации полимеров. Температура стеклования. Изменения физико-химических свойств, при стекловании. Явление механического гистерезиса. Термомеханические кривые; влияние ММ.

Полимергомологичность. Механическое стеклование. Взаимосвязь величины T_{ct} и областей практического использования полимеров. Методы определения температур стеклования. Высокоэластическое состояние. Специфика полимеров, дающих ВЭС. Деформационные кривые ВЭС. Влияние ММ и строения полимера. Вынужденная высокоэластичность. Разделение высокоэластической и пластической деформации. Разрушение полимеров в высокоэластическом состоянии под действием различных нагрузок. Кристаллические полимеры. Кинетика процесса кристаллизации, зародышобразования и роста кристаллов. Межмолекулярное взаимодействие в КС, энергетика процессов, температура плавления, методы определения. Первичная кристаллизация в полимерах. Надмолекулярные кристаллические структуры полимеров: фибриллы, сферолиты, монокристаллы, проходные кристаллиты. Физические модели кристаллов. Физическая сущность. Рекристаллизация при механических нагрузках.

3. Механические свойства полимеров.

3.1. Деформационные свойства: упругость, эластичность, твёрдость, хрупкость. Связь механических свойств с химическим строением полимеров. Прочностные свойства, прочность, усталостная прочность, долговечность, ударная вязкость, ударная вязкость образцов с надрезом.

3.2. Приборы и методы исследования деформационных характеристик полимеров при статической и динамической нагрузке.

4. Прочность и долговечность полимеров.

Основные теории прочности Орована, Гриффита, термофлуктуационная, релаксационная. Специфика прочности композиционных полимеров. Механохимия, механокрекинг как метод модификации полимеров. Долговечность. Кинетическая теория разрушения. Долговечность при различных разрушающих воздействиях (механических, химических, радиационных), принцип суперпозиции. Долговечность композиционных

изделий. Долговечность при статических и динамических нагрузках.

5. Электрические свойства полимеров.

Поведение полимеров в электрическом и магнитном полях. Постоянные и наведённые диполи. Связь электропроводности со строением молекул и физико-механическими свойствами. Основные свойства полимеров: электропроводность, электрическая прочность и электрическое сопротивление, диэлектрическая прочность и диэлектрические потери.

6. Физические методы исследования полимеров.

ИК-спектроскопия. Основные типы колебания и специфика полимерных молекул. Характеристические полосы поглощения полимеров. Метод снятия качественных, полукачественных и полуколичественных спектральных характеристик. Основные способы применения метода. Изотопный обмен. Метод многократного нарушенного внутреннего отражения. Специфика МНПВО и области применения для ВМС. ИК-дихроизм. Сущность метода и основные области применения. КР-спектры. Сущность и основные области применения для ВМС. Флуоресцентный анализ полимеров. Ядерный магнитный резонанс. Сущность метода, аппаратурное оформление, ЯМР высокого разрешения. Принципы, сущность метода, области применения для ВМС. Электронный парамагнитный резонанс. Сущность метода, аппаратура, области применения. Метод спиновой метки. Термический анализ. ДТА-метод, сущность метода, аппаратура, ДТА, ТС, ДТС-анализ, специфика и применение для ВМС. Кинетика деструкции в температурном градиенте. Сканирующая калориметрия. Масс-спектрометрия. Сущность метода, аппаратура, области применения. Время-пролётная масс-спектрометрия, специфика и применения для ВМС. Рентгеноструктурный анализ. Методы РСА, малоугловое рассеяние, области применения. Акустическая спектроскопия. Сущность метода, определение температурных переходов в полимерах. Связь данных АС с другими

методами. Полярография. Сущность метода и специфика применения в полимерах. Транспортные методы для исследования полимеров. Обращённая и гельпроникающая хроматография. Сущность методов, аппаратура и области применения. Диффузия в полимерах. Основные уравнения внутренней диффузии.

7. Реакции получения высокомолекулярных соединений

7.1. Полимеризация.

Мономеры, способные вступать в реакцию полимеризации. Виды полимеризации. Радикальная полимеризация. Её механизм. Методы инициирования и типы инициаторов. Уравнение общей скорости инициирования. Эффективность инициирования. Кинетика радикальной полимеризации. Уравнение общей скорости полимеризации. Влияние различных факторов на общую скорость процесса и молекулярную массу полимера. Понятие о длине кинетической цепи. Ингибиторы и регуляторы радикальной полимеризации. Роль кислорода и примесей в процессе радикальной полимеризации. Атоингибирование аллильных мономеров. Строение мономеров и способность их к полимеризации. Термодинамика процесса полимеризации. Влияние различных факторов на процесс радикальной полимеризации и свойства полимеров. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. Гель-эффект. Способы проведения радикальной полимеризации. Полимеризация в масле, в растворе, суспензионная и эмульсионная полимеризация. Полимеризация в твердой фазе. Влияние способа проведения полимеризации на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимеров. Сополимеризация, её механизм и основные закономерности. Дифференциальное уравнение состава сополимера. Константы сополимеризации и их физический смысл. Статистические привитые и блок-сополимеры. Схема Q-е Алfreя и Прайса. Выражение констант сополимеризации через параметры Q и e. Полимеризация с образованием трехмерной структуры.

Циклополимеризация. Термодинамический подход к рассмотрению процесса полимеризации: вывод уравнения для предельной температуры полимеризации. Различные типы инициирования: вещественное инициирование полимеризации. Эффект клетки. Радиационная полимеризация. Фотоинициирование полимеризации. Методы определения скорости инициирования. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Ингибиование полимеризации. Вывод уравнения для стационарной скорости полимеризации и средней степени полимеризации. Методы определения абсолютных значений констант скоростей роста и обрыва цепи, определение константы скорости передачи цепи. Скорость полимеризации и длина полимерных цепей при глубокой полимеризации. Кинетика и механизм ω -полимеризации. Влияние строения радикалов и мономеров на их реакционную способность при реакциях роста, передачи и обрыва цепи. Стерические и полярные эффекты. Совместная полимеризация. Элементарные реакции. Уравнение дифференциального состава для совместных полимеров. Условия образования азеотропа, определение констант сополимеризации, диаграммы составов. Кинетика совместной полимеризации, диаграммы составов. Гетерофазная полимеризация. Характеристика исходных эмульсионных систем. Различные типы эмульгаторов, их коллоидно-химический свойства, понятие о микроэмulsionировании. Топохимические и кинетические особенности эмульсионной полимеризации: теория Смита-Эварта, полимеризация гидрофобных и гидрофильных мономеров. Влияние природы инициатора на кинетику полимеризации. Синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам. Суспензионная полимеризация: основные типы стабилизаторов, кинетика суспензионной полимеризации.

Дисперсионная полимеризация. Ионная полимеризация. Виды ионной полимеризации: катионная и анионная. Катализаторы ионной полимеризации. Строение ионов и их активность. Реакционная способность мономеров в ионных реакциях. Строение полимеров, получаемых ионной

полимеризацией. Катионная полимеризация. Катализаторы. Механизм процесса. Образование активного центра, рост и обрыв цепи. Скорости элементарных реакций. Общая скорость процессов катионной полимеризации. Катионная сополимеризация. Анионная полимеризация. Типы применяемых катализаторов. Образование активного центра, рост и обрыв цепи. Скорости элементарных реакций. Общая скорость процесса анионной полимеризации. Примеры образования "живых" полимерных цепей. Анионная сополимеризация. Ионно-координационная полимеризация и её особенности. Катализаторы Циглера-Натта. Стереорегулярные полимеры, условия их получения. Механизм стереоспецифической полимеризации. Полиприсоединение. Механизм образования полиуретанов, поликарбамидов. Закономерности образования эпоксидных полимеров. Полимеризация циклов. Особенности полимеризации оксидов лактонов, лактамов. Полициклотримеризация. Примеры реакции. Способы проведения ионной полимеризации. Разновидность полимеров, получаемых методами полимеризации, и её влияние на свойства полимеров.

7.2. Поликонденсация.

Отличие поликонденсации от полимеризации. Типы химических реакций, используемых при поликонденсации. Виды поликонденсации: равновесная и неравновесная. Влияние строения исходных веществ на их способность к поликонденсации. Функциональность мономеров, олигомеров и её значение. Реакционная способность функциональных групп в процессе поликонденсации. Равновесная поликонденсация. Особенности равновесной поликонденсации. Роль деструктивных реакций в равновесной поликонденсации. Образование макрорадикалов. Зависимость молекулярной массы полимера от соотношения исходных мономеров; правило неэквивалентности функциональных групп. Кинетика равновесной поликонденсации. Возможности циклообразования. Влияние различных факторов на процесс равновесной поликонденсации. Катализ. Способы проведения равновесной поликонденсации. Неравновесная поликонденсация.

Типы неравновесных реакций. Способы проведения неравновесной поликонденсации. Межфазная поликонденсация. Основные закономерности, реакции. Неравновесная поликонденсация в растворе. Катализ. Акцепторно-кatalитическая поликонденсация. Зависимость молекулярной массы от соотношения исходных мономеров. Кинетика неравновесной поликонденсации. Влияние различных факторов на процесс неравновесной поликонденсации. Полирекомбинация. Закономерности неравновесной поликонденсации. Совместная поликонденсация. Особенности процесса в случае равновесной и неравновесной поликонденсации. Трехмерная поликонденсация и её закономерности. Влияние функциональности исходных веществ. Особенности процессов структурирования олигомеров. Разнозвенность полимеров, получаемых методами поликонденсации, и её влияние на свойства полимеров.

7.3. Химическая модификация полимеров.

Основные закономерности модификации полимеров. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Эффект цепи, эффект соседней группы, конфигурационные, конформационные и другие эффекты. Реакции замещения в полимерной цепи. Влияние условий проведения процесса на кинетические закономерности и строение образующихся полимеров. Композиционная неоднородность полимеров. Реакции структурирования полимеров и их особенности. Изменение свойств полимеров в результате структурирования. Межмолекулярные реакции и возникновение трехмерных сеток. Вулканизация каучуков. Термопрививные полимеры. Реакции присоединения. Присоединение хлора по двойным связям каучука. Присоединение оксидов алкиленов к полиэфирам. Реакции отщепления. Дегидрохлорирование поливинилхлорида, дегидратация поливинилового спирта. Реакция полициклогидратации и образование полигетероариленов. Реакции изомеризации. Изомеризация графита в алмаз, α -карбина в β -карбин, малеинатов в фумараты. Обменные реакции гетероцепочных полимеров.

Полиамиды, полиэфиры, полиэфирамиды. Реакции деструкции высокомолекулярных соединений. Основные виды деструкции (химическая, механическая, термическая, термоокислительная) Старение и стабилизация высокомолекулярных соединений. Разнозвенность полимеров, получаемых методами модификации и её влияние на свойства полимеров.

8. Синтетические и природные высокомолекулярные соединения.

Номенклатура и классификация высокомолекулярных соединений.

8.1. Карбоцепные высокомолекулярные соединения.

Карбоцепные соединения с насыщенной цепью. Полиолефины, галогенпроизводные полиолефинов, полимерные спирты и их производные. Синтез, структура, свойства и химические превращения. Поликетоны. Полимерные кислоты и их производные. Синтез, структура и свойства. Карбоцепные полимеры с ненасыщенной цепью. Полимеры диеновых углеводородов. Синтез, структура, свойства, химические превращения. Полиацетилен. Карбоцепные полимеры с циклами в цепи. Полифенилены, полифениленалкилены, Поликсилилен. Синтез, структура, свойства. Фенолформальдегидные полимеры. Синтез, структура, свойства. Химические реакции полиметиленфенолов.

8.2. Гетероцепные высокомолекулярные соединения.

Простые полиэфиры. Полиацетали. Эпоксиды и полимеры на их основе. Сложные полиэфиры линейной и пространственной структуры. Синтез строение и свойства. Целлюлоза, крахмал, янтарь, природные смолы, нуклеиновые кислоты. Значение нуклеиновых кислот в природе – передача наследственных признаков. Полиангидриды, полисульфиды, полисульфоньи. Синтез, строение и свойства. Азотсодержащие соединения: полиамиды, поликарбамиды, меламин-формальдегидные полимеры, полиуретаны, полиэфируретаны. Синтез, строение и свойства. Полигетероарилены; (полиимида, полибензимидазолы и др.), реакция получения, свойства, строение. Элементоорганические полимеры: кремний-, бор-,

фосфорсодержащие полимеры. Синтез, строение, свойства. Неорганические полимеры. Полифосфазены. Координационные полимеры.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Высокомолекулярные соединения: учебник / В. И. Кленин, И. В. Федусенко. — 2-е изд., испр. — СПб.: Лань, 2022. — 512 с.
2. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для вузов / М. С. Аржаков [и др.]; под редакцией А. Б. Зезина. — М.: Юрайт, 2023. — 340 с.
3. Шишонок, М. В. Химия высокомолекулярных соединений: учебное пособие / М. В. Шишонок. - Минск: Вышэйшая школа, 2021. - 624 с.
4. Леонович А.А. Физика и химия полимеров. - М.: Лань, 2021. - 104 с.
5. Царькова М.С. Основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: ФГБОУ ВО МГАВМиБ - МВА им. К. И. Скрябина, 2018. - 81 с.
6. Зубова Н.Г. Волокнонаполненные полимерные композиты: технологические особенности, модификация [Текст]: учебное пособие. - Балаково: [б. и.]; Саратов: КУБиК: 2018. - 89 с.
7. Леонович А. А. Основы физики и химии полимеров. - 2-е изд. - М.: Лань, 2023. - 104 с.
8. Герасин В.А. Строение и физико-механические свойства полимеров: учебное пособие. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. - 111 с.
9. Иржак В.И. Структурная кинетика формирования полимеров. М.: Лань", 2015. 448 с.
10. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. М.: Лань, 2013. 368 с.
11. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 2006. — 683 с.
12. Смагин В. П. Физические методы исследования в химии: учеб. пособие / В. П. Смагин; АлтГУ. - [Изд. 2-е, перераб. и доп.]. - Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2014. - 342 с.