

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный
университет имени И.Н. Ульянова»



_____ Е.Н. Кадышев

15 апреля 2022 г.

ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

по научной специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Программу составил:

доктор химических наук, профессор

Н.И. Кольцов

Программа рассмотрена и одобрена:
на заседании кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений 09 февраля
2022 г., протокол № 7.

заведующий кафедрой

Н.И. Кольцов

Согласовано:

Начальник отдела подготовки и
повышения квалификации
научно-педагогических кадров

С.Б. Харитонова

1. Содержание кандидатского экзамена.

№ п/п	Наименование раздела	Содержание
Раздел 1. Химия полимеров и полимерных композиционных материалов		
1.	Тема 1. Высокомолекулярные соединения как наука, объектами исследований которой являются макромолекулы синтетического и природного происхождения, состоящие из многократно повторяющихся структурных единиц, соединенных химическими связями и содержащие в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы.	Классификация и номенклатура мономеров, олигомеров и полимеров. Особенности их химического строения. Синтетические органические, элементоорганические, неорганические и природные полимеры. Полидисперсность, молекулярная масса, степень полимеризации, молекулярно-массовое и молекулярно-численное распределение олигомеров и полимеров. Стереохимия полимеров.
2.	Тема 2. Реакции получения олигомеров и высокомолекулярных соединений.	<p>Полимеризация и сополимеризация: радикальная, катионная, анионная и ионно-координационная, особенности указанных полимеризационных процессов. Полимеризация в растворе, в массе, в суспензии, в эмульсии, в твердой фазе. Термодинамика полимеризационных процессов. Радикальная полимеризация и ее механизм. Строение мономеров и способность их к полимеризации, методы иницирования. Кинетика радикальной полимеризации и уравнение скорости полимеризации. Влияние различных факторов на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. Понятие о длине кинетической цепи.</p> <p>Ингибиторы и регуляторы радикальной полимеризации. Обратимое ингибирование. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. Гель-эффект. Способы проведения радикальной полимеризации: в массе, растворе, твердой фазе, в суспензиях. Эмульсионная полимеризация и ее особенности. Кинетика и механизмы эмульсионной полимеризации. Сополимеризация, ее механизм и основные закономерности. Уравнение состава сополимера. Константы сополимеризации и их физический смысл. Связь строения мономеров с их реакционной способностью. Влияние среды, давления и температуры. Схема Q-e Алфрея и Прайса. Статистические, привитые и блок-сополимеры. Ионная, катионная и анионная, полимеризация. Реакционная способность мономеров в ионных реакциях. Катализаторы и сокатализаторы. Механизмы процесса. Образование активного центра, рост и обрыв цепи. Скорости элементарных реакций. Скорость процессов катионной и анионной полимеризации, влияние среды и температуры на кинетику и полидисперсность образующихся полимеров. Примеры образования "живых" полимерных цепей. Сополимеризация, катионная и анионная.</p>

		<p>2.6. Ионно-координационная полимеризация и ее особенности. Катализаторы Циглера-Натта. Ионно-координационная полимеризация на литиевых катализаторах.</p> <p>Металлоценовый катализ, механизм и кинетика реакций. Стереорегулярные полимеры и условия их получения. Механизм стереоспецифической полимеризации.</p> <p>Ионная, катионная и анионная, полимеризация. Реакционная способность мономеров в ионных реакциях. Катализаторы и сокатализаторы. Механизмы процесса. Образование активного центра, рост и обрыв цепи. Скорости элементарных реакций. Скорость процессов катионной и анионной полимеризации, влияние среды и температуры на кинетику и полидисперсность образующихся полимеров. Ионно-координационная полимеризация и ее особенности. Катализаторы Циглера-Натта. Ионно-координационная полимеризация на литиевых катализаторах. Металлоценовый катализ, механизм и кинетика реакций. Стереорегулярные полимеры и условия их получения. Механизм стереоспецифической полимеризации.</p> <p>Полиприсоединение. Механизм образования полиуретанов, поликарбамидов и эпоксидных полимеров. Поликонденсация: равновесная и неравновесная. Типы химических реакций поликонденсации. Функциональность мономеров, олигомеров и ее значение. Реакционная способность функциональных групп. Равновесная поликонденсация и ее механизм. Кинетика равновесной поликонденсации. Зависимость молекулярной массы полимера от соотношения исходных мономеров; правило неэквивалентности функциональных групп. Способы проведения равновесной поликонденсации.</p> <p>Неравновесная поликонденсация. Типы неравновесных реакций. Способы проведения неравновесной поликонденсации. Закономерности неравновесной поликонденсации. Межфазная поликонденсация. Механизм реакции и ее основные закономерности. Неравновесная поликонденсация в растворе.</p> <p>Совместная поликонденсация и ее характерные особенности в случае равновесной и неравновесной поликонденсации.</p> <p>Трехмерная поликонденсация и ее закономерности. Влияние функциональности исходных соединений. Разнозвенность полимеров, получаемых методами поликонденсации.</p>
--	--	--

3.	Тема 3. Методы получения полимерных композиционных материалов.	Нанокompозиты. Типы ингредиентов, материалы и методы, применяемые для получения нанокompозитов. Особенности их получения и основные свойства нанокompозитов. Основы технология полимеров и полимерных композиционных материалов. Методы получения наполнителей, их фракционирование и обработка, способы совмещения функциональных ингредиентов и полимерных матриц. Технология переработки полимеров и ПКМ в полупродукты и изделия.
4.	Тема 4. Стойкость композиционных материалов к внешним воздействиям.	Деструкция полимеров и композиционных материалов. Основные виды деструкции: химическая, термическая, термоокислительная, фото- и механическая. Старение полимеров. Стабилизация высокомолекулярных соединений. Кинетика механодеструкции полимеров. Предел механодеструкции и причины его существования. Горючесть полимеров и ПКМ. Основные процессы, протекающие при горении в конденсированной и газовой фазах. Методы снижения и повышения горючести. Вторичная переработка полимеров и ПКМ, основные тенденции и современное состояние. Экологические проблемы вторичной переработки полимеров и ПКМ
Раздел 2. Физика полимеров и полимерных композиционных материалов		
5.	Тема 5. Конформационная статистика полимерных цепей	Конфигурация и конформация макромолекул. Основные модели полимерных цепей: свободносочлененная цепь, цепь с фиксированными углами. Характеристики размеров и формы полимерных цепей. Внутреннее вращение и поворотная изомерия. Полимеры с хиральными центрами. Конформация макромолекул и конформационная энергия. Стереорегулярность и микроструктура цепных молекул. Гибкость полимерных цепей и ее характеристики. Термодинамическая и кинетическая гибкость макромолекул. Ближние и дальние взаимодействия. Размеры и формы реальных цепных молекул и их экспериментальное определение. Понятие о статистическом сегменте.
6.	Тема 6. Высокомолекулярные соединения в растворе.	Характер взаимодействия в растворах полимеров. Термодинамика растворов полимеров. Теория Флори-Хаггинса. θ -температура. Объемные эффекты. Концентрированные растворы полимеров. Фазовые диаграммы полимер-растворитель. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Диффузия макромолекул в растворе. Методы фракционирования полимеров. Растворы полиэлектролитов. Полимеры как матрицы для твердых электролитов. Иономеры.
7.	Тема 7. Физические и фазовые состояния полимеров.	Стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния полимеров. Аморфные и кристаллические полимеры. Фазовые переходы, механизм кристаллизации и плавления кристаллов. Влияние структуры и внешних воздействий на фазовые переходы.

8.	Тема 8. Структура и свойства кристаллических полимеров.	Основные типы кристаллических структур макромолекул. Упаковка цепных молекул в кристаллах. Морфология кристаллических полимеров. Ламеллярные кристаллы. Сферолиты. Кристаллы с выпрямленными цепями. Степень кристалличности и методы ее определения. Дефекты полимерных кристаллов и их природа. Полимерные монокристаллы. Кристаллизация и плавление полимеров, методы исследования. Кристаллизация из разбавленных растворов и расплавов. Зародышеобразование и рост. Кинетическая теория кристаллизации. Первичная и вторичная кристаллизация. Частичное плавление и рекристаллизация. Отжиг полимеров. Особенности кристаллизации полимеров в полимерных композитах.
Тема 3. Методы исследования полимеров и полимерных композиционных материалов		
9.	Тема 9. Экспериментальные методы исследования структуры макромолекул в растворе (вискозиметрия, светорассеяние, седиментация, двойное лучепреломление).	Спектроскопия полимеров: ИК, МНПВО, КР. Флуоресцентный анализ полимеров. Электронный и ядерный парамагнитный резонансы. Сущность методов, аппаратура, области применения. Метод спиновой метки. ЯМР высокого и низкого разрешения. Теплофизические методы. Дилатометрия. Дифференциальный термический анализ. Калориметрические методы. Масс-спектрометрия. Сущность метода, аппаратура, области применения. Время-пролетная масс-спектрометрия. Рентгеноструктурный анализ полимеров. Изучение размеров и ориентации упорядоченных областей кристаллических полимеров. Большие периоды в полимерах. Специфика исследования смесей полимеров и ПКМ. Оптическая и электронная микроскопия. Физико-механические методы. Термомеханический метод. Электрофизические методы исследования свойств полимеров и ПКМ. Туннельная микроскопия. Полярография и другие электрохимические методы. Транспортные методы для исследования полимеров. Обращенная и гель-проникающая хроматография. Особенности методов исследования нанокompозитов и их ингредиентов.

2. Перечень вопросов к кандидатскому экзамену.

1. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений. Мономер, олигомер, полимер, молекулярная масса, степень полимеризации.
2. Классификация высокомолекулярных соединений: по составу основной цепи, по структуре основной цепи, по строению макромолекулы, по размещению элементарных звеньев в макромолекуле. Гомополимеры, сополимеры, блок-сополимеры, привитые сополимеры.
3. Синтез полимеров. Классификация способов полимеризации. Свободно-радикальная полимеризация. Инициирование радикальной полимеризации (термическая, фотоинициирование, радиационная).
4. Свободно-радикальная полимеризация. Инициированная полимеризация. Типы инициаторов (примеры). Окислительно-восстановительное инициирование.
5. Реакции роста, обрыва и передачи цепи при свободно-радикальной полимеризации.

6. Реакции передачи цепи: передача цепи на полимер, на мономер, на инициатор, на растворитель (теломеризация). Ингибиторы и замедлители свободно-радикальной полимеризации.
7. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Факторы влияющие на молекулярную массу полимеров, образующихся при радиальной полимеризации.
8. Способы проведения радикальной полимеризации (в массе, растворе, суспензии, эмульсии).
9. Ионная полимеризация. Катионная полимеризация. Катализаторы катионной полимеризации.
10. Реакции инициирования. Роста и обрыва цепи при катионной полимеризации. Кинетика катионной полимеризации.
11. Анионная полимеризация. Катализаторы анионной полимеризации (амид щелочного металла, щелочной металл, каталитический комплекс щелочной металл-нафталин, алкил щелочного металла).
12. Координационно-ионная полимеризация. Синтез стереорегулярных полимеров. Механизм полимеризации на катализаторах Циглера-Натта.
13. Сополимеризация. Уравнение состава сополимеров.
14. Ступенчатая полимеризация (полиприсоединение).
15. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации.
16. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов.
17. Способы проведения поликонденсации (в твердой фазе, в растворе, в расплаве, на границе раздела фаз).
18. Химические свойства и химические превращения полимеров. Реакционная способность полимеров.
19. Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения. Внутримолекулярная циклизация.
20. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации макромолекул (межмолекулярные или макромолекулярные реакции): сшивание полимерных цепей, вулканизация каучуков, привитая и блок-сополимеризация.
21. Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации макромолекул: деструкция и деполимеризация.
22. Термическая и термоокислительная деструкция.
23. Окислительная деструкция полимеров.
24. Механическая деструкция полимеров
25. Гибкость цепи полимеров. Внутримолекулярное вращение. Конформации макромолекул.
26. Термодинамическая и кинетическая гибкость цепи. Понятие о статистическом сегменте
27. Макромолекула в растворах. Термодинамический критерий растворимости. Второй вириальный коэффициент.
28. Растворы полимеров. Ограниченное и неограниченное набухание. Степень и кинетика набухания. Поведение макромолекул в растворе и его особенности по сравнению с поведением молекул низкомолекулярных веществ.
29. Студни или гели полимеров.
30. Растворы полимеров. Ограниченное и неограниченное набухание. Степень и кинетика набухания.
31. Разбавленные растворы полимеров. Вязкость разбавленных растворов. Приведенная и характеристическая вязкость.
32. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой (уравнение Марка-Хаувинка).
33. Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы.
34. Осмометрия растворов полимеров как метод определения среднечисловых молекулярных масс.
35. Зависимость растворимости от молекулярной массы. Фракционирование макромолекул.
36. Определение молекулярных масс полимеров химическими методами.
37. Особенности течения концентрированных растворов полимеров. Сходство и различие между разбавленными и концентрированными растворами полимеров.
38. Пластификация полимеров. Пластификаторы и их влияние на свойства полимеров.
39. Физические состояния аморфных полимеров: стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее).
40. Термомеханические кривые аморфных полимеров.

41. Кристаллические полимеры. Термомеханические кривые кристаллических полимеров.
42. Ориентированные структуры аморфных полимеров. Принципы формирования ориентированных волокон, плёнок из расплавов и растворов полимеров.
43. Физико-механические свойства полимеров и методы их определения: прочность на разрыв, относительное и остаточное удлинения при разрыве, эластичность, твердость, истираемость.
44. Полимеры моноолефинов: полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, политетрафторэтилен.
45. Полимеры и сополимеры диолефинов (диенов): полибутадиен и его сополимеры, полиизопрен.
46. Фенолформальдегидные смолы, получение и свойства.
47. Полиэферы простые и сложные (полиэтилентерефталат, глифталевые смолы), полиацетали (полиоксиметилен, целлюлоза и её производные).
48. Поливиниловый спирт.
49. Полиамиды (поликапролактан, полигексаметиленадипинат), полиуретаны, белки, нуклеиновые кислоты.
50. Кремнийорганические полимеры.
51. Каучуки и резины. Физико-механические и эксплуатационные свойства резин и методы их определения.

3. Рекомендуемая литература

Рекомендуемая основная литература

№	Название
1.	Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 1 : учебник для вузов / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 365 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-03986-3. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/490451 (дата обращения: 24.02.2022).
2.	Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 2 : учебник для вузов / В. В. Киреев. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 243 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-03988-7. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/490452 (дата обращения: 24.02.2022).
3.	Шишонок, М. В. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс] : Учебное пособие / М. В. Шишонок ; М. В. Шишонок. - Минск : Вышэйш. шк., 2012. - 535 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-985-06-1666-1. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/20205.html
4.	Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 368 с.
5.	Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1976. – 440 с.
6.	Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1981. – 656 с.
7.	Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир. 2007. – 576 с.

Рекомендуемая дополнительная литература

№	Название
1.	Кленин, В. И. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс] / В. И. Кленин, И. В. Федусенко. - 2-е изд., испр. - Санкт-Петербург : Лань, 2013. - 512 с. - ISBN 978-5-8114-1473-4. — Режим доступа: https://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=5842
2.	Химия и технология высокомолекулярных соединений : учебно-методическое пособие / Ю. И. Нейн, О. С. Ельцов, М. Ф. Костерина, под редакцией Т. В. Глухаревой. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2018. - 116 с. Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/106548.html

3.	Химия высокомолекулярных соединений [Электронный ресурс] : Методические указания к лабораторным работам / Т. А. Вахонина, Е. Н. Мочалова ; сост.: Т. А. Вахонина, Е. Н. Мочалова. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. - 48 с. Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/63547.html
4.	Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. М.: Высшая школа, 1988. 512 с.

Перечень рекомендуемых ресурсов сети «Интернет»

№	Название
1.	Научная библиотека ЧувГУ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://library.chuvsu.ru
2.	Электронно-библиотечная система IPRBooks [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru
3.	Образовательная платформа «Юрайт»: для вузов и ссузов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.urait.ru
4.	Электронная библиотечная система «Издательство «Лань» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://e.lanbook.com/
5.	Единое окно к образовательным ресурсам [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://window.edu.ru
6.	Российская государственная библиотека [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.rsl.ru
7.	Российская национальная библиотека [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.nlr.ru
8.	Научная электронная библиотека «Киберленинка» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.rsl.ru
9.	Научная электронная библиотека «Elibrary» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.elibrary.ru
10.	Библиографическая и реферативная база данных «Scopus» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.scopus.com
11.	Поисковая платформа «Web of Science» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://webofknowledge.com/