



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ИГУ»)



Утверждаю

Проректор по учебной работе
А.И. Вокин

оу 2024 г.

ПРОГРАММА
вступительного испытания для поступающих на обучение по программам
подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Научная специальность: 1.4.7 Высокмолекулярные соединения

Иркутск 2024

1. СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Программа вступительного испытания для поступающих на обучение по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности: 1.4.7 - Высокмолекулярные соединения составлена на основании рабочей программы дисциплины «Высокмолекулярные соединения» для студентов химического факультета Иркутского государственного университета.

I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

Основные понятия и определения: мономер, полимер, олигомер, макромолекула и ее химическое звено, степень полимеризации, контурная длина цепи. Особенности цепного строения макромолекул. Важнейшие отличительные свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул. Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна и пленки, покрытия, клеи).

Классификация полимеров и их важнейшие представители. Основные принципы (типы) классификации полимеров: по происхождению, химическому составу, строению основной цепи, способу получения (синтетических) и природе атомов основной цепи. Природные и синтетические полимеры. Органические, элементоорганические и неорганические полимеры. Линейные, разветвленные, лестничные и сшитые полимеры. Гомополимеры и сополимеры. Классификация сополимеров по внутримолекулярному распределению мономерных звеньев: статистические, чередующиеся, блок-сополимеры, привитые сополимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры. Карбогомоцепные полимеры. Важнейшие представители полимеров и сополимеров виниловых, винилиденовых, диеновых, ацетиленовых и карбоциклических мономеров и основные области их применения. Основные карбогетероцепные полимеры, содержащие кислород, азот, фосфор и серу в основной цепи, и области их использования и назначения. Биополимеры, основные биологические функции белков, рибонуклеиновой и дезоксирибонуклеиновой кислот. Элементогомо- и гетероцепные полимеры. Краткая характеристика и области применения важнейших представителей различных классов полимеров.

Конфигурация и конфигурационная изомерия макромолекул. Локальные и конфигурационные изомеры в макромолекулах полимеров винилового, винилиденового и диенового ряда. Стереоизомерия и

стереорегулярные макромолекулы. Изотактические и синдиотактические полимеры.

Конформация и конформационная изомерия макромолекул. Внутримолекулярное вращение и гибкость макромолекулы. Количественные характеристики гибкости макромолекул (среднеквадратичное расстояние между концами цепи, радиус инерции макромолекулы, статистический сегмент, степень свернутости макромолекулы). Свободно-сочлененная цепь как идеализированная модель гибкой макромолекулы. Функция распределения расстояний между концами свободно-сочлененной цепи (гауссовы клубки). Средние размеры макромолекулы с учетом фиксированных валентных углов. Энергетические барьеры внутреннего вращения; понятие о природе тормозящего потенциала. Влияние заторможенности внутреннего вращения на средние размеры макромолекул. Поворотной-изомерное равновесие. Макромолекулы как одномерные кооперативные системы. Количественное выражение гибкости реальных цепей. Понятие о статистическом сегменте. Связь гибкости (жесткости) макромолекул с их химическим строением: факторы, влияющие на гибкость реальных цепей. Упорядоченные конформации изолированных макромолекул (полипептиды, белки, нуклеиновые кислоты). Кооперативное взаимодействие как фактор стабилизации упорядоченных конформаций. Полимер-полимерные комплексы синтетических и природных полимеров. Понятие о кооперативных конформационных превращениях.

Молекулярно-массовые характеристики макромолекул. Понятие о средних молекулярных массах полимеров (среднечисловая, средневесовая и Z -средняя). Полимолекулярность и молекулярно-массовое распределение (ММР). Нормальное (наиболее вероятное) распределение. Интегральная и дифференциальная функции ММР. Количественная оценка степени полидисперсности полимеров.

II. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Классификация основных методов получения полимеров.

Полимеризация. Термодинамика полимеризации. Основные составляющие свободной энергии Гиббса и факторы, их определяющие. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие при гетерогенной и гомогенной полимеризации.

Радикальная полимеризация. Мономеры, вступающие в радикальную полимеризацию. Способы инициирования радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Реакции роста, обрыва и передачи цепи в радикальной полимеризации. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Понятие о квазистационарном состоянии. Особенности

полимеризации при глубоких степенях превращения, гель-эффект. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся при радикальной полимеризации.

Радикальная сополимеризация. Типы сополимеров. Дифференциальное уравнение состава сополимеров. Константы сополимеризации и их определение. Диаграммы состава сополимеров и типы реакций сополимеризации. Примеры. Реакционные способности мономеров и радикалов. Роль полярного эффекта; Q,e-схема. Влияние стерического фактора на реакционную способность мономеров в радикальных процессах.

Способы проведения радикальной (со)полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии, и ее практическое значение.

Ионная полимеризация. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в катионную полимеризацию. Типы катализаторов и инициирование катионной полимеризации. Рост цепи и природа активных центров в катионной полимеризации. Реакции ограничения роста цепей. Влияние природы растворителя на катионную полимеризацию. Кинетика процесса. Анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в анионную полимеризацию. Катализаторы анионной полимеризации. Инициирование, рост цепи и ограничение роста цепей при анионной полимеризации. Условия и особенности протекания полимеризации по типу "живых цепей", ее практическое значение. Координационно-ионная полимеризация в гомогенных условиях и в присутствии гетерогенных катализаторов типа Циглера-Натта. Принципы и механизм синтеза стереорегулярных полимеров.

Поликонденсация. Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации. Принципы классификации и типы реакций поликонденсации. Основные различия полимеризационных и поликонденсационных процессов. Термодинамика поликонденсации и поликонденсационное равновесие. Кинетика линейной поликонденсации. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации. Способы проведения поликонденсации: в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз. Особенности трехмерной поликонденсации.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул. Примеры использования полимераналогичных превращений и внутримолекулярных реакций для получения новых полимеров с заданными свойствами.

Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Деструкция полимеров. Механизм цепной и случайной деструкции. Деполимеризация. Термоокислительная и фотохимическая деструкция. Механодеструкция. Принципы стабилизации полимеров. Межмолекулярные реакции сшивания полимерных цепей (вулканизация каучуков, отверждение эпоксидных смол, дубление кожи). Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и изделий. Привитие и блок-сополимеры основные принципы синтеза и физико-химические свойства.

IV. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Природа и термодинамика растворов полимеров. Термодинамический критерий растворимости полимеров и доказательство термодинамической равновесности и устойчивости растворов. Типы фазовых диаграмм систем полимер – растворитель. Критические температуры растворения. Неограниченное и ограниченное набухание. Термодинамическое поведение макромолекул в растворе и его особенности по сравнению с поведением молекул низкомолекулярных веществ. Отклонения растворов высокомолекулярных соединений от идеальности и их причины. Термодинамика растворов полимеров с учетом взаимодействий полимер – растворитель. Уравнение состояния полимера в растворе. Второй вириальный коэффициент. Критерии термодинамического качества растворителей. θ -температура (θ -условия). Невозмущенные размеры макромолекулы в растворе и оценка гибкости.

Фракционирование и определение молекулярных масс полимеров. Физико-химические основы фракционирования полимеров. Зависимость растворимости полимеров от молекулярной массы. Экспериментальные методы фракционирования полимеров. Методы определения среднечисловой молекулярной массы полимеров и границы их применимости. Светорассеяние как метод определения средневесовой молекулярной массы полимеров и среднего радиуса инерции макромолекул. Определение молекулярных масс полимеров методами диффузии и ультрацентрифугирования.

Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов полимеров, ее определение и факторы, на нее влияющие. Характеристическая вязкость растворов глобулярных белков и синтетических полимеров. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой полимеров. Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы. Оценка невозмущенных размеров и гибкости макромолекул из данных вискозиметрии.

Полиэлектролиты, их типы. Химические и физико-химические особенности поведения в растворе ионизирующихся макромолекул

(поликислот, полиоснований и их солей). Количественные характеристики силы поликислот и поли-оснований. Электростатическая энергия ионизированных макромолекул. Специфическое связывание противоионов. Кооперативные конформационные превращения ионизирующихся полипептидов в растворах. Изоэлектрическая и изо-ионная точка. Амфотерные полиэлектролиты. Концентрированные растворы полимеров и гели (студни). Ассоциация макромолекул в концентрированных растворах и структурообразование. Особенности реологических и механических свойств концентрированных растворов.

V. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Структура полимеров и их основные физические свойства. Особенности молекулярного строения полимеров и принципы упаковки макромолекул. Аморфные и кристаллические полимеры. Условия, необходимые для кристаллизации полимеров. Температура кристаллизации и температура плавления. Структура и надмолекулярная организация кристаллических полимеров. Различия и сходство в структурной организации кристаллических и аморфных полимеров.

Физико-механические свойства полимеров. Деформационные свойства аморфных полимеров. Три физических состояния. Термомеханические кривые аморфных полимеров. Основы выбора условий эксплуатации и переработки полимеров. Высокоэластическое состояние полимеров и его особенности. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластических деформаций. Энтропийная природа высокоэластичности. Связь между равновесной упругой силой и удлинением. Нижний предел молекулярных масс, необходимых для проявления высокоэластичности (механический сегмент). Релаксационные явления в высокоэластических полимерах (примеры). Принцип температурно-временной суперпозиции. Стеклообразное состояние полимеров. Особенности полимерных стекол. Изотермы растяжения полимерных стекол и вынужденная эластичность. Механизм вынужденно-эластической деформации. Предел вынужденной эластичности. Хрупкость полимеров. Вязко-текучее состояние полимеров. Зависимость вязкости расплава от молекулярной массы и температуры. Механизм вязкого течения. Кривые течения полимеров и вязкостные аномалии. Зависимость температуры текучести полимеров от их молекулярной массы. Роль вязко-текучего состояния в переработке полимеров в изделия. Пластификация полимеров. Правила мольных и объемных долей. Практическое значение пластификации. Физико-механические свойства кристаллических полимеров. Термомеханические кривые кристаллических и кристаллизующихся аморфных полимеров. Изотермы растяжения и

молекулярный механизм "холодного течения" кристаллических полимеров и полимерных стекол при растяжении.

2. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ

Основная литература

1. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения: учеб. для академич. бакалавриата.- М.: Юрайт, 2016- 340 с.
2. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. для бакалавров вузов, обуч. по хим. спец.- М.: Юрайт, 2016- 470 с.
3. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для бакалавров вузов, обуч. по хим. спец. - М.: Академия, 2005.- 367 с.

Дополнительная литература

1. Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д. Введение в химию и физику полимеров учеб. для бакалавров вузов, обуч. по хим. спец. Нижний Новгород: изд-во ННГУ, 2007.- 257 с.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров: учеб. для студ вузов, обуч. по хим. спец. М.: Научный мир, 2007.- 630 с.
3. Энциклопедия полимеров в 3-х томах. М.: Советская энциклопедия, 1977.

3. ФОРМА ПРОВЕДЕНИЯ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Экзамен проводится в форме устного собеседования по билетам. В билете три вопроса.

4. ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ

1. Роль полимеров в живой природе.
2. Значение полимеров как промышленных материалов.
3. Роль полисахаридов в живой природе. Примеры. Строение.
4. Роль полипептидов и белков в живой природе. Примеры. Строение.
5. Нуклеиновые кислоты. Строение. Биологические функции.
6. Принципы классификации полимеров и классификация по системе ИЮПАК.
7. Тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура полимеров.
8. Природные неорганические полимеры.

9. Основные понятия и общие представления о полимерах. Макромолекула и ее химическое звено. Особенности молекулярного строения полимеров. Важнейшие отличительные свойства полимеров.
10. Важнейшие представители гомоцепных и гетероцепных полимеров и их применение в народном хозяйстве.
11. Конфигурация и конфигурационная изомерия макромолекул виниловых, винилиденовых и диеновых полимеров. Стереорегулярные полимеры. Оптически активные полимеры.
12. Конформация и конформационная изомерия макромолекул. Модель свободносочлененной гибкой макромолекулы. Средние радиусы гауссова клубка (среднее расстояние между концами цепи, средний радиус инерции и степень свернутости). Гауссово распределение макромолекул.
13. Модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным вращением по связям. Природа упругости гибкой изолированной цепи.
14. Существование энергетических барьеров внутреннего вращения. Влияние заторможенности внутреннего вращения на средние размеры макромолекулы. Поворотнo-изомерное равновесие.
15. Количественное выражение гибкости макромолекулы. Понятие о статистическом сегменте. Термодинамическая, кинетическая гибкость макромолекул и факторы, ее определяющие. Упорядоченные конформации макромолекул (полипептиды, белки, ДНК, РНК).
16. Термодинамический, кинетический и механический методы оценки гибкости полимерных молекул в растворе, в твердом состоянии.
17. Молекулярно-массовые характеристики макромолекул. Понятие о средних молекулярных массах полимеров.
18. Молекулярно-массовое распределение, количественная оценка степени полидисперсности полимеров. Интегральная и дифференциальная функции ММР.
19. Полимеризация и поликонденсация – основные реакции синтеза полимеров, их принципиальные отличия. Примеры.
20. Классификация цепных полимеризационных процессов. Классы мономеров, вступающих в полимеризацию.
21. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Предельная температура и равновесная концентрация мономера.
22. Радикальная полимеризация и ее элементарные стадии. Основные способы инициирования полимеризации. Мономеры, их характеристика.
23. Реакция роста и обрыва цепи в радикальной полимеризации. Передача цепи на мономер, растворитель, полимер и спец. добавки.. Ингибиторы полимеризации.
24. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Вывод уравнения скорости полимеризации. Эффективная энергия активации и

ее зависимость от способа инициирования. Особенности полимеризации на глубоких степенях превращениях.

25. Средняя длина кинетической и полимерной цепи. Зависимость среднечисловой степени полимеризации от механизма обрыва цепи в отсутствии передачи цепи.

26. Способы проведения и практическое значение радикальной полимеризации. Примеры полимеров.

27. Радикальная сополимеризация. Практическое значение сополимеров. Типы сополимеров. Дифференциальное уравнение состава сополимеров (вывод). Константы сополимеризации и их роль в управлении процессом.

28. Диаграммы составов сополимеров и типы реакций сополимеризации. Примеры. Экспериментальное определение констант сополимеризации.

29. Радикальная реакционная способность. Факторы, определяющие реакционную способность мономеров и радикалов. Правило антибатности.

30. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, полимеризующихся по катионному механизму. Катализаторы катионной полимеризации. Инициирование полимеризации. Примеры промышленных полимеров.

31. Рост цепи и природа активных центров в катионной полимеризации. Роль растворителя и катализатора в стадии роста цепи. Реакции ограничения роста цепи в катионной полимеризации.

32. Отличительные особенности катионной полимеризации по сравнению с радикальной.

33. Анионная полимеризация. Характеристика мономеров и катализаторов. Инициирование анионной полимеризации. Рост цепи и природа активных центров. Примеры промышленных полимеров.

34. Ограничения роста цепи в анионной полимеризации. Скорость и среднечисловая степень полимеризации. Условия протекания, особенности и практическое значение полимеризации по типу «живых» цепей.

35. Ионно-координационная полимеризация. Гетерогенные катализаторы Циглера-Натта. Механизм полимеризации (этилен, пропилен).

36. Поликонденсация (определение). Мономеры. Классификация и типы реакций поликонденсации и их примеры. Отличительные особенности поликонденсационных процессов в сравнении с полимеризационными.

37. Термодинамика и кинетика линейной равновесной поликонденсации (на примере реакции полиэтерификации).

38. Среднечисловая степень полимеризации, связь ее со степенью завершенности процесса поликонденсации. Уравнение Карозерса. Факторы, влияющие на молекулярную массу поликонденсационных полимеров.

39. Способы проведения поликонденсации. Примеры промышленных полимеров.

40. Химические свойства и превращения полимеров. Полимераналогичные превращения. Основные направления и конкретные примеры их использования.
41. Внутримолекулярные реакции полимеров как способ синтеза полимеров с новыми свойствами. Межмолекулярные реакции сшивания.
42. Химические превращения полимеров, протекающие с уменьшением степени полимеризации. Деструкция полимеров, ее основные типы и механизм.
43. Растворы полимеров и причины их изучения. Природа растворов ВМС. Доказательство термодинамической устойчивости растворов полимеров. Применимость правила фаз Гиббса, фазовые диаграммы.
44. Термодинамический критерий растворимости и наиболее характерные случаи для растворов полимеров. Особенности растворов полимеров. Набухание полимеров.
45. Термодинамика растворов полимеров. Теория Флори-Хаггинса. Вывод уравнения для ΔS идеального раствора. Комбинаториальная энтропия смешения для растворов ВМС при атермическом растворении. Отклонение от идеальности и его причины.
46. Термодинамика растворов полимеров с учетом взаимодействия полимер-растворитель. Уравнение состояния полимера в растворе, его вывод. Второй вириальный коэффициент.
47. Критерии термодинамического качества растворителей. Влияние качества растворителя на форму макромолекул. Θ -состояние раствора полимера и термодинамическое условие его существования.
48. Экспериментальные методы фракционирования полимеров.
49. Среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы полимеров и экспериментальные методы их определения.
50. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Влияние напряжения и скорости сдвига на вязкость. Вязкость разбавленных растворов полимеров.
51. Зависимость характеристической вязкости растворов полимеров от их молекулярной массы. Визкозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров.
52. Влияние качества растворителя на характеристическую вязкость растворов полимеров и их визкозиметрическую молекулярную массу.
53. Определение невозмущенных размеров (вывод уравнения Флори-Фокса) и характеристик равновесной гибкости макромолекул из визкозиметрических данных.
54. Методы определения молекулярных масс полимеров.
55. Влияние качества растворителя на характеристическую вязкость растворов полимеров.
56. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка и значение его параметров.
57. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка для θ -условий.

58. Коэффициент набухания макромолекул.
59. Полиэлектролиты, типы их классификации. Особенности поведения и гидродинамические свойства их растворов.
60. Особенности ионизационного равновесия в растворе слабых полиэлектролитов в сравнении с низкомолекулярными электролитами. Изменение свободной энергии при ионизации и конформационном переходе.
61. Концентрированные растворы полимеров. Зависимость вязкости от скорости сдвига. Ньютоновские и неньютоновские жидкости. Аномалия вязкости.
62. Структура аморфных и кристаллических полимеров.
63. Три физических состояния аморфных полимеров.
64. Высокоэластическое состояние как релаксационный процесс.
65. Пластификация полимеров.
66. Механические свойства полимеров. Деформационные свойства полимеров.

Разработчики:

Д-р хим. наук, профессор



В.Н. Кижняев

Канд. хим. наук, доцент



О.А. Эдельштейн