

Министерство образования и науки Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет» ФГБОУ ВО «ИГУ»

Принято Ученым советом ФГБОУ ВО «ИГУ» протокол № $\frac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}}$ от « $\frac{26}{20}$ » $\frac{20}{20}$ $\frac{16}{20}$ $\frac{1}{20}$ $\frac{1}{20}$

Утверждаю БОУ ВО «ИГУ», профессор А.В. Аргучинцев

тргучинцен 2016 г.

ПРОГРАММА

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

Направление подготовки: 04.06.01 - химические науки

Направленность подготовки (специальность): Высокомолекулярные соединения

ВВЕДЕНИЕ

Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях (полимерах). Место науки о полимерах как самостоятельной фундаментальной области знания среди других фундаментальных химических дисциплин. Её роль в научно-техническом прогрессе и основные исторические этапы её развития.

І. 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 виниловых, Важнейшие представители полимеров сополимеров И полимеры. 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. рибонуклеиновой Биополимеры, основные биологические белков, функции 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. Поворотно-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.

Белки и нуклеиновые кислоты как примеры идеальных монодисперсных 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.

Классификация цепных полимеризационных процессов.

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, гельэффект. 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,е-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 ограничение 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 различия Основные реакций поликонденсации. типы классификации поликонденсационных процессов. Термодинамика И полимеризационных линейной Кинетика поликонденсационное равновесие. И поликонденсации 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 блоксополимеры 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 растворов Отклонения низкомолекулярных веществ. молекул поведение высокомолекулярных соединений от идеальности и их причины. Термодинамика растворов полимеров с учетом взаимодействий полимер – растворитель. Уравнение состояния полимера в растворе. Второй вириальный коэффициент. Критерии (□-условия). □-температура растворителей. термодинамического качества Невозмущенные размеры макромолекулы в растворе и оценка гибкости.

Фракционирование и определение молекулярных масс полимеров. Физикохимические 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 кристалли-зации 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 эластично-сти. 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.

Механическая прочность и долговечность полимерных материалов. Зависимость величины прочности на разрыв от молекулярной массы полимера. Влияние температуры на долговечность полимеров, разрывное удлинение и разрушающее напряжение. Механизм разрушения полимеров.

Ориентированные структуры кристаллических и аморфных полимеров. Анизотропия механических свойств. Способы ориентации. Принципы формования ориентированных волокон и пленок из расплавов и растворов.

Композиционные полимерные материалы. Армированные материалы. Наполненные полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

- 1. Полимерные композиционные материалы; структура, свойства, технологии. Учебное пособие. / Под ред. А.А.Берлина СПб: ЦОП «Профессия», 2011 560 с.
- 2. Семчиков Ю.Д., С.Д. Зайцев. Введение в химию и физику полимеров. Учебное пособие. Нижний Новгород: изд-во ННГУ, 2011 257 с.
- 3. Ю. М. Михайлов, Э. Р. Бадамшин Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства. М.: ГосНИП "Расчет". 2008. 66с.
- 4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Учеб. для вузов.2-е изд.- М.: Изд.центр "Академия". 2005.- 368 с.
- 5. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н. Введение в химию полимеров: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1988, 148 с.
- 6. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002
- 7. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров. М.: Академкнига, 2007.
- 8. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. 2-е Изд. М.: Академия, 2005.

Дополнительная литература:

- 1. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высш. шк., 1979, 352 с.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, 615 с.
- 3. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. М.: Наука, 1990, 396 с.
- 4. Энциклопедия полимеров: B 3 т. M.: БСЭ, 1977. T.1-3.
- Химическая энциклопедия: В 5 т. М.: БРЭ, 1988-1998. Т.1-5.
- 6. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983.

Лист согласования, дополнений и изменений на 2020 год

К программе вступительного испытания для поступающих на обучение по программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки **04.06.01** - **Химические науки**, направленность «Высокомолекулярные соединения»

В соответствии с приказом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 547 от 3 апреля 2020 г., зарегистрированным Минюстом России 13 апреля 2020 г., регистрационный № 58062 «Об особенностях приёма на обучение по образовательным программам высшего образования — программам бакалавриата, программам специалитета, программам магистратуры, программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре на 2020/21 учебный год»

в программу вносятся следующие изменения и дополнения:

Вступительное испытание проводится с использованием информационнокоммуникационных технологий, в режиме видеоконференцсвязи (далее ВКС). Проведение вступительного испытания посредством ВКС осуществляется с обеспечением:

- идентификации личности абитуриента, позволяющего в режиме реального времени визуально установить соответствие личности абитуриента документам, удостоверяющим личность и гражданство (при необходимости);
- непрерывной аудио- и видеотрансляции в режиме реального времени выступления абитуриента, председателя и членов комиссии; возможности передачи данных графического формата, содержащих необходимый формульный и графический материал.

Вступительное испытание проводится в устной форме (собеседование).

Изменения одобрены Ученым советом химического факультета, протокол № 6 от 20 мая 2020 г.