

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке
РХТУ им. Д.И. Менделеева

А.А. Щербина

20 20 г.



ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Москва 2022 г

Программа составлена Биличенко Ю.В., к.х.н., доцентом кафедры химической технологии пластических масс и Киреевым В.В., д.х.н., профессором, заведующим кафедрой химической технологии пластических масс.

Программа рассмотрена и одобрена на заседании кафедры химической технологии пластических масс «04» апреля 2022 г. протокол № 11.

Общие положения

Программа вступительных испытаний по научной специальности 1.4.4. Физическая химия разработана учетом требований к поступающим, определёнными правилами приема.

Цель проведения экзамена – оценка уровня знаний поступающих в области научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения для отбора наиболее подготовленных поступающих для обучения по программам подготовки научных и научно- педагогических кадров в аспирантуре.

Задачей вступительного испытания в аспирантуру является оценка уровня владения специальной дисциплиной, в том числе способности оперировать основными понятиями, количественными и качественными взаимосвязями и подходами к синтезу и оценке свойств высокомолекулярных соединений.

Разделы программы

1. Форма проведения вступительного испытания.
2. Язык проведения вступительного испытания.
3. Содержание вступительного испытания.
4. Структурированное по разделам (областям) содержание вступительного испытания.
5. Шкала оценивания и фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания вступительного испытания
6. Типовые задания, вопросы, иные материалы для проведения вступительного испытания.
7. Рекомендуемая литература для подготовки к вступительному испытанию.

1. Форма проведения вступительного испытания.

Вступительное испытание проводится в устной форме.

2. Язык проведения вступительного испытания.

Язык проведения экзамена – русский.

3. Содержание вступительного испытания.

1. Оценка соответствия содержания ответа вопросу в экзаменационном билете, оценка владение понятийным аппаратом, аргументированность выводов и доказательств, ясность, четкость и логика изложения материала.

2. Применение полученных теоретических знаний к решению практических вопросов химической технологии, способность к аналитической деятельности; системность мышления и систематичность знания, гибкость и самостоятельность мышления.

4. Структурированное по разделам (областям) содержание вступительного испытания.

1. Введение

Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений (ВМС): полимер, олигомер, мономер, основное повторяющееся звено, полимеризация, степень полимеризации; пространственные формы полимерных молекул: регулярные, стереорегулярные. Структурные формы полимерных молекул: линейные одно- и двухтяжные, макроциклические, циклоцепные, разветвленные и сшитые. Молекулярный вес (молекулярная масса) полимеров (типы усреднения: среднечисловой, средневесовой, z-средний, средневязкостный).

2. Номенклатура и классификация полимеров

Рациональная номенклатура. Номенклатура регулярных линейных однотяжных полимеров (ИЮПАК). Номенклатура сополимеров, основанная на их происхождении, и альтернативная номенклатура. Классификация полимеров. Классификация полимеров по реакциям образования (по происхождению) или по свойствам. Реакции образования макромолекул: цепные, ступенчатые, полимераналогичные; критерии отнесения.

3. Особенности молекулярного строения полимеров

Вращательный и изгибательный механизмы гибкости макромолекул; термодинамическая и кинетическая гибкости макромолекул и факторы, их определяющие. Пространственные формы полимерных молекул. Неоднородность высокомолекулярных соединений по молекулярным массам. Понятие о молекулярно-массовых распределениях (ММР). Тепловое движение в полимерах: кинетические элементы; понятие сегмента; количественная оценка гибкости. Гибкость циклоцепных полимеров. Кинетическая гибкость и факторы ее определяющие.

4. Растворы полимеров и методы определения молекулярных масс

Особенности свойств растворов высокомолекулярных — соединений. Химическая природа полимера и его особенность к растворению. Термодинамика растворов полимеров. Влияние различных факторов на термодинамику растворения. Основные положения теории растворов полимеров Флори-Хаггинса. Фазовое равновесие в растворах ВМС; θ -условия.

Концентрированные растворы полимеров. Пластификация. Методы определения молекулярных масс. Фракционирование полимеров. Молекулярные параметры разветвленных полимеров и методы их определения. Определение параметров молекулярных сеток.

5. Цепные процессы образования макромолекул (полимеризация)

Методы инициирования цепных процессов — полимерообразования. Радикальная полимеризация. Инициаторы свободно-радикальной полимеризации; скорость инициирования. Рост цепи при радикальной полимеризации: активность мономера и радикала на его основе. Обрыв цепи при радикальной полимеризации. Кинетика радикальной полимеризации. Реакции передачи цепи. Термодинамические и энергетические характеристики радикальной полимеризации. Предельная температура, критическая концентрация мономера. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения; гель-эффект. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации. ММР в радикальной полимеризации. Методы осуществления радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии; эмульсионная полимеризация: механизм, кинетика. Ионная полимеризация. Общие закономерности ионной полимеризации; активные центры ионной полимеризации. Анионная полимеризация алкенов: виды инициирования; полимеризация неполярных мономеров в неполярных и полярных средах; особенности анионной полимеризации полярных мономеров. Катионная полимеризация алкенов: инициирование протонными кислотами, солями карбония и комплексами кислот Льюиса. Ионная полимеризация мономеров по карбонильной группе и ненасыщенным связям ($C=M$, MCO). Ионнокоординационная полимеризация: гомогенные и гетерогенные катализаторы; наиболее вероятный механизм стереорегулирования; кинетика. Ионная полимеризация гетероциклов: строение гетероцикла и его способность к полимеризации; общее кинетическое описание. Цепная сополимеризация. Общие положения: дифференциальные уравнения сополимеризации; константы относительной активности сомономеров и методы их определения. Идеальная и чередующаяся сополимеризация. Радикальная сополимеризация; стерический и полярный эффект при радикальной сополимеризации; скорость процесса. Особенности катионной и анионной сополимеризации ненасыщенных мономеров. Сополимеризация гетероциклов.

6. Ступенчатые реакции синтеза полимеров (поликонденсация)

Мономеры, используемые в ступенчатых процессах синтеза макромолекул; реакционные центры, функциональность, возможность образования трехмерных полимеров и циклизация. Реакционная способность мономеров и олигомеров при поликонденсации. Равновесие в поликонденсационных процессах; константа

равновесия и ее взаимосвязь с молекулярной массой. Образование реакционных центров. Стадии образования цепных молекул при поликонденсации. Кинетика поликонденсации с внешним и внутренним катализом. Методы осуществления радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии; эмульсионная полимеризация: механизм, кинетика. Методы осуществления радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии; эмульсионная полимеризация: механизм, кинетика. ММР в линейной поликонденсации. Побочные реакции на стадии роста цепей при поликонденсации. Стадия прекращения роста цепей в поликонденсации. Совместная поликонденсация мономеров различных типов. Трехмерная поликонденсация. Методы осуществления ступенчатых реакций синтеза полимеров: в расплаве, в растворе, эмульсионная, межфазная, твердофазная поликонденсация.

7. Химические реакции полимеров

Полимераналогичные превращения. Реакционная способность полимеров (полимерные эффекты): доступность функциональных групп, влияние соседних групп, конформационный, конфигурационный, электростатический, кооперативный и надмолекулярный эффекты. Циклизация при полимераналогичных превращениях. Особенности полимераналогичных превращений трехмерных полимеров. Реакции деструкции и сшивания макромолекул. Превращение полимеров при нагревании, окислении и действии излучений.

8. Особенности упорядоченного состояния высокомолекулярных соединений

Мезоморфные состояния низкомолекулярных тел. Глобулярные кристаллы полимеров. Лиотропные жидкие кристаллы ВМС. Особенности кристаллизации полимеров. Кинетика кристаллизации; уравнение Аврами. Особенности физических свойств кристаллических полимеров. Механические и термомеханические свойства кристаллических полимеров. Термотропные жидкие кристаллы ВМС. Жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в основной и боковой цепях.

9. Физические (релаксационные) состояния полимеров

Три физических состояния линейных аморфных полимеров и критерии для их определения. Природа и особенности высокоэластичности. Релаксационные механические свойства полимеров: ползучесть, релаксация напряжения, упругий гистерезис. Механические модели аморфных полимеров. Стеклообразное состояние ВМС. Вязкотекучее состояние полимеров.

5. Критерии оценки.

Билет состоит из 2 вопросов, каждый из вопросов оценивается в 40 баллов. Ответы на дополнительные вопросы оцениваются в 20 баллов.

Шкала оценивания:

Ответ на вопросы билета	Всестороннее, систематическое и глубокое знание материала, усвоил взаимосвязь основных понятий	Систематическое и глубокое знание материала, усвоил взаимосвязь основных понятий	Не систематическое знание материала, не до конца усвоил взаимосвязь основных понятий	Не систематическое знание материала, практически не усвоил взаимосвязь основных понятий
Количество баллов	40	30	20	10

6. Примерный перечень вопросов для экзамена

1. Классификация полимеров по строению, происхождению, форме макромолекул. Термопласты и реактопласты. Тактические (стереорегулярные) полимеры.

2. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений (ВМС): полимер, олигомер, мономер, основное повторяющееся звено, полимеризация, степень полимеризации; пространственные формы полимерных молекул: регулярные, стереорегулярные.

3. Структурные формы полимерных молекул: линейные одно- и двухтяжные, макроциклические, циклоцепные, разветвленные и сшитые. Молекулярный вес (молекулярная масса) полимеров (типы усреднения: среднечисловой, средневесовой, z-средний, средневязкостный).

4. ММР полимеров. Параметр полидисперсности. Связь ширины ММР со свойствами полимерных образцов.

5. Механизмы гибкости полимерных цепей. Сегмент Куна. Модели полимерных цепей. Количественные характеристики термодинамической гибкости полимерных цепей. Кинетическая гибкость полимерных цепей.

6. Особенности растворов полимеров. Коллигативные свойства растворов полимеров. Основные положения теории Флори – Хаггинса. Второй вириальный коэффициент и параметр Хаггинса. Термодинамическое качество растворителей. Фазовое разделение в растворах полимеров. θ -условия.

7. Методы определения среднечисловых и средневесовых молекулярных масс полимеров. Осмометрия, ГПХ, светорассеяние.

8. Вязкость растворов полимеров. Связь вязкости растворов полимеров с их концентрацией и молекулярной массой растворенных макромолекул. Концентрированные растворы полимеров.

9. Радикальная полимеризация. Механизм реакции. Кинетические закономерности. Количественные подходы к оценке среднечисловой молекулярной массы полимеров, образующихся при радикальной полимеризации.

10. Механизмы обрыва цепи в радикальной полимеризации. Особенности радикальной полимеризации, протекающей до глубоких конверсий. Гель-эффект.

11. Катионная полимеризация. Механизм реакции. Кинетические закономерности. Количественные подходы к оценке среднечисловой молекулярной массы полимеров, образующихся по катионному механизму.

12. Анионная полимеризация. Механизм реакции. Кинетические закономерности. Количественные подходы к оценке среднечисловой молекулярной массы полимеров, образующихся по анионному механизму с обрывом материальной цепи.

13. Процессы обрыва и передачи цепи. Влияние передачи цепи на молекулярную массу образующихся полимеров и скорость полимеризации.

14. Живущая полимеризация. Критерии процессов живущей полимеризации. Скорость живущей полимеризации и молекулярная масса образующихся полимеров. Распределение Пуассона.

15. Закономерности эквимольной поликонденсации. Уравнение Карозерса. Точка гелеобразования. Условия, необходимые для получения полимеров по реакциям поликонденсации.

16. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Связь константы равновесия и максимальной молекулярной массы образующихся полимерных продуктов. Удаление низкомолекулярного продукта как способ увеличения молекулярной массы поликонденсационных полимеров.

17. Кинетика поликонденсации на примере синтеза сложных полиэфиров. Внешний катализ и самокатализируемое образование сложных полиэфиров.

18. Способы проведения полимеризации.

19. Способы проведения поликонденсации.

20. Полимераналогичные превращения. Реакционная способность полимеров (полимерные эффекты): доступность функциональных групп, влияние соседних групп, конформационный, конфигурационный, электростатический, кооперативный и надмолекулярный эффекты. Циклизация при полимераналогичных превращениях. Особенности полимераналогичных превращений трехмерных полимеров.

21. Реакции деструкции и сшивания макромолекул. Превращение полимеров при нагревании, окислении и действии излучений.

22. Релаксационные состояния аморфных полимеров.

23. Фазовые состояния полимеров. Особенности кристаллизации полимеров.

24. Термомеханическая кривая аморфных полимеров. Температура стеклования и температура текучести полимеров. Особенности термомеханических кривых сшитых полимеров.

25. Особенности упорядоченного состояния полимеров. Мезоморфное состояние веществ. Кристаллические полимеры.

26. Вязкотекучее состояние полимеров. Закон течения полимеров.

7. Список рекомендуемой литературы

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 1. М.: Юрайт. 2021, 365 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 2. М.: Юрайт. 2021, 243 с.