

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН)**

«Утверждаю»
и.о. директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН
чл.-корр. РАН И.В. Ломоносов



2023 г.

**ПРОГРАММА-МИНИМУМ
кандидатского экзамена по научной специальности
1.4.7. Высокмолекулярные соединения
по химическим наукам**

Черноголовка 2023 г.

Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: химия полимеров и полимерных композиционных материалов, физика полимеров и полимерных композиционных материалов и методы исследования полимеров и полимерных композиционных материалов.

Программа разработана на основе паспорта специальности 1.4.4 Физическая химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ № 118 от 24.02.2021 г.

1. Химия полимеров и полимерных композиционных материалов

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. Реакции получения олигомеров и высокомолекулярных соединений.

2.1. 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.

2.2. Радикальная полимеризация и ее механизм. Строение мономеров и

способность их к полимеризации, методы инициирования. Кинетика радикальной полимеризации и уравнение скорости полимеризации. Влияние различных факторов на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. Понятие о длине кинетической цепи.

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.

2.3. Эмульсионная полимеризация и ее особенности. Кинетика и механизмы эмульсионной полимеризации.

2.4. 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.

2.5. 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.

2.6. 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.

2.7. Полиприсоединение. Механизм образования полиуретанов, поликарбамидов и эпоксидных полимеров.

2.8. 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.

Неравновесная поликонденсация. Типы неравновесных реакций. Способы проведения неравновесной поликонденсации. Закономерности неравновесной поликонденсации. Межфазная поликонденсация. Механизм реакции и ее основные закономерности. Неравновесная поликонденсация в растворе.

Совместная поликонденсация и ее характерные особенности в случае равновесной и неравновесной поликонденсации.

Трехмерная поликонденсация и ее закономерности. Влияние функциональности исходных соединений. Разнозвенность полимеров, получаемых методами поликонденсации.

3. Синтез мономеров и полисопряженных полимеров на их основе, химическое строение, молекулярная и надмолекулярная структура типичных полисопряженных полимеров: полиацетилена, полидиацетиленов, полианилинов, полифениленвиниленов, политиофенов и др., понятие об их электронной структуре. Связь между методами их синтеза и строением. Химическая и электрохимическая модификация полисопряженных полимеров.

4. Основные признаки разветвленных полимеров и методы синтеза, их конфигурация (на уровнях звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Факторы, определяющие конформационные переходы. Структурная модификация и надмолекулярная структура. Сверхразветвленные полимеры и дендримеры, их синтез и особенности строения.

5. Сшитые полимеры. Типы сшитых полимеров. Формирование трехмерных структур в процессе синтеза и химических превращений в макромолекулах. Сшитые жесткоцепные и эластичные полимеры. Статистические методы описания процессов образования сшитых полимеров. Параметры сеток. Основные зависимости между структурными характеристиками пространственно сшитых полимеров. Образование пространственных структур в эластомерах и их динамика. Виды сшивающих агентов и особенности строения сеток. Влияние типа поперечных связей на механические свойства сшитых эластомеров.

6. Смеси полимеров. Истинные и коллоидные растворы смесей полимеров, механизм смешения и типы фазовых структур в смесях полимеров. Смеси полимеров как матрицы для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ), специфика синтеза ПКМ с их применением. Многокомпонентные смеси полимеров.

7. Природные полимеры и их разновидности, методы выделения из природного сырья и идентификации, методы модификации. Целлюлоза, хитин, хитозан и их производные. Применение природных полимеров.

8. Химическая модификация полимеров. Основные закономерности модификации полимеров. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты. Реакции замещения в полимерной цепи. Влияние условий на кинетические закономерности и строение образующихся полимеров. Композиционная неоднородность. Реакции структурирования полимеров и их особенности. Изменение свойств полимеров в результате структурирования. Межмолекулярные реакции и образование трехмерных сеток. Реакции присоединения, отщепления и изомеризации.

9. Классификация полимерных композиционных материалов и полимерных нанокомпозитов. Виды материалов: полимер-полимерные смеси, ПКМ, армированные непрерывными, короткими волокнами и пластинчатыми

наполнителями, дисперснонаполненные ПКМ, пенополимеры, многокомпонентные ПКМ.

Волокнообразующие полимеры и волоконные полимерные композиты, методы получения и структура.

Тип, форма и основные свойства армирующих наполнителей: непрерывные стеклянные, углеродные, борные, органические и др. Волокна, нити, жгуты, ровинги, ленты и ткани; короткие волокна, маты из них; наполнители плоскостной структуры. Физико-химия поверхности наполнителей.

Типы и свойства матриц (термопластичные и термореактивные полимеры, полимер-полимерные смеси).

Методы получения полимерных композиционных материалов.

10. Межфазные явления на границах раздела полимер-полимер, полимер-твердое тело. Адгезия. Влияние формы, химического и физического состояния поверхности на свойства ПКМ. Аппреты. Методы химической и физической модификации компонентов ПКМ.

11. Нанокompозиты. Типы ингредиентов, материалы и методы, применяемые для получения нанокompозитов. Особенности их получения и основные свойства нанокompозитов.

12. 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. Традиционные и новые области применения олигомеров, полимеров, ПКМ и нанокompозитов при решении научных и технических задач.

13. 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. Понятие о стойкости полимеров и композиционных материалов к внешним воздействиям.

14. Горючесть полимеров и ПКМ. Основные процессы, протекающие при горении в конденсированной и газовой фазах. Методы снижения и повышения горючести.

15. Вторичная переработка полимеров и ПКМ, основные тенденции и современное состояние. Экологические проблемы вторичной переработки полимеров и ПКМ.

2. Физика полимеров и полимерных композиционных материалов

1. 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.

2. 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.

3. Физические и фазовые состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Аморфные и кристаллические полимеры. Фазовые переходы, механизм кристаллизации и плавления кристаллов. Влияние структуры и внешних воздействий на фазовые переходы.

4. Структура и свойства полимерных стекол.

Современные представления об аморфном состоянии и структуре стеклообразных полимеров. Стеклование полимеров и методы его определения. Теории стеклования. Явление вынужденной эластичности. Природа больших деформаций и деформаций в области криогенных температур.

5. Высокоэластическое состояние.

Основные свойства высокоэластического состояния полимеров. Статистическая теория деформации макромолекул. Сеточная теория высокоэластичности. Основное уравнение кинетической теории высокоэластичности. Термодинамика деформации эластомеров. Термоупругая инверсия. Тепловые эффекты при деформации. Кристаллизация эластомеров при деформации.

6. Вязкотекучее состояние и основы реологии полимеров.

Закономерности течения расплавов полимеров, кривые течения, закон течения, механизм течения. Энергия и энтропия вязкого течения, их зависимость от параметров молекулярной структуры и от напряжения сдвига. Зависимость теплоты активации от температуры. Ньютоновская вязкость, методы определения и зависимость от молекулярной структуры и молекулярной массы полимера, температуры. Уравнение Вильямса-Ландела-Ферри.. Прочностные характеристики расплавов.

7. Структура и свойства кристаллических полимеров.

Условия образования кристаллического состояния в полимерах. 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.

8. Жидкокристаллическое состояние полимеров.

Ближний и дальний порядок. Типы симметрии. Мезоморфные состояния. Области применения жидкокристаллических полимеров.

9. Ориентированное состояние полимеров.

Особенности ориентированного состояния полимеров. Строение и свойства ориентированных полимеров. Структурные модели. Основные методы ориентации полимеров и методы оценки.

10. Моделирование молекулярной и надмолекулярной структур олигомеров, полимеров и сополимеров в растворах, расплавах и полимерных твердых телах в аморфном, полукристаллическом кристаллическом состояниях. Моделирование процессов, протекающих на стадии образования макромолекул. Модельные представления о смесях полимеров и полимеров с введенными в их состав функциональными ингредиентами.

11. Релаксационные явления в полимерах.

Релаксационный характер процессов деформации. Гистерезисные процессы. Ползучесть и релаксация напряжения. Принцип суперпозиции. Спектр времен релаксации и запаздывания. Динамические свойства полимеров: комплексный модуль и комплексная податливость. Соотношение между комплексным и релаксационным модулями. Линейная вязкоупругость. Принцип температурно-временной эквивалентности.

12. Физико-механические свойства полимеров. Деформационные свойства. Напряжение, деформация и упругость. Обобщенная форма закона Гука, измерение модулей упругости. Идеальное пластическое тело, процесс развития пластических деформаций. Влияние гидростатического давления, температуры и скорости деформации на предел текучести.

Межатомное взаимодействие в полимерах. Динамика и энергетика растяжения отдельной межатомной связи и цепной макромолекулы. Понятие о теоретической прочности полимеров. Основные теории прочности: Орована, Гриффитса, термофлуктуационная, релаксационная.

Долговечность. Кинетическая теория разрушения. Особенности разрушения твердых полимеров и эластомеров. Механизм пластического и хрупкого разрушения. Образование микротрещин. Распространение трещин. Статическая и динамическая усталость.

13. Электрические, оптические и магнитные свойства полимеров и ПКМ. Линейные и нелинейные эффекты в полимерах и полимерных композитах. Сенсоры на основе полимеров и ПКМ.

13.1. Электрические свойства полимеров-диэлектриков и полимеров-проводников. Диэлектрическая поляризация и дипольные моменты полимеров. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери, электрическая прочность полимеров и ПКМ. Электривязкость полимеров и электрический пробой.

13.2. Допирование полисопряженных полимеров: синтетические металлы и методы их получения. Электрические и оптические свойства полисопряженных полимеров.

Перспективы использования полисопряженных полимеров для создания полимерной электроники, включающей высокопроводящие, полевые, электролюминесцентные, нелинейно-оптические элементы и устройства

13.3. Магнетосопротивление полимеров и ПКМ. ПКМ с высокими и низкими значениями комплексной диэлектрической и магнитной проницаемостей, связь между составом и структурой, методы определения.

14. Оптические свойства полимеров: коэффициент светопропускания, спектральный коэффициент пропускания, светостойкость, светорассеяние, показатель преломления и оптический коэффициент напряжения и оптическая нетермостойкость. Факторы, определяющие уровень этих показателей. Старение оптических полимеров.

15. Теплофизические свойства полимеров и ПКМ.

Плотность полимеров. Особенности теплового расширения полимеров. Теплоемкость. Теплопроводность и температуропроводность полимеров и ПКМ. Модели транспортных процессов. Влияние основных параметров полимеров и других ингредиентов ПКМ на их теплофизические свойства.

16. Трение и износ полимеров. Особенности трения полимеров. Природа и механизм трения. Закон трения, влияние времени контакта, скорости скольжения и температуры. Износ полимеров. Связь явлений трения и износа. Усталостный износ, абразивный износ, общие закономерности, влияние внешних факторов.

17. Проницаемость полимеров.

Газопроницаемость полимеров. Диффузия в полимерах. Сорбция газов и паров. Ионный обмен. Селективная проницаемость полимерных материалов, методы определения.

18. Термодинамика совместимости полимеров. Фазовая структура и морфология. Микромеханика смесей полимеров. Деформация и разрушение твердых тел на основе полимерных смесей.

19. Межфазные явления на границах раздела полимер-полимер, полимер-твердое тело. Адгезия. Термодинамика взаимодействия компонент в полимерных смесях и ПКМ. Структура и свойства межфазных слоев.

20. Физические свойства ПКМ. Прочность, вязкость разрушения, усталостная выносливость. Упругие и вязкоупругие свойства ПКМ. Модели, описывающие зависимость модуля упругости ПКМ от характеристик компонентов.

Тепловое расширение, тепло- и электропроводность ПКМ. Особенности зависимостей физических свойств ПКМ от типа наполнителя и распределения наполнителей в композиционном материале.

21. Наноккомпозиты. Наполнители с нанометровым размерным размером частиц. Структура и свойства наноккомпозитов. Наноккомпозиты с новыми оптическими, электронными, магнитными, электрическими и др. функциями с применением углеродных нанотрубок, фуллеренов, металлов и оксидов металлов.

22. Понятие о применении полимеров и ПКМ в функциональных и интеллектуальных (smart) структурах. Полимерные материалы, применяемые для их получения: связь между их компоновкой, внешними воздействиями и откликом. Сенситивные и адаптивные структуры и полимерные материалы для них. Термо – и фотохромные, химотронные, тензочувствительные и др. Материалы для интеллектуальных структур.

3. Методы исследования полимеров и полимерных композиционных материалов

1. Особенности применения физических методов для изучения структуры и свойств олигомеров, полимеров, полимерных материалов и полимерных композитов. Методы обработки экспериментальных данных: и определение достоверности полученных результатов: доверительный интервал, относительная и абсолютная погрешности измерений.

1.1. Экспериментальные методы исследования структуры макромолекул в растворе (вискозиметрия, светорассеяние, седиментация, двойное лучепреломление).

2. Спектроскопия полимеров: ИК, МНПВО, КР. Специфика методов и задачи, решаемые с их применением.

3. Флуоресцентный анализ полимеров.

4. Электронный и ядерный парамагнитный резонансы. Сущность методов, аппаратура, области применения. Метод спиновой метки. ЯМР высокого и низкого разрешения.

5. Теплофизические методы. Дилатометрия. Дифференциальный термический анализ. Калориметрические методы.

6. Масс-спектрометрия. Сущность метода, аппаратура, области применения. Время-пролетная масс-спектрометрия.

7. Рентгеноструктурный анализ полимеров. Изучение размеров и ориентации упорядоченных областей кристаллических полимеров. Большие периоды в полимерах. Специфика исследования смесей полимеров и ПКМ.

8. Оптическая и электронная микроскопия.

9. Физико-механические методы. Термомеханический метод.
10. Неразрушающие методы исследования ПКМ.
11. Динамические методы. Диэлектрическая и механическая спектроскопия.
12. Электрофизические методы исследования свойств полимеров и ПКМ.
13. Туннельная микроскопия.
14. Полярография и другие электрохимические методы.
15. Транспортные методы для исследования полимеров. Обратная и гелепроникающая хроматография.
16. Особенности методов исследования нанокompозитов и их ингредиентов.

Основная литература к разделу 1:

1. Стрелихеев А.А., Деревицкая В.А., Слоимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1976.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1981.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1978.
4. Виноградова С.В., Васнев В.А., Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука. 2000.
5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000.
6. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989.
7. Федтке М. Химические реакции полимеров, М.: Химия. 1989.
8. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия. 1986.
9. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
10. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир. 2000.
11. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа. 1988.
12. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л. Химия. 1985.
13. Практикум по химии и физике полимеров, под ред. Куренкова В.Ф. М. Химия. 1995

Дополнительная литература к разделу 1:

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия. 1978.
2. Промышленные полимерные композиционные материалы, под ред. Ричардсона М. М.: Химия. 1980.
3. Справочник по композиционным материалам, под ред. Любина Дж., М.: Машиностроение. 1 –2 кн. 1988.
4. Вольфсон С.А., Берлин А.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. 1990.
10. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992.
11. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989.
12. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир. 1987.
13. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир. 1981.
14. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энциклопедия. 1 –3 тт. 1972-1978.
15. Бартенев Г.Н., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия. 1992.

Основная литература к разделу 2:

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1978.
2. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа. 1979.
3. Бартенев Г.М. Прочность и разрушение полимеров. М.: Химия. 1984.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир. 1978.
5. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия. 1974.
6. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия. 1983.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия. 1977.
8. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия. 1978.
9. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия. 1980.
10. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992.
11. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир. 1987.

Дополнительная литература к разделу 2:

1. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир. 1981.
3. Вольфсон С.А., Берлин А.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. 1990.
4. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энциклопедия. 1 –3 тт. 1972-1978.
5. Бартенев Г.Н., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия. 1992.

Основная литература к разделу 3:

1. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа. 1979.
2. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия. 1983.
3. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия. 1977.
4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия. 1978.
5. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир. 1-2 тт. 1981.

Дополнительная литература к разделу 3:

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1978.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992.
7. Аналитическая химия полимеров. М. 1-3 кн. 1963-1966
8. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энциклопедия. 1 –3 тт. 1972-1978

Зам.директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН
к.х.н.



А.В. Казакова