



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук
(БИП СО РАН)

УТВЕРЖДЕНО

Учёным советом БИП СО РАН

Протокол № 4 от «19» апреля 2023 г.

Председатель Учёного совета БИП СО РАН

И. А. директора, д.х.н., доц.

Бурдуковский В.Ф.



**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА
по научной специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения**

Улан-Удэ

2023

Введение

Программа-минимум кандидатского экзамена по научной специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения отражает современное состояние науки о полимерах и включает ее важнейшие разделы, знание которых необходимо высококвалифицированному специалисту. Экзаменующийся должен показать высокий уровень теоретической и профессиональной подготовки, знание общих концепций и методологических вопросов научной специальности, истории ее формирования и развития, глубокое понимание основных разделов теории и практики изученного материала, а также умение применять свои знания для решения исследовательских и прикладных задач.

Приведенные ниже вопросы составлены в лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН на основе программы-минимум кандидатского экзамена по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения, разработанной экспертым советом ВАК Министерства образования РФ по химии.

1. Порядок проведения кандидатского экзамена

Проведение кандидатского экзамена осуществляется в форме открытого заседания экзаменационной комиссии. Кандидатский экзамен проводится в устной форме.

Аспиранты с ограниченными возможностями здоровья могут сдавать данный экзамен как в устной, так и в письменной форме.

Экзаменационные билеты включают по три вопроса из программы кандидатского экзамена по специальности.

Для подготовки к ответу аспиранту отводится не более 60 минут, а на ответ – не более 30 минут. При ответе на вопросы экзаменационного билета члены экзаменационной комиссии могут задавать дополнительные вопросы аспиранту только в рамках содержания вопросов экзаменационного билета. Во время заседания экзаменационной комиссии ведётся протокол в соответствии с установленным образцом.

Решение экзаменационной комиссии принимается на закрытом заседании простым большинством голосов членов комиссии. Уровень знаний оценивается на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». Результаты экзамена оформляются протоколом и объявляются всем аспирантам группы в тот же день после завершения сдачи кандидатского экзамена. Все прочие необходимые условия приема кандидатского экзамена изложены в нормативных документах (локальных актах) БИП СО РАН.

Общий список вопросов

1. Классификация и номенклатура мономеров, олигомеров и полимеров. Особенности их химического строения.
2. Синтетические органические, элементоорганические, неорганические и природные полимеры.
3. Полидисперсность, молекулярная масса, степень полимеризации, молекулярно-массовое и молекулярно-численное распределение олигомеров и полимеров.
4. Реакции получения олигомеров и высокомолекулярных соединений.
5. Полимеризация и сополимеризация: радикальная, катионная, анионная и ионно-координационная, особенности указанных полимеризационных процессов. Полимеризация в растворе, в масце, в суспензии, в эмульсии, в твердой фазе. Термодинамика полимеризационных процессов.
6. Радикальная полимеризация и ее механизм. Строение мономеров и способность их к полимеризации, методы инициирования.
7. Кинетика радикальной полимеризации и уравнение скорости полимеризации. Влияние различных факторов на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. Понятие о длине кинетической цепи.
8. Ингибиторы и регуляторы радикальной полимеризации. Обратимое ингибирование.
9. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. Гель-эффект. Способы проведения радикальной полимеризации: в масце, растворе, твердой фазе, в суспензиях
10. Эмульсионная полимеризация и ее особенности. Кинетика и механизмы эмульсионной полимеризации.
11. 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-е Алфрея и Прайса. Статистические, привитые и блок-сополимеры.
12. 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.
13. Сополимеризация катионная и анионная.
 14. Ионно-координационная полимеризация и ее особенности. Катализаторы Циглера-Натта.
 15. Металлоценовый катализ, механизм и кинетика реакций.
 16. Стереорегулярные полимеры и условия их получения. Механизм стереоспецифической полимеризации.
 17. Полиприсоединение. Механизм образования полиуретанов, поликарбамидов и эпоксидных полимеров.
 18. Поликонденсация: равновесная и неравновесная. Типы химических реакций поликонденсации. Функциональность мономеров, олигомеров и ее значение. Реакционная способность функциональных групп.
 19. Равновесная поликонденсация и ее механизм. Кинетика равновесной поликонденсации. Зависимость молекулярной массы полимера от соотношения исходных мономеров; правило неэквивалентности функциональных групп. Способы проведения равновесной поликонденсации.
 20. Неравновесная поликонденсация. Типы неравновесных реакций. Способы проведения неравновесной поликонденсации. Закономерности неравновесной поликонденсации. Межфазная поликонденсация. Механизм реакции и ее основные закономерности. Неравновесная поликонденсация в растворе.
 21. 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.
 22. Синтез мономеров и полисопряженных полимеров на их основе, химическое строение, молекулярная и надмолекулярная структура типичных полисопряженных полимеров: полиацетилена, полидиацетиленов, полианилинов, полифениленвинилинов, политиофенов и др., понятие об их электронной структуре. Связь между методами их синтеза и строением. Химическая и электрохимическая модификация полисопряженных полимеров.
 23. 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.
24. Сшитые полимеры. Типы сшитых полимеров. Формирование трехмерных структур в процессе синтеза и химических превращений в макромолекулах. Сшитые жесткоцепные и эластичные полимеры. Статистистические методы описания процессов образования сшитых полимеров. Параметры сеток.
25. 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.
26. 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.
27. Природные полимеры и их разновидности, методы выделения из природного сырья и идентификации, методы модификации. Целлюлоза, хитин, хитозан и их производные. Применение природных полимеров.
28. Химическая модификация полимеров. Основные закономерности модификации полимеров. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты.
29. Реакции замещения в полимерной цепи. Влияние условий на кинетические закономерности и строение образующихся полимеров. Композиционная неоднородность.
30. Реакции структурирования полимеров и их особенности. Изменение свойств полимеров в результате структурирования. Межмолекулярные реакции и образование трехмерных сеток. Реакции присоединения, отщепления и изомеризации.
31. Классификация полимерных композиционных материалов и полимерных нанокомпозитов. Виды материалов: полимер-полимерные смеси, ПКМ, армированные непрерывными, короткими волокнами и пластинчатыми наполнителями, дисперсно-наполненные ПКМ, пенополимеры, многокомпонентные ПКМ.
32. Волокнообразующие полимеры и волоконные полимерные композиты, методы получения и структура.

33. 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.
34. Типы и свойства матриц (термопластичные и термореактивные полимеры, полимер-полимерные смеси).
35. Методы получения полимерных композиционных материалов.
36. 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.
37. Нанокомпозиты. Типы ингредиентов, материалы и методы, применяемые для получения нанокомпозитов. Особенности их получения и основные свойства нанокомпозитов.
38. Основы технологии 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 полу продукты и изделия.
39. Традиционные и новые области применения олигомеров, полимеров, ПКМ и нанокомпозитов при решении научных и технических задач.
40. Деструкция полимеров и композиционных материалов. Основные виды деструкции: химическая, термическая, термоокислительная, фото- и механическая. Старение полимеров.
41. Стабилизация высокомолекулярных соединений. Кинетика механодеструкции полимеров. Предел механодеструкции и причины его существования. Понятие о стойкости полимеров и композиционных материалов к внешним воздействиям.
42. Горючность полимеров и ПКМ. Основные процессы, протекающие при горении в конденсированной и газовой фазах. Методы снижения и повышения горючести.
43. Вторичная переработка полимеров и ПКМ, основные тенденции и современное состояние. Экологические проблемы вторичной переработки полимеров и ПКМ.
44. 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.
45. 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.
46. Характер взаимодействия в растворах полимеров. Термодинамика растворов полимеров. Теория Флори-Хаггинса. q -температура. Объемные эффекты. Концентрированные растворы полимеров. Фазовые диаграммы полимер-растворитель.
47. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Диффузия макромолекул в растворе. Методы фракционирования полимеров. Растворы полиэлектролитов. Полимеры как матрицы для твердых электролитов. Иономеры.
48. 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.
49. 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.
50. 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.
51. 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. Ньютонаовская вязкость, методы определения и зависимость от молекулярной структуры и молекулярной массы полимера, температуры. Уравнение Вильямса-Ландела-Ферри. Прочностные характеристики расплавов.

52. 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.
53. Жидкокристаллическое состояние полимеров. Ближний и дальний порядок. Типы симметрии. Мезоморфные состояния. Области применения жидкокристаллических полимеров.
54. Ориентированное состояние полимеров. Особенности ориентированного состояния полимеров. Строение и свойства ориентированных полимеров. Структурные модели. Основные методы ориентации полимеров и методы оценки.
55. Моделирование молекулярной и надмолекулярной структур олигомеров, полимеров и сополимеров в растворах, расплавах и полимерных твердых тел 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.
56. 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.
57. 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.

58. 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.
59. Долговечность. Кинетическая теория разрушения. Особенности разрушения твердых полимеров и эластомеров. Механизм пластического и хрупкого разрушения. Образование микротрешин. Распространение трещин. Статическая и динамическая усталость.
60. Электрические, оптические и магнитные свойства полимеров и ПКМ. Линейные и нелинейные эффекты в полимерах и полимерных композитах.
61. Сенсоры на основе полимеров и ПКМ.
62. Электрические свойства полимеров-диэлектриков и полимеров-проводников. Диэлектрическая поляризация и дипольные моменты полимеров. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери, электрическая прочность полимеров и ПКМ. Электризация полимеров и электрический пробой.
63. Допиривание 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
64. Магнетосопротивление полимеров и ПКМ. ПКМ с высокими и низкими значениями комплексной диэлектрической и магнитной проницаемостей, связь между составом и структурой, методы определения.
65. 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.
66. 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.
67. 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.
68. Проницаемость полимеров. Газопроницаемость полимеров. Диффузия в полимерах. Сорбция газов и паров. Ионный обмен. Селективная проницаемость полимерных материалов, методы определения.
69. Термодинамика совместимости полимеров. Фазовая структура и морфология. Микромеханика смесей полимеров. Деформация и разрушение твердых тел на основе полимерных смесей.
70. Межфазные явления на границах раздела полимер-полимер, полимер-твердое тело. Адгезия. Термодинамика взаимодействия компонент в полимерных смесях и ПКМ. Структура и свойства межфазных слоев.
71. Физические свойства ПКМ: прочность, вязкость разрушения, усталостная выносливость. Упругие и вязкоупругие свойства ПКМ. Модели, описывающие зависимость модуля упругости ПКМ от характеристик компонентов.
72. Тепловое расширение, тепло- и электропроводность ПКМ. Особенности зависимостей физических свойств ПКМ от типа наполнителя и распределения наполнителей в композиционном материале.
73. Нанокомпозиты. Наполнители с нанометровым размеровым размером частиц. Структура и свойства нанокомпозитов. Нанокомпозиты с новыми оптическими, электронными, магнитными, электрическими и другими функциями с применением углеродных нанотрубок, фуллеренов, металлов и оксидов металлов.
74. 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.
75. 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.
76. Экспериментальные методы исследования структуры макромолекул в растворе (вискозиметрия, светорассеяние, седиментация, двойное лучепреломление).
77. Спектроскопия полимеров: ИК, МНПВО, КР. Специфика методов и задачи, решаемые с их применением.

78. Флуоресцентный анализ полимеров.
79. Электронный и ядерный парамагнитный резонансы. Сущность методов, аппаратура, области применения. Метод спиновой метки. ЯМР высокого и низкого разрешения.
80. Термофизические методы. Дилатометрия. Дифференциальный термический анализ. Калориметрические методы.
81. Масс-спектрометрия. Сущность метода, аппаратура, области применения. Время пролетная масс-спектрометрия.
82. Рентгеноструктурный анализ полимеров. Изучение размеров и ориентации упорядоченных областей кристаллических полимеров. Большие периоды в полимерах. Специфика исследования смесей полимеров и ПКМ.
83. Оптическая и электронная микроскопия.
84. Физико-механические методы. Термомеханический метод.
85. Неразрушающие методы исследования ПКМ.
86. Динамические методы. Диэлектрическая и механическая спектроскопия.
87. Электрофизические методы исследования свойств полимеров и ПКМ.
88. ТунNELьная микроскопия.
89. Полярография и другие электрохимические методы.
90. Транспортные методы для исследования полимеров. Обращенная и гель-проникающая хроматография.
91. Особенности методов исследования нанокомпозитов и их ингредиентов.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Высокомолекулярные соединения: учебник / В. И. Кленин, И. В. Федусенко. — 2-е изд., испр. — СПб.: Лань, 2022. — 512 с.
2. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для вузов / М. С. Аржаков [и др.]; под редакцией А. Б. Зезина. — М.: Юрайт, 2023. — 340 с.
3. Шишонок, М. В. Химия высокомолекулярных соединений: учебное пособие / М. В. Шишонок. - Минск: Вышэйшая школа, 2021. - 624 с.
4. Леонович А.А. Физика и химия полимеров. - М.: Лань, 2021. - 104 с.
5. Царькова М.С. Основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: ФГБОУ ВО МГАВМиБ - МВА им. К. И. Скрябина, 2018. - 81 с.
6. Зубова Н.Г. Волокнонаполненные полимерные композиты: технологические особенности, модификация [Текст]: учебное пособие. - Балаково: [б. и.]; Саратов: КУБиК: 2018. - 89 с.
7. Леонович А. А. Основы физики и химии полимеров. - 2-е изд. - М.: Лань, 2023. - 104 с.

8. Герасин В.А. Строение и физико-механические свойства полимеров: учебное пособие. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. - 111 с.
9. Иржак В.И. Структурная кинетика формирования полимеров. М.: Лань", 2015. 448 с.
10. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. М.: Лань, 2013. 368 с.
11. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 2006. — 683 с.
12. Смагин В. П. Физические методы исследования в химии: учеб. пособие / В. П. Смагин; АлтГУ. - [Изд. 2-е, перераб. и доп.]. - Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2014. - 342 с.