

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор ДонГУ

В.И. Сторожев

2023г.

ПРОГРАММА

кандидатского экзамена

по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Донецк – 2023

Программа кандидатского экзамена по направлению подготовки **04.06.01 – Химические науки**, по специальности **1.4.7 – Высокомолекулярные соединения**

Введение

Область науки: 1. Естественные науки.

Группа научных специальностей: 1.4. Химические науки.

Отрасль науки, по которой присуждаются ученые степени: химические науки.

Шифр научной специальности: 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Целью проведения кандидатского экзамена по специальной дисциплине является оценка степени подготовленности соискателя ученой степени кандидата наук (аспиранта/прикрепленного лица) к проведению научных исследований по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и отрасли науки – химические науки, по которой подготавливается или подготовлена диссертация:

– проверка сформированности умений в области применения химии, использования междисциплинарных установок и общенаучных понятий в решении комплексных задач теории и практики в конкретно научной исследовательской деятельности;

– оценка знаний химических методов на уровне, позволяющем получать качественные результаты при решении теоретических и прикладных задач в области химических дисциплин;

– проверка практических навыков аргументации в обосновании научного статуса и актуальности конкретной исследовательской задачи, в работе с внеэмпирическими методами оценки выдвигаемых проблем и гипотез.

Сдача кандидатского экзамена обязательна для присуждения ученой степени кандидата наук.

Задача, решаемая в ходе сдачи кандидатского экзамена: оценка способности к критическому анализу современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, а также способности проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области естественных наук.

Структура экзамена

Кандидатский экзамен по специальной дисциплине по научной специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения проводится в устной форме по билетам. Экзаменационный билет включает в себя два теоретических вопроса по специальной дисциплине и третий теоретический вопрос по теме диссертационного исследования.

Время на подготовку к ответу на экзаменационный билет – до 30 минут, продолжительность устного ответа на экзамене – 20 минут.

Комиссия по приему кандидатского экзамена по специальной дисциплине правомочна принимать кандидатский экзамен по специальной дисциплине, если в ее заседании участвуют не менее 3 специалистов, имеющих ученую степень кандидата или доктора наук, в том числе 1 доктор наук.

Решение, принятое комиссией, оформляется протоколом по установленной Университетом форме.

Университет вправе применять дистанционные образовательные технологии при проведении кандидатского экзамена. Особенности проведения кандидатских экзаменов с применением дистанционных образовательных технологий определяются локальным нормативным актом Университета.

Перечень тем и вопросов, выносимых на экзамен

Тема 1. Основные понятия и определения химии полимеров

Основные понятия. Классификация полимеров. Исторические аспекты формирования современного понятия «полимер» и «макромолекула». Основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений. Основные понятия согласно рекомендациям ИЮПАК: полимер, олигомер, макромолекула, мономер, составное повторяющееся звено, составное звено, мономерное звено, степень полимеризации. Номенклатура полимеров: тривиальная, рациональная, ИЮПАК. Классификация полимеров: по происхождению, химическому составу, числу мономерных звеньев в полимерной цепи, форме и строению макромолекул, характеру надмолекулярной структуры, полярности связей, отношению к нагреванию, деформации, воздействию воды, вариантам присоединения мономерного звена к растущей макромолекуле, пространственному строению макромолекул (атактические и стереорегулярные полимеры), геометрической изомерии (натуральный каучук и гуттаперча; понятие периода идентичности).

Тема 2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение

полимеров

Отличие понятия «молекулярная масса» для низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений. Причины полидисперсности полимеров. Понятия «степень полимеризации» и «полимергомологи». Способы усреднения молекулярной массы полимеров и методы, используемые для определения средних молекулярных масс полимеров. Степень полидисперсности моно- и полидисперсных полимеров. Молекулярно-массовое распределение полимеров (интегральные и дифференциальные кривые ММР и МЧР). Основные способы, используемые для фракционирования полимеров с целью построения кривых молекулярно-массового распределения.

Тема 3. Основные методы синтеза полимеров

Цепная полимеризация и поликонденсация как способы синтеза полимеров. Определение, особенности, основные стадии цепной полимеризации, понятия кинетической и материальной цепей. Определение процессов поликонденсации и полиприсоединения. Гомо-, гетеро- и сополиконденсация, линейная и трехмерная поликонденсация. Основные отличия цепной полимеризации и поликонденсации.

Тема 4. Радикальная полимеризация

Определение радикальной полимеризации, общая схема процесса, типы мономеров, способных полимеризоваться по радикальному механизму. Полимеры, получаемые в промышленности таким способом. Основные способы инициирования процесса радикальной полимеризации. Характерные черты физических способов инициирования радикально-цепной полимеризации (термическое самоиницирование, радиационно-химическое и фотохимическое инициирование). Химическое и окислительно-восстановительное инициирование радикальной цепной полимеризации. Понятие «эффективность инициирования» и «клеточный эффект». Укажите основные факторы, влияющие на эффективность инициирования. Стадии роста, передачи и обрыва цепи при радикальной полимеризации. Влияние активности мономера и макрорадикалов на скорость стадии роста цепи. Варианты присоединения молекулы мономера к активному центру «голова к голове», «голова к хвосту», «хвост к хвосту». Передача цепи на инициатор, мономер, полимер, растворитель. Основные последствия, к которым приводят реакции передачи цепи. Понятие о регуляторах, замедлителях и ингибиторах. Различия обрыва цепи диспропорционированием и рекомбинацией при радикальной полимеризации. Характер молекулярно-массового распределения при радикальной полимеризации и степень полидисперсности при обрыве цепи рекомбинацией и

диспропорционированием. Гель-эффект как диффузионно контролируемый процесс, наблюдающийся при полимеризации на глубоких стадиях. Способы избежания гель-эффекта при производстве полимеров. Вывод уравнения скорости радикальной полимеризации (принципы Флори и Боденштейна-Нернста). Типичный вид кинетической кривой радикально-цепной полимеризации. Влияние различных факторов на скорость и степень радикальной полимеризации (концентрация инициатора и мономера, температура, давление). Технические решения синтеза полимеров методом цепной полимеризации (полимеризация в массе, растворе, суспензии, эмульсии).

Тема 5. Ионная и ионно-координационная полимеризация

Общая характеристика ионной полимеризации. Мономеры, способные полимеризоваться по ионному механизму. Понятие "живой" полимеризации. Основные отличия ионной и радикальной полимеризации. Кинетические особенности ионной полимеризации. Катионная полимеризация: мономеры и инициаторы катионной полимеризации. Инициирование, рост и ограничения роста цепи при катионной полимеризации. Влияние условий процесса на скорость и степень катионной полимеризации. Анионная полимеризация: мономеры и инициаторы анионной полимеризации. Инициирование, рост и ограничения роста цепи при анионной полимеризации. Анионно-координационная полимеризация. Синтез монодисперсных и блок-сополимеров «живой» анионной полимеризацией. Влияние условий процесса на скорость и степень анионной полимеризации. Определение ионно-координационной полимеризации, катализаторы такой полимеризации. Механизм действия катализаторов Циглера-Натта при получении стереорегулярных полимеров. Стереорегулярные полимеры виниловых и диеновых мономеров, образующихся под действием катализаторов Циглера-Натта. Полимеризация циклов.

Тема 6. Поликонденсация

Определение поликонденсации. Мономеры, способные полимеризоваться по поликонденсационному механизму (гомо- и гетерофункциональные мономеры), соответствующие схемы реакций. Классификация процессов поликонденсации: гомо- и гетерополиконденсация, линейная и трехмерная поликонденсация. Равновесная и неравновесная поликонденсация, константа поликонденсационного равновесия. Степень полимеризации при поликонденсации, ее зависимость от глубины поликонденсации, уравнение

Карозерса и его анализ. Кинетика поликонденсации. Трехмерная поликонденсация: типы мономеров, способных образовывать разветвленные и сетчатые полимеры, фенолоформальдегидные смолы. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при линейной поликонденсации, факторы, влияющие на них. Технические методы осуществления поликонденсации (в расплаве, в растворе, в твердой фазе).

Тема 7. Структура полимеров

Структура макромолекул: химическое строение, конфигурация и конформация макромолекул. Надмолекулярная структура полимеров: основные типы надмолекулярных структур аморфных и кристаллических полимеров, регулирование надмолекулярной структуры полимеров изменением параметров переработки, введением специальных компонентов, химической модификацией. Гибкость макромолекул. Потенциальный барьер внутреннего вращения. Термодинамическая и кинетическая гибкость цепи, факторы, влияющие на кинетическую гибкость цепи. Размер макромолекул. Сегмент макромолекулы Куна.

Тема 8. Фазовые и физические состояния полимеров

Фазовые и агрегатные переходы полимеров при изменении температуры. Физические состояния аморфных полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Межмолекулярное взаимодействие и тепловое движение в стеклообразном состоянии. Температура стеклования, влияние различных факторов на температуру стеклования аморфных полимеров. Проявление высокоэластичности полимеров. Природа высокоэластической деформации. Релаксационные механические свойства полимеров. Основные закономерности течения полимеров, температура текучести. Термомеханические кривые аморфных полимеров. Кристаллические полимеры. Основные условия, определяющие возможность кристаллизации. Термомеханические кривые кристаллических полимеров.

Тема 9. Физические свойства полимеров

Механические (деформационные и прочностные), теплофизические и электрические свойства полимеров. Прочность и хрупкость полимеров. Механизм разрушения полимеров. Факторы, влияющие на прочность полимеров.

Тема 10. Растворы полимеров

Явление набухания полимеров. Ограниченное и неограниченное набухание. Влияние разных факторов на набухание и растворение

полимеров. Особенности свойств растворов полимеров. Фазовые диаграммы систем «полимер - растворитель». Критические температуры растворения. «Хорошие» и «плохие» растворители. Термодинамические критерии качества растворителя. Разбавленные растворы полимеров. Термодинамика растворения полимеров. Энтропия, энтальпия и свободная энергия смешивания. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах и их особенности по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений. Вязкость разбавленных растворов полимеров. Понятие абсолютной, удельной, относительной, приведенной, характеристической вязкости. Связь характеристической вязкости со средневязкостной молекулярной массой (уравнение Марка-Куна-Хаувинка). Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы полимеров. Осмотическое давление растворов полимеров. Определение среднечисленной молекулярной массы методом осмометрии. Седиментационный метод определения среднеседиментационной молекулярной массы полимеров. Физико-химические основы фракционирования полимеров. Методы фракционирования. Концентрированные растворы полимеров. Явление ассоциации макромолекул в концентрированных растворах полимеров. Студень. Явление синерезиса. Пластификация и пластификаторы.

Тема 11. Химические реакции полимеров

Особенности химических реакций полимеров. Различия реакционной способности полимеров и низкомолекулярных соединений. Влияние различных факторов на реакционную способность функциональных групп в полимерах. Конфигурационные, конформационные и другие эффекты. Химические превращения полимеров без изменения степени полимеризации (внутримолекулярные и полимераналогичные превращения). Реакции, приводящие к изменению степени полимеризации (сшивание, термическая, термоокислительная, химическая, фотохимическая и механическая деструкция, деполимеризация). Гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминолиз и аммонолиз. Равновесие полимеризация-деполимеризация. Стабилизация полимеров.

Тема 12. Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений

Современные тенденции и новые направления в науке о полимерах. Перспективы расширения промышленного производства полимеров. Экологические аспекты химии полимеров. Проблемы утилизации полимерных отходов. Универсальные коды переработки пластмасс.

Тема 13. Полимерные композиционные материалы

Создание полимерных композитов, их преимущества по сравнению с традиционными полимерами. Основные составляющие композитов. Признаки, по которым классифицируются композиционные материалы. Примеры использования композиционных материалов.

Тема 14. Методы исследования полимеров

Особенности применения физических методов для изучения структуры и свойств олигомеров, полимеров, полимерных материалов и полимерных композитов. Экспериментальные методы исследования структуры макромолекул в растворе (вискозиметрия, светорассеяние, седиментация, двойное лучепреломление). Спектроскопия полимеров, ее разновидности и задачи, решаемые с ее применением. Электронный и ядерный парамагнитный резонансы. Теплофизические методы. Дилатометрия. Дифференциальный термический анализ. Калориметрические методы. Масс-спектрометрия. Рентгеноструктурный анализ полимеров. Изучение размеров и ориентации упорядоченных областей кристаллических полимеров. Специфика исследования смесей полимеров и полимерных композитов. Оптическая и электронная микроскопия. Физико-механические методы. Термомеханический анализ.

Основная литература

1. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения: учебник / В. В. Киреев. – М. : Юрайт, 2013. – 602 с.
2. Сутягин В. М. Общая химическая технология полимеров: учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. – 5-е изд., стер. – СПб : Лань, 2020. – 208 с.
3. Аскадский А. А. Введение в физико-химию полимеров / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – Москва : Научный мир, 2009. – 380 с.
4. Семчиков Ю. Д. Введение в химию полимеров: учеб. пособие / Ю. Д. Семчиков С. Ф. Жильцов, С. Д. Зайцев. – 2-е изд., стер. – СПб : Лань, 2014. – 224 с.
5. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : Учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности 011000 «Химия» и направлению 510500 «Химия» / Ю. Д. Семчиков. – 2-е изд. – М. : Академия, 2005. – 366 с.
6. Хохлов А. Р., Кучанов С. И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, 2000. – 192 с.
7. Виноградова С. В., Васильев В. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. – М.: Наука, 2000. – 373 с.
8. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения. Учебник для академического бакалавриата. В 2 частях. Часть 1 / В. В. Киреев. – М. : Юрайт, 2017. – 365 с.

9. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения. Учебник для академического бакалавриата. В 2 частях. Часть 2 / В. В. Киреев. – М. : Юрайт, 2017. – 243 с.

Дополнительная литература

1. Синтез и свойства высокомолекулярных соединений: учебно-методическое пособие / Р. И. Лыга, В. М. Михальчук, Т. Б. Полищук и др. – Донецк: ДонНУ, 2020. – 130 с.
2. Кленин В. И. Высокомолекулярные соединения: учебник / В. И. Кленин, И. В. Федусенко. – 2-е изд., испр. – СПб : Лань, 2013. – 512 с.
3. Перекрестова Е. Н. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / Е. Н. Перекрестова. – Оренбург : ОГУ, 2011. – 114 с.
4. Шишонок М. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / М. В. Шишонок. – Минск : Высш. шк., 2012. – 535 с.
5. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. – М.: Мир, 1998. – 440 с.
6. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова; СПб.: ООО «Техномедиа», Изд-во «Элмор», 2008. – 255 с.
7. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для академического бакалавриата / М. С. Аржаков и др.; под ред. А. Б. Зезина. – М. : Юрайт, 2017. – 340 с.

Программа разработана на основании паспорта научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и соответствует позициям паспорта: перечню направлений исследований.

Программа одобрена на заседании Ученого совета химического факультета, протокол от «25» апреля 2023 г. № 4.

Декан



А.В. Белый