

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

УТВЕРЖДАЮ



И.о. декана физического факультета МГУ

/ В.В. Белокуров /

«21» марта 2024 г.

**ПРОГРАММА-МИНИМУМ
КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ**

1.4.7 Высокмолекулярные соединения

Шифр и наименование области науки

1. Естественные науки

Наименование отраслей науки, по которым присуждаются ученые степени

Физико-математические науки

Москва 2024

I. Описание программы

Программа-минимум кандидатского экзамена, разработана Физическим факультетом Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова на основе паспорта научной специальности, утвержденного Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, и учебного плана программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения, в отрасли физико-математических наук.

II. Основные разделы и вопросы к экзамену

Тема 1. Общие понятия о полимерах

Высокомолекулярные соединения как наука, объектами исследований которой являются макромолекулы синтетического и природного происхождения, состоящие из многократно повторяющихся структурных единиц, соединенных химическими связями.

Классификация полимеров: линейные, разветвленные, гребнеобразные и т.д. Особенности их химического строения. Синтетические и природные полимеры. Стереорегулярные полимеры.

Полидисперсность, молекулярная масса, степень полимеризации, молекулярно-массовое распределение.

Конформационная статистика полимерных цепей. Конфигурация и конформация макромолекул. Основные модели полимерных цепей: свободно-сочлененная цепь, цепь с фиксированными валентными углами и длиной химических связей. Характеристики размеров и формы полимерных цепей. Внутреннее вращение и поворотная изомерия.

Гибкость полимерных цепей и ее характеристики. Размеры и формы реальных цепных молекул и их экспериментальное определение. Понятие о статистическом сегменте.

Тема 2. Получение полимеров

Полимеризация. Термодинамика полимеризационных процессов.

Радикальная полимеризация и ее механизм. Строение мономеров и способность их к полимеризации. Методы инициирования, наиболее распространенные инициаторы. Обрыв цепи. Передача цепи.

Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. Гель-эффект.

Сополимеризация, ее механизм и основные закономерности. Уравнение состава сополимера. Константы сополимеризации и их физический смысл. Связь строения мономеров с их реакционной способностью. Схема Q-e Алфрея и Прайса. Статистические, привитые и блок-сополимеры.

Катионная полимеризация. Мономеры. Катализаторы и сокатализаторы. Механизмы процесса. Инициирование, виды активных центров, рост, обрыв и передача цепи. Влияние противоиона и растворителя.

Анионная полимеризация. Мономеры. Катализаторы. Механизмы процесса. Инициирование, виды активных центров, рост и передача цепи.

Влияние противоиона и растворителя. Полимеризация на «живых» цепях. Примеры использования реакций на "живых" полимерных цепях.

Координационно-ионная полимеризация и ее особенности. Условия проведения координационно-ионной полимеризации. Ионно-координационная полимеризация на литиевых катализаторах. Катализаторы Циглера-Натта.

Способы проведения полимеризации. Полимеризация в растворе, в массе, в суспензии, в эмульсии, в твердой фазе.

Поликонденсация: равновесная и неравновесная. Типы химических реакций поликонденсации. Функциональные группы. Функциональность мономеров и ее значение. Стадии реакции. Формула Карозерса.

Способы проведения поликонденсации. Поликонденсация в массе и в растворе. Межфазная поликонденсация.

Полиприсоединение. Механизм образования полиуретанов и эпоксидных полимеров.

Химическая модификация полимеров. Основные закономерности модификации полимеров. Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты.

Контролируемая радикальная полимеризация. RAFT-полимеризация. Полимеризация с переносом атома. Полимеризация с использованием нитроксидов.

Тема 3. Полимеры в растворе

Высокомолекулярные соединения в растворе. Характер взаимодействия в растворах полимеров. Термодинамика растворов полимеров. Теория Флори-Хаггинса. Тэта-температура. Объемные эффекты. Концентрационные режимы.

Разбавленные растворы полимеров. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Диффузия макромолекул в растворе.

Полуразбавленные и концентрированные растворы полимеров. Скейлинговая теория полимерных растворов, корреляционная длина, осмотическое давление, размер полимерной цепи. Диаграмма состояний полимерного раствора. Фазовые диаграммы полимер-растворитель. Методы фракционирования полимеров.

Растворы полиэлектролитов, осмотическое давление и статический структурных фактор. Микрофазное расслоение в растворах полиэлектролитов. Иономеры.

Тема 4. Полимеры в массе

Физические и фазовые состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Аморфные и кристаллические полимеры. Фазовые переходы, механизм кристаллизации и плавления кристаллов.

Структура и свойства стеклообразных полимеров. Стеклование полимеров и методы его определения. Явление вынужденной эластичности.

Высокоэластическое состояние. Основные свойства высокоэластического состояния полимеров. Статистическая теория деформации макромолекул. Сеточная теория высокоэластичности. Термодинамика деформации

эластомеров. Тепловые эффекты при деформации. Кристаллизация эластомеров при деформации.

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.

Структура и свойства кристаллических полимеров. Упаковка цепных молекул в кристаллах. 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.

Смеси полимеров. Термодинамика совместимости полимеров. Фазовая структура и морфология. Микромеханика смесей полимеров.

Блок-сополимеры, микрофазное расслоение в расплавах блок-сополимеров.

Тема 5. Сетчатые полимеры: получение и свойства

Получение сетчатых полимеров в процессе синтеза макромолекул. Трехмерная радикальная полимеризация и ее механизм. Типы сшивающих агентов. Трехмерная поликонденсация и особенности ее проведения.

Свойства сетчатых полимеров. Параметры сеток. Основные зависимости между структурными характеристиками пространственно сшитых полимеров.

Полимерные гели. Суперабсорбенты (молекулярные губки). Степень набухания. Восприимчивые гели. Типы восприимчивых гелей и их применение.

Коллапс полимерных гелей. Термодинамика. Влияние степени заряженности геля на коллапс.

Тема 6. Методы исследования полимеров

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.

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

ИК-спектроскопия полимеров. Метод нарушенного полного внутреннего отражения. Специфика методов и задачи, решаемые с их применением.

Флуоресцентный анализ полимеров.

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

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

Масс-спектрометрия. Сущность метода, аппаратура, области применения. Вре́мяпролетная масс-спектрометрия.

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

Оптическая и электронная микроскопия.

Физико-механические методы. Термомеханический метод.

Динамические методы. Диэлектрическая и механическая спектроскопия.

Транспортные методы для исследования полимеров. Обратная и гелепроникающая хроматография.

Тема 7. Полимерные материалы

Пластмассы. Термопласты. Основные компоненты и их функции. Методы переработки термопластов. Реактопласты.

Эластомеры. Натуральный каучук и резины на его основе. Основные представители синтетических эластомеров.

Волокна. Природные волокна: шелк, шерсть, хлопок. Строение и свойства.

Искусственные волокна. Способы формирования волокон.

Синтетические волокна. Современные тенденции в развитии промышленного производства волокон. Микроволокна.

Особо прочные волокна. Углеродные волокна, углепласты.

Пленки. Лакокрасочные материалы. Классификация. Основные компоненты и их функции.

Наноконпозиты. Типы ингредиентов, материалы и методы, применяемые для получения наноконпозитов. Особенности получения и основные свойства наноконпозитов. Способы совмещения функциональных ингредиентов и полимерных матриц.

III. Критерии оценивания

Критерии и показатели оценивания ответа на экзамене			
Неудовлетворительно	Удовлетворительно	Хорошо	Отлично
Фрагментарные знания в области высокомолекулярных соединений	Неполные знания в области высокомолекулярных соединений	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания в области высокомолекулярных соединений	Сформированные и систематические знания в области высокомолекулярных соединений

IV. Рекомендуемая основная литература

1. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 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. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.
6. Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1989.
7. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
8. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
9. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
10. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
11. Жен де П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
12. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. Пер. с англ. – М.: Мир, 1998. – 440 с.
13. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
14. Иванчев С.С. Радиальная полимеризация. Л. Химия, 1985.
15. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высш. шк., 1979.
16. Бартенев Г.М. Прочность и разрушение полимеров. М.: Химия, 1984.
17. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1978.
18. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1974.
19. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1983.
20. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
21. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
22. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1992.
23. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1987.
24. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981.
25. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф. Куренкова. М. Химия, 1995.

V. Рекомендуемая дополнительная литература

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
2. Энциклопедия полимеров. Т. 1-3. М.: Сов. энциклопедия, 1972-1978.
3. Бартенев Г.Н., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
4. Аналитическая химия полимеров. Кн. 1-3. М., 1963-1966