

**Список экзаменационных вопросов по курсу  
«Высокомолекулярные соединения»  
IX Семестр, V курс, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
2019/2020 учебный год**

Экзаменационный билет состоит из трёх вопросов из разделов 1, 2 и 3,  
скомпонованных случайным образом.

**Раздел № 1. Общие представления о высокомолекулярных соединениях.**

**Растворы и полиэлектролиты.**

1. Специфические свойства полимеров, отличающие их от низкомолекулярных веществ, причины их проявления.
2. Принципы классификации полимеров. Примеры.
3. Конформационная изомерия макромолекул. Термодинамическая и кинетическая гибкость цепи.
4. Понятие о конформации статистического клубка и причинах ее устойчивости. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи, степень свернутости макромолекулы, влияние молекулярной массы.
5. Расчет среднеквадратичного расстояния между концами цепи и степени свернутости макромолекулы в рамках модели свободно-сочлененной цепи, модели цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением, а также модели цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением.
6. Гибкость макромолекул. Сегмент Куна как количественный критерий гибкости. Примеры гибкоцепных и жесткоцепных полимеров. Экспериментальное определение сегмента Куна.
7. Конфигурация макромолекулы. Типы конфигурационных изомеров на примере полиизопрена.
8. Молекулярно-массовые характеристики полимеров. Причины полидисперсности синтетических полимеров. Среднечисловая, средневесовая и z-средняя молекулярные массы.
9. Молекулярно-массовые характеристики полимеров. Дифференциальные и интегральные функции молекулярно-массового распределения синтетических полимеров.
10. Типы фазовых диаграмм систем «полимер – растворитель». Правило фаз Гиббса. Верхняя и нижняя критические температуры растворения.
11. Осмометрия разбавленных растворов полимеров. Уравнение состояния полимеров в растворе. Определение молекулярной массы полимера с использованием метода осмометрии.
12. Термодинамическое качество растворителя и  $\Theta$ -состояние полимерного раствора.
13. Понятие  $\Theta$ -температуры и ее физический смысл. Связь  $\Theta$ -температуры со степенью полимеризации и критической температурой растворения полимеров.

14. Размеры макромолекулярного клубка в хороших, плохих и  $\Theta$ -растворителях. Коэффициент набухания и невозмущенные размеры макромолекул, способы их определения.
15. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров. Относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкости. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов полимеров.
16. Характеристическая вязкость. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой полимера и размерами изолированных макромолекул. Влияние термодинамического качества растворителя на характеристическую вязкость.
17. Определение молекулярной массы макромолекул с помощью метода вискозиметрии (уравнение Марка-Куна-Хаувинка). Связь параметра «а» в уравнении Марка-Куна-Хаувинка с конформацией макромолекулы.
18. Экспериментальные методы определения среднечисловой и средневесовой молекулярной массы макромолекул.
19. Полиэлектролиты. Классификация полиэлектролитов и основные представители каждого класса. Области применения линейных и сетчатых полиэлектролитов.
20. Уравнение состояния бессолевого и солевого раствора полиэлектролита. Равновесие Доннана.
21. Ионизационное равновесие в бессолевых водных растворах полиэлектролитов. Особенности диссоциации слабых полиэлектролитов без вторичной структуры.
22. Особенности диссоциации слабых полиэлектролитов со вторичной структурой в бессолевых водных растворах. Зависимости рК и приведенной вязкости от степени диссоциации  $\alpha$ .
23. Конформационные превращения макромолекул линейных полиэлектролитов в водных растворах в зависимости от рН.
24. Конформационные превращения макромолекул линейных полиэлектролитов в водно-солевых растворах. Полиэлектролитное набухание. Иононное разбавление.
25. Полиамфолиты. Иононная и изоэлектрическая точки, способы их определения. Специфическое связывание ионов низкомолекулярной соли полиамфолитом.
26. Интерполиэлектролитные реакции линейных полиэлектролитов.

## **Раздел № 2: Синтез макромолекул и их химические превращения.**

1. Термодинамика полимеризации. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Предельная температура полимеризации и равновесная концентрация мономера.
2. Радикальная полимеризация. Элементарные стадии радикальной полимеризации. Примеры мономеров и инициаторов.
3. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Влияние температуры на скорость радикальной полимеризации.
4. Длина кинетической и материальной цепи в радикальной полимеризации. Оценка среднечисловой степени полимеризации из кинетических данных.
5. Примеры агентов передачи цепи и ингибиторов в радикальной полимеризации, их влияние на скорость полимеризации и молекулярную массу полимеров.

6. Основные виды цепной полимеризации, их сходство и различие.
7. Катионная полимеризация. Элементарные стадии катионной полимеризации. Примеры мономеров и инициаторов.
8. Кинетика катионной полимеризации. Влияние полярности растворителя и температуры на скорость катионной полимеризации.
9. Влияние полярности растворителя, концентрации мономера и инициатора на среднечисловую степень полимеризации полимера в катионной полимеризации.
10. Анионная полимеризация. Элементарные стадии анионной полимеризации. Примеры мономеров и инициаторов.
11. «Живая» анионная полимеризация: кинетика полимеризации и среднечисловая степень полимеризации. Условия синтеза полимеров с узким молекулярно-массовым распределением.
12. Радикальная сополимеризация. Уравнение состава сополимера, константы сополимеризации. Диаграмма состава сополимера.
13. Основные принципы получения стереорегулярных макромолекул, примеры катализаторов.
14. Поликонденсация. Требования к структуре мономеров. Основные классы конденсационных полимеров.
15. Типы равновесий в реакциях поликонденсации. Реакции внутри- и межмолекулярной циклизации, примеры.
16. Термодинамика поликонденсации. Константа равновесия. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Примеры реакций.
17. Факторы, влияющие на молекулярно-массовые характеристики конденсационных полимеров.
18. Основные отличия поликонденсации от цепной полимеризации. Примеры мономеров и полимеров.
19. Химические превращения макромолекул. Классификация реакций химических превращений и примеры использования таких реакций для получения новых полимеров.
20. Полимераналогичные реакции. Эффект соседа.
21. Блок- и привитые сополимеры. Способы их получения, отличия их свойств от свойств статистических сополимеров.
22. Реакции макромолекул, приводящие к образованию сетчатых полимеров на примере серной и бессерной вулканизации.
23. Реакции макромолекул, приводящие к образованию сетчатых полимеров на примере отверждения фенолформальдегидных и эпоксидных смол.
24. Цепная деструкция, деструкция по закону случая и деполимеризация. Механизм и продукты.
25. Термоокислительная деструкция. Механизм. Принципы стабилизации полимеров.
26. Внутримолекулярные реакции. Примеры использования внутримолекулярных реакций для получения полимеров с новыми свойствами.

### **Раздел № 3: Структура и механические свойства полимеров.**

1. Особенности структуры аморфных и кристаллических полимеров.
2. Термомеханический анализ низкомолекулярных и высокомолекулярных аморфных тел. Температуры стеклования и текучести, их зависимость от молекулярной массы.
3. Высокоэластическое состояние аморфных полимеров. Энтропийная природа обратимой высокоэластической деформации полимеров.
4. Вязкоупругость эластомеров. Ползучесть и её предотвращение.
5. Релаксация напряжения. Кривые релаксации напряжения для линейных и слабосшитых эластомеров. Влияние температуры.
6. Модель Максвелла вязкоупругого тела и её применение для описания релаксации напряжения и ползучести полимерных тел.
7. Гистерезисные явления в линейных и сшитых каучуках. Механические потери и их природа. Коэффициент механических потерь.
8. Динамический механический анализ. Тангенс угла механических потерь и его зависимость от температуры и частоты воздействия на аморфный полимер. Механическое стеклование.
9. Стеклообразное состояние полимеров. Температура стеклования и ее зависимость от химической структуры полимера.
10. Способы определения температуры стеклования полимеров.
11. Динамометрический метод исследования полимерных стекол. Механизм вынужденно-эластической деформации. Предел вынужденной эластичности и его зависимость от температуры.
12. Динамометрический метод исследования полимерных стекол. Хрупкость полимеров. Температура хрупкости и её определение.
13. Пластификация полимеров. Требования к пластификаторам. Примеры. Влияние пластификации на физико-механические свойства аморфных полимеров.
14. Вязкотекучее состояние полимеров. Закон Ньютона течения вязких жидкостей, аномалия вязкого течения расплавов полимеров. Влияние молекулярной массы полимера на температуру текучести и вязкость.
15. Особенности кристаллического состояния полимеров. Морфологические типы полимерных кристаллов.
16. Кристаллизующиеся полимеры. Примеры. Температурные условия кристаллизации полимеров.
17. Термодинамика кристаллизации и плавления полимеров. Понятие о равновесной температуре плавления. Влияние условий кристаллизации на экспериментально определяемую температуру плавления.
18. Термодинамика кристаллизации и плавления. Кристаллизация полимеров при растяжении на примере натурального каучука.
19. Аморфизованные полимеры, принцип их получения и термомеханические свойства.
20. Механизм кристаллизации полимеров. Гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Изотермы кристаллизации. Степень кристалличности.

21. Изотермическая кристаллизация полимеров: температурная зависимость скорости кристаллизации. Степень переохлаждения и ее связь с надмолекулярной структурой закристаллизованного полимера.
22. Термомеханический анализ кристаллических полимеров.
23. Динамометрический метод исследования кристаллических полимеров. Напряжение рекристаллизации. Влияние температуры.
24. Динамометрический метод исследования кристаллических полимеров. Хрупкость. Температура хрупкости и её определение.
25. Прочность и долговечность полимерных тел.
26. Методы получения и свойства ориентированных полимеров.

### **Рекомендуемая литература:**

1. *Высокомолекулярные соединения* (под ред. А.Б. Зезина) Учебник, М.: Юрайт, 2016.  
*Органическая химия: высокомолекулярные соединения* (под ред. А.Б. Зезина) Учебник, М.: Юрайт, 2019.
2. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения*, Учебник, М.: Академия, 2010.
3. Киреев В.В. *Высокомолекулярные соединения*, Учебник М.: Юрайт, 2013.
4. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. *Химия и физика полимеров*, Санкт-Петербург: Лань, 2014.
5. Тагер А.А. *Физико-химия полимеров*, М: Научный Мир, 2007.
6. Тенфорд Ч. *Физическая химия полимеров*, М: Химия, 1965.

### **Рекомендуемые сайты:**

1. Сайт кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ (презентация лекций, методические разработки) <http://www.vmsmsu.ru>
2. Сайт химического факультета МГУ (методические разработки), <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/vms.html>