

**Вопросы для подготовки к кандидатскому экзамену  
по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические  
науки**

**Аннотация.** Кандидатский экзамен по специальности – это неотъемлемая часть государственной аттестации научных и научно-педагогических кадров. Программа-минимум кандидатского экзамена по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки отражает современное состояние науки о полимерах и включает ее важнейшие разделы, знание которых необходимо высококвалифицированному специалисту. Экзаменуемый должен показать высокий уровень теоретической и профессиональной подготовки, знание общих концепций и методологических вопросов химии высокомолекулярных соединений, а также умение применять свои знания для решения исследовательских и прикладных задач. Приведенные ниже вопросы составлены на основе программы-минимум кандидатского экзамена по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения по химическим, физико-математическим и техническим наукам, разработанной экспертным советом ВАК Министерства образования РФ по химии.

Раздел 1. Химия полимеров

1. Мономер, олигомер, макромолекула, полимер, степень полимеризации. Конфигурация макромолекул, ее типы и экспериментальные методы определения. Средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение полимеров, методы определения.
2. Классификация основных методов синтеза полимеров. Цепной и ступенчатый механизмы синтеза макромолекул. Требования к химической структуре мономеров, способных участвовать в полимеризации и поликонденсации. Термодинамика полимеризации мономеров с кратными связями и циклических мономеров. Термодинамика поликонденсации.
3. Радикальная полимеризация. Мономеры, способные вступать в радикальную полимеризацию. Элементарные стадии радикальной полимеризации: инициирование, рост, обрыв и передача цепи; их химизм и особенности их механизма. Кинетика радикальной полимеризации на начальных конверсиях. Длина кинетической и материальной цепи и ее расчет. Влияние механизма ограничения цепи на молекулярно-массовое распределение полимера.
4. Катионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в катионную полимеризацию. Элементарные стадии катионной полимеризации: инициирование, рост, обрыв и передача цепи. Влияние полярности растворителя на кинетику полимеризации и средние молекулярные массы полимера. Псевдоживая катионная полимеризация: обратимый обрыв и способы подавления передачи цепи на мономер.
5. Анионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в анионную полимеризацию. Элементарные стадии анионной полимеризации: инициирование, рост, обрыв и передача цепи. Живая (безобрывная) анионная полимеризация: условия реализации, кинетика полимеризации, средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение полимеров. Основные подходы к синтезу регулярных полимеров анионной полимеризацией.

6. Общие принципы полимеризации циклических простых эфиров, лактонов, лактамов, лактидов (полимеризация с раскрытием цикла) и циклических олефинов (метатезисная полимеризация с раскрытием цикла).
7. Основные механизмы реализации радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи. Применение полимеризации с обратимым обрывом, переносом атома и обратимой передачей цепи для контролируемого синтеза полимеров.
8. Сополимеризация. Радикальная сополимеризация: концевая и предконцевая модели сополимеризации для описания кинетики сополимеризации и состава сополимеров. Особенности ионной сополимеризации мономеров в полярных и неполярных растворителях. Общие принципы синтеза градиентных сополимеров.
9. Синтез стереорегулярных полимеров: координационно-ионная полимеризация с применением катализаторов Циглера-Натта, металлоценов и пост-металлоценов.
10. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Факторы, определяющие средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение конденсационных полимеров. Реакции полиприсоединения и гидролитическая поликонденсация. Трехмерная поликонденсация, ее применение в синтезе реактопластов (отверждение смол).
11. Макромолекулярные реакции, протекающие без изменения степени полимеризации. Полимераналогичные превращения: факторы, влияющие на кинетику и строение цепи продуктов полимераналогичных реакций. Композиционная неоднородность продуктов химических превращений полимеров. Внутримолекулярные реакции. Примеры практического применения полимераналогичных и внутримолекулярных реакций.
12. Макромолекулярные реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации. Деструкция полимеров. Химическая и физическая деструкция. Деполимеризация. Старение полимеров. Принципы и механизмы стабилизации полимеров.
13. Макромолекулярные реакции с увеличением степени полимеризации. Сшивание полимеров; типы сшивающих агентов и отвердителей. Сшивание по концевым группам: реакционная компатибилизация. Синтез привитых и блок-сополимеров и области их применения.

## Раздел 2. Физико-химия полимеров

1. Конформация макромолекулы и природа конформационной изомерии полимеров. Гибкость как фундаментальное свойство цепной молекулы. Количественные характеристики размеров макромолекулы: контурная длина, среднеквадратичное расстояние между концами цепи и среднеквадратичный радиус инерции. Свободно-сочлененная модель полимерной цепи. Сегмент Куна. Механизмы гибкости. Переходы клубок-глобула и спираль-клубок в синтетических и природных макромолекулах.
2. Концентрационные режимы растворов полимеров: разбавленные, полуразбавленные, концентрированные растворы. Понятие кроссовера. Уравнение состояния разбавленного раствора полимера. Термодинамическое качество растворителя. Понятие  $\theta$  – условий. Применение метода осмометрии для определения среднечисловой молекулярной массы полимера. Полимерная цепь в атермическом растворителе.
3. Решеточная модель Флори-Хаггинса для полуразбавленных растворов. Фазовая диаграмма раствора полимера; бинодаль, спинодаль и критическая точка

растворения. Верхняя и нижняя критические температуры растворения. Экспериментальные методы определения  $\theta$  – температуры.

4. Принципы фракционирования полимеров. Фракционное осаждение и фракционное растворение. Восстановление функции молекулярно-массового распределения. Эффективность фракционирования. Фракционирование сополимеров. Основы метода гель-проникающей хроматографии и его применение для анализа молекулярно-массового распределения полимеров.

5. Вискозиметрия как метод исследования макромолекул в растворах. Кривые течения полуразбавленных растворов полимеров Вискозиметрия разбавленных растворов. Характеристическая вязкость и ее взаимосвязь с размерами макромолекул и молекулярной массой полимера. Уравнения Эйнштейна, Флори-Фокса и Марка-Куна-Хаувинка.

6. Рассеяние света растворами полимеров. Статическое и динамическое светорассеяние. Определение коэффициента диффузии, гидродинамического радиуса, радиуса инерции, второго вириального коэффициента и средневесовой молекулярной массы полимера.

7. Полиэлектролиты в разбавленных растворах. Конденсация противоионов. Влияние низкомолекулярных солей на конформацию цепи ПЭ, изоионное разбавление. Полиэлектролиты в полуразбавленных растворах. Концентрация кроссовера.

8. Особенности термодинамического поведения растворов полиэлектролитов: уравнение состояния полиэлектролита в водно-солевом растворе и ионизационное равновесие в бессолевых растворах полиэлектролитов.

9. Интерполиэлектролитные реакции синтетических и природных линейных и сетчатых полиэлектролитов. Полиэлектролитные мультислои.

10. Экспериментальные методы исследования полимеров. Основные принципы методов определения молекулярно-массовых характеристик полимеров, исследования химической структуры макромолекул и надмолекулярной структуры полимеров.

### Раздел 3. Физика полимеров

1. Основные представления о структуре аморфных полимеров. Свободный объем и температура стеклования полимеров. Структурное и механическое стеклование. Механические свойства полимерных стекол. Природа и виды деформаций полимеров ниже температуры стеклования, явление вынужденной эластичности.

2. Высокоэластическая деформация – термодинамика и кинетические теории для идеальных каучуков. Упругость идеальной каучуковой сетки; модуль упругости каучуковой сетки как функция температуры и степени сшивки. Описание высокоэластической деформации реальных каучуков.

3. Релаксационные свойства полимеров (релаксация напряжения и ползучесть). Спектр времен релаксации. Динамические (усталостные) механические свойства. Механические потери. Принцип температурно-временной суперпозиции.

4. Особенности структуры кристаллических полимеров – кристаллиты и аморфная фаза. Типы надмолекулярных структур кристаллических полимеров. Кристаллизация полимеров – условия и критерии. Термодинамика и кинетика кристаллизации. Кристаллизация полимеров при наличии молекулярной ориентации. Отжиг и рекристаллизация.

4. Механические свойства кристаллических полимеров: влияние степени кристалличности, модуль упругости частично кристаллических полимеров. Температура стеклования кристаллических полимеров. Структурные перестройки при деформировании кристаллических полимеров.
5. Методы ориентации полимеров, высокопрочные и высокомодульные волокна. Надмолекулярная структура ориентированных полимеров. Степень ориентации. Анизотропия механических свойств ориентированных полимеров. Ориентированные кристаллические полимеры.
6. Теоретические оценки прочности и реальная прочность полимерных материалов. Механизмы разрушения полимеров – хрупкое и пластическое разрушение. Температура хрупкости аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров. Теория Гриффитса-Орована и критерий разрушения образца с дефектом в виде трещины. Вязкость разрушения полимеров. Долговечность полимеров. Уравнение Журкова. Термофлуктуационный механизм разрушения полимеров.
7. Крейзинг как своеобразный механизм разрушения полимерного материала. Особенности крейзинга аморфных и кристаллических полимеров. Влияние окружающей среды на процессы крейзообразования, проявление эффекта Ребиндера.
8. Вязкотекучее состояние. Критерии текучести материала. Особенности поведения полимерных жидкостей: ньютоновские и неньютоновские полимерные жидкости, аномалия вязкости, вязкоупругость полимерных жидкостей. Теории течения полимерных жидкостей (активационная теория, теория репаций). Индекс течения и показатель текучести расплава. Особенности течения расплавов полимеров с узким и широким молекулярно-массовым распределением. Явление срыва струи. Прочностные характеристики расплавов.
9. Теплофизические, электрические, оптические и барьерные свойства полимеров и методы их исследования. Теплоемкость и теплопроводность полимеров. Определение температур релаксационных и фазовых переходов. Теплостойкость, термостойкость и морозостойкость полимеров. Электропроводность, электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. Показатель преломления и прозрачность полимеров. Диффузия и проницаемость полимеров; факторы, влияющие на проницаемость полимеров.
10. Методы исследования структуры полимеров. Рентгеноструктурный анализ, термический анализ (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия), электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия: принципы методов, пробоподготовка, основные области использования.

#### Раздел 4. Технология получения и переработки полимеров

1. Принципы получения мономеров, способных к полимеризации: алкенов, диенов, стирола и его производных, акриловых и метакриловых мономеров. Промышленные методы синтеза полимеризационных полимеров и их сравнительный анализ.
2. Принципы получения мономеров, способных к поликонденсации: мономеров для синтеза простых и сложных полиэфиров, поликарбонатов, полиамидов, полиимидов и полиуретанов. Промышленные методы синтеза поликонденсационных полимеров и их сравнительный анализ.

3. Реактопласты. Классификация реактопластов: фенопласты, аминопласты, эпоксидные и алкидные смолы, полиэфирные и полиуретановые реактопласты. Мономеры, используемые для их получения. Принципы получения реактопластов и области их применения.
4. Полимерные композиционные материалы, полимер-полимерные смеси. Классификация и виды. Описание основных методов получения. Механические свойства полимер-полимерных смесей и дисперсно-наполненных полимеров. Системы с хорошим и плохим взаимодействием частиц наполнителя и полимерной матрицы.
5. Армированные полимерные композиционные материалы. Принципы создания высокомодульных и высокопрочных полимерных конструкционных материалов. Волокниты: стекло-, угле- и органопластики. Слоистые пластики: гетинаксы, текстолиты, стекло- и асботекстолиты, древесно-слоистые пластики: принципы получения и области применения.
6. Каучуки и резины. Требования к химической структуре полимеров, классификация резин, основные способы промышленного получения и области применения.
7. Классификация методов переработки полимеров. Переработка полимеров в вязкотекучем, высокоэластическом и стеклообразном состоянии. Основные способы технологической переработки полимерных материалов: компаундирование, каландрование, экструзия, литье, формование. Краткая характеристика методов и области их применения.
8. Классификация методов вторичной переработки полимеров. Краткая характеристика методов и области их применения.