

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева



А.А. Щербина

« 16 » сентября 20 22 г.

**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА
ПО НАУЧНОЙ СПЕЦИАЛЬНОСТИ**

1.4.7. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Москва 2022 г

Программа составлена Биличенко Ю.В., к.х.н., доцентом кафедры химической технологии пластических масс и Киреевым В.В., д.х.н., профессором, заведующим кафедрой химической технологии пластических масс.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Раздел 1. Цепные процессы синтеза макромолекул

1.1. Определение понятия полимер, мономер, структурное повторяющееся звено.

Способы изображения полимерных молекул. Три основных отличия полимеров: цепная структура, наличие в цепи повторяющихся звеньев или цепных фрагментов, наличие высокой молекулярной массы. Молекулярный вес, полидисперсность и молекулярно-массовое распределение полимеров (ММР). Методы усреднения молекулярного веса полимеров. Примеры природных, синтетических и искусственных полимеров. Номенклатура и классификация полимеров. Основные способы получения синтетических полимеров из низкомолекулярных веществ (мономеров) методами ступенчатой и цепной полимеризации или химическим воздействием на исходные полимеры.

1.2. Основные отличия процессов полимеризации, протекающих по ступенчатому и цепному механизмам.

Типы мономеров склонных к реакциям цепной полимеризации. Цепная полимеризация виниловых мономеров, инициируемая активными центрами радикального, катионного или анионного характера. Образование высокомолекулярных полимеров на начальной стадии по реакции активного центра растущей цепи с мономером и наличие обрыва цепи как основные характеристики цепной полимеризации. Влияние заместителя при двойной углерод-углеродной связи мономера на способность к полимеризации под влиянием различных типов активных центров. Первичная и вторичная структура полимерной цепи, понятие о стереорегулярности.

1.3. Природа радикальной цепной полимеризации и структурная организация макромолекул.

Мономеры, применяемые для радикальной полимеризации. Инициаторы и рост цепи при свободно-радикальной полимеризации, кинетическое описание процесса. Пути обрыва цепи при радикальной полимеризации, кинетическая длина цепи, молекулярный вес и молекулярно-массовое распределение.

1.4. Значения констант и энергетика радикальной полимеризации.

Передача цепи при радикальной полимеризации, применение передатчиков для регулирования молекулярной массы, теломеризация. Передача цепи на полимер и возникновение разветвленных полимеров. Ингибирование и торможение полимеризации, типы ингибиторов и замедлителей. Автоингибирование при полимеризации аллильных мономеров. Способы проведения радикальной полимеризации и их характеристика. Полимеры, получаемые пореакции радикальной полимеризации.

1.5. Полимеры с системой сопряженных двойных связей – новый класс биологически инертных веществ для целей медико-биологического применения.

Получение полианилина, полипиррола и политиофена методами окислительной полимеризации исходных насыщенных мономеров. Электронное строение и специфические свойства таких полимеров и их использование в качестве материалов для имплантатов, искусственных мышц и высокочувствительных биосенсоров.

1.6. Катионная полимеризация мономеров, содержащих двойную углерод-углеродную связь.

Влияние заместителей в молекулах мономеров на их склонность к катионной полимеризации. Способы инициирования катионной полимеризации. Рост и обрыв цепи при катионной полимеризации. Упрощенная кинетическая схема катионной полимеризации и энергетические характеристики процесса. Влияние полярности и сольватирующей способности среды на механизм и кинетику катионной полимеризации. Трудности при интерпретировании кинетических исследований, роль контактных ионных пар и свободных катионов в реакции полимеризации и значения констант инициирования и роста. Передача цепи на мономер и полимер и ММР полимеров, получаемых при катионной полимеризации. Промышленные полимеры, получаемые по реакции катионной полимеризации.

1.7. Анионная полимеризация мономеров с двойной углерод-углеродной связью.

Влияние заместителей в молекулах мономеров на их склонность к анионной полимеризации. Способы инициирования анионной полимеризации. Кинетика анионной полимеризации на свободных ионах, рост и обрыв (передача) кинетической цепи. Стереорегулирование при анионной полимеризации виниловых и диеновых мономеров на алкилах лития. Безобрывная полимеризация, скорость и длина кинетической цепи при безобрывной полимеризации.

1.8. Влияние полярности и сольватирующей способности среды на механизмы кинетику анионной полимеризации.

Сольватноразделенные и контактные ионные пары. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, получаемых в отсутствие реакций обрыва. Значения констант роста и энергетика процессов при безобрывной полимеризации. Явление ассоциации при иницировании живой полимеризации алкилами лития. Получение диблочных, полиблочных, привитых, гребне и звездообразных сополимеров. Морфологические особенности на границах радела фаз блок и привитых сополимеров.

1.9. Стереохимия процессов полимеризации и катализаторы Циглера-Натта.

Анионнокоординационная полимеризация. Образование активных центров, иницирование, рост и обрыв (передача) цепи на комплексных координационных катализаторах. Кинетические особенности полимеризации на таких катализаторах. Стереоспецифическая полимеризация α -олефинов и вероятные механизмы стереорегулирования. Получение стереорегулярных полимеров бутадиена и изопрена на катализаторах типа Циглера-Натта и металлалкилах. Механизм стереорегулирования при полимеризации сопряженных диенов. Оптически активные полимеры. Статистические модели роста цепи. Промышленные полимеры, получаемые на комплексных координационных катализаторах.

1.10. Понятие о реакции метатезиса линейных олефинов и циклоолефинов.

Метатезис, протекающей под действием комплексных катализаторов на основе W, Mo, Ru через стадию полного разрыва двойных углерод-углеродных связей и их последующей регенерации. Сохранение неизменного числа двойных связей в реакционной системе – уникальная особенность полимеризации циклоолефинов под влиянием катализаторов метатезиса. Механизм и цепной характер реакции метатезиса линейных и циклических олефинов. Образование активных металлкарбеновых комплексов, иницирование, рост и обрыв (передача) цепи при метатезисной полимеризации циклоолефинов. Молекулярная масса и ММР полимеров циклоолефинов. Термодинамика процессов полимеризации циклоолефинов, протекающей с раскрытием цикла. Межмолекулярные и внутримолекулярные обменные реакции в процессах роста цепи. Критическая концентрация и циклодеструкция ненасыщенных карбоциклических полимеров. Получение электропроводящего полиацетилена метатезисной полимеризацией циклооктатетраена. Полимеры циклоолефинов (полиалкенамеры), получаемые на комплексных катализаторах по реакции метатезиса.

1.11. Значение термодинамических параметров и полимеризация.

Влияние строения исходного мономера на его способность к полимеризации. Энергии связей и теплоты полимеризации мономеров, содержащих двойные и тройные связи. Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса в процессах полимеризации алкенов. Общее рассмотрение способности мономеров к полимеризации на основе значений термодинамических параметров. Термодинамический запрет на полимеризацию некоторых мономеров. Влияние заместителей при двойной связи на полимеризацию алкенов. Понятие о верхней и нижней предельной температуре полимеризации,

термодинамическая и кинетическая нестабильность полимеров. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие и методы определения термодинамических величин.

1.12. Циклические мономеры и виды полимеризационных процессов, протекающих с раскрытием цикла.

Термодинамика полимеризации с раскрытием цикла лактамов, лактонов, простых циклических эфиров, циклопарафинов. Метатезисная полимеризация циклоолефинов и циклодиенов с раскрытием цикла. Равновесная полимеризация циклопентена. Механизм анионной полимеризации лактамов, лактонов, эпоксидов и циклосилоксанов. Катионная полимеризация лактонов и иных кислородсодержащих циклов. Полиорганофосфазены, полимерная сера и селен.

1.13. Общее рассмотрение цепной сополимеризации.

Типы сополимеров – статистические, чередующиеся, блок и привитые сополимеры. Уравнения зависимости состава сополимера от исходной смеси сомономеров (Уолл, Уоллинг). Относительные активности мономеров в процессах сополимеризации. Типы сополимеризационных процессов – идеальная, чередующаяся, микроблочная. Изменение состава сополимеров во времени при различных степенях конверсии. Резонансные и полярные эффекты и их роль при сополимеризации. Q–e схема и эмпирические подходы к оценке активности сомономеров. Катионная, анионная и координационная сополимеризация алкеновых и диеновых мономеров и их применение на практике. Методы определения относительных активностей сомономеров.

Раздел 2. Ступенчатые процессы синтеза макромолекул.

2.1. Ступенчатая реакция синтеза полимеров с выделением побочного продукта и без его образования.

Рост цепи через стадию образования олигомеров и отсутствие обрыва (сохранение активных центров) как основная особенность ступенчатой полимеризации. Молекулярная масса, полидисперсность и наиболее вероятное молекулярно-массовое распределение Флори. Межмолекулярные и внутримолекулярные реакции в процессе роста и их влияние на характер ММР, образование циклических продуктов путем циклодеструкции и критическая концентрация реакционной среды.

2.2. Кинетика автокатализируемой и катализируемой ступенчатой полимеризации и характер изменения молекулярной массы.

Влияние избытка реагентов и монофункциональных добавок на молекулярную массу полимера. Трехмерная полимеризация и модифицированное уравнение Карозерса, функция ММР для случая нелинейной ступенчатой полимеризации. Равновесная полимеризация в закрытых и открытых системах, влияние остаточного побочного продукта реакции на молекулярную массу полимера. Механизмы реакций ступенчатой полимеризации. Сополимеризация по ступенчатому механизму. Методы проведения полимеризации в расплаве и растворе, особенности межфазной полимеризации. Полимеры, получаемые по реакциям ступенчатой полимеризации.

Раздел 3. Реакции с участием макромолекул

3.1. Основные типы реакций полимеров, протекающие с участием полимерной цепи и боковых групп.

Особенности реакций полимерных молекул. Влияние локальной концентрации функциональных групп, стерические и электростатические эффекты. Реакции модификации синтетических и природных полимеров, затрагивающие полимерную цепь. Хлорирование и сульфохлорирование полиэтилена, гидрирование, галогенирование и гидрогалогенирование синтетических и природных каучуков. Создание сетчатых структур на основе насыщенных полиуглеводородов, натуральных и синтетических каучуков. Получение полиацетилена и его производных по реакции дегидрогалогенирования поливинилгалогенидов. Дегидрофторирование поливинилиденфторида – путь синтеза линейной формы углерода, карбина.

3.2. Реакции модификации синтетических и природных полимеров, затрагивающие боковые группы.

Промышленное получение поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата. Целлюлоза и ее производные, получение поливинилбутираля, гидролиз полиметилметакрилата и полиакриламида. Термическая деструкция полимеров, получение черного орлона термической обработкой полиакрилонитрила. Полимеры в роли носителей, полимерные реагенты, катализаторы и субстраты.

Раздел 4. Конформационный анализ, статистика полимерных цепей, теория растворов полимеров.

Конформации. Термодинамическая и кинетическая гибкость цепей. Механизмы возникновения гибкости. Модель свободно-сочлененной цепи и модели реальных цепей. Сегмент Куна. Статистика цепей: распределение цепей по величине расстояния между концами цепи. Особенности растворов полимеров. Кинетика набухания полимеров. Теория Гильдебранда – Скэтчарда применительно к растворам полимеров. Параметры растворимости полимеров. Теория Флори – Хаггинса. Коллигативные свойства растворов полимеров. Вириальное уравнение. Второй вириальный коэффициент, параметр взаимодействия Хаггинса. Термодинамическое качество растворителей. Фазовые равновесия в растворах полимеров. Фракционирование полимеров. Методы определения среднечисловой и средневесовой молекулярной массы полимеров.

Раздел 5. Фазовые состояния полимеров. Физические состояния аморфных полимеров.

Фазовые состояния полимеров. Особенности кристаллизации полимеров, кинетика кристаллизации полимеров. Вязкотекучее состояние полимеров и основные закономерности реологии расплавов полимеров. Стеклообразное состояние полимеров, температура стеклования и методы ее определения. Высокоэластическое состояние полимеров: особенности и реологические модели, термодинамика высокоэластической деформации. Термомеханический метод исследования полимеров: достоинства и ограничения.

**Вопросы для подготовки к кандидатскому экзамену
по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения**

1. Вывод уравнения для скорости радикальной полимеризации.
2. Вывод уравнения для скорости и степени полимеризации фотохимически инициируемой радикальной полимеризации не осложненной процессами передачи цепи.
3. Вывод основного уравнения теории радикальной полимеризации (связь среднечисловой степени полимеризации со скоростью и константами передачи цепи на все компоненты реакционной системы).
4. Вывод уравнения Майо.
5. Вывод уравнений для расчета энергий активации скорости и степени радикальной полимеризации.
6. Вывод уравнения для скорости ингибируемой радикальной полимеризации.
7. Вывод распределения Флори и область его действия.
8. Вывод распределения Шульца и область его действия.
9. Кинетика катионной полимеризации с обрывом цепи, инициируемая кислотами Льюиса.
10. Кинетика катионной полимеризации с обрывом цепи, инициируемая кислотами Бренстеда.
11. Вывод уравнения для расчета среднечисловой степени полимеризации для процессов катионной полимеризации с учетом процессов передачи цепи.
12. Вывод уравнения для энергии активации скорости катионной полимеризации.
13. Вывод уравнения для скорости анионной полимеризации стирола, инициируемой амидом натрия в среде жидкого аммиака.
14. Вывод уравнения для расчета среднечисловой степени полимеризации для анионной полимеризации стирола, инициируемой амидом натрия в среде жидкого аммиака.
15. Вывод необходимого и достаточного критерия живой полимеризации.
16. Вывод уравнения для скорости живой анионной полимеризации неполярных мономеров в полярных растворителях (с учетом тесных ионных пар и свободных ионов, как активных центров полимеризации).
17. Вывод уравнения для скорости живой анионной полимеризации неполярных мономеров в неполярных растворителях (с учетом тесных ионных пар и их ассоциатов, как активных центров полимеризации).
18. Вывод уравнения для скорости анионной полимеризации полярных

мономеров с мономолекулярным обрывом цепи путем циклизации.

19. Вывод уравнения для скорости идеальной живущей радикальной полимеризации.
20. Вывод уравнения состава сополимера. Метод Льюиса для определения констант сополимеризации.
21. Вывод уравнения состава сополимера. Метод Файнемана – Росса для определения констант сополимеризации.
22. Уравнение зависимости равновесной концентрации мономера в системе от температуры полимеризации.
23. Термодинамика полимеризации. Верхняя и нижняя критические температуры полимеризации.
24. Вывод уравнения Карозерса и его анализ для различных значений средней функциональности.
25. Вывод уравнения для расчета среднечисловой степени полимеризации при поликонденсации при неэквивалентном соотношении реакционноспособных функциональных групп.
26. Влияние добавок монофункциональных реагентов на степень полимеризации продуктов поликонденсации.
27. Распределение Флори при поликонденсации. Числовые и массовые функции распределения и выражение для индекса полидисперсности.
28. Вывод уравнения связывающего максимальную среднечисловую степень полимеризации при поликонденсации с константой поликонденсационного равновесия для случая, когда низкомолекулярный продукт не удаляется.
29. Вывод уравнения связывающего максимальную среднечисловую степень полимеризации при поликонденсации с константой поликонденсационного равновесия для случая, когда низкомолекулярный продукт удаляется.
30. Вывод уравнений связи среднечисловой степени полимеризации с константой скорости поликонденсации и временем для случая самокатализируемой и катализируемой внешним кислотным катализатором поликонденсации.
31. Конформации макромолекул. Термодинамическая и кинетическая гибкость цепей. Механизмы возникновения гибкости.
32. Модель свободно-сочлененной цепи и модели реальных цепей. Сегмент Куна.
33. Статистика цепей: распределение цепей по величине расстояния между концами цепи.
34. Особенности растворов полимеров. Кинетика набухания полимеров.
35. Теория Гильдебранда – Скэтчарда применительно к растворам

полимеров. Параметры растворимости полимеров.

36. Теория Флори – Хаггинса.

37. Коллигативные свойства растворов полимеров. Вириальное уравнение.

38. Второй вириальный коэффициент, параметр взаимодействия Хаггинса. Термодинамическое качество растворителей.

39. Фазовые равновесия в растворах полимеров. Фракционирование полимеров.

40. Методы определения среднечисловой и средневесовой молекулярной массы полимеров.

41. Фазовые состояния полимеров. Особенности кристаллизации полимеров, кинетика кристаллизации полимеров.

42. Вязкотекучее состояние полимеров и основные закономерности реологии расплавов полимеров.

43. Стеклообразное состояние полимеров, температура стеклования и методы ее определения.

44. Высокоэластическое состояние полимеров: особенности и реологические модели, термодинамика высокоэластической деформации.

45. Термомеханический метод исследования полимеров: достоинства и ограничения.

Рекомендуемая основная литература

1. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: учебник для академического бакалавриата / В. В. Киреев — М.: Издательство Юрайт, 2015. — 602 с.

2. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Ю.Д. Семчиков. – 5-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 368 с.

Дополнительная литература

1. Тенфорд, Ч. Физическая химия полимеров Пер. с англ. / Под ред. проф. Г. Л. Слонимского. - Москва: Химия, 1965. - 772 с.

2. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров] / [Н. Биллингхэм, А. Ледвис, Дж. Теддер и др.] ; Ред. А. Дженкинс и А. Ледвис ; Пер. с англ. канд. хим. наук Я.С. Выгодского и канд. хим. наук А.Л. Русанова ; Под ред. акад. В.В. Коршака. - Москва: Мир, 1977. - 645 с.