

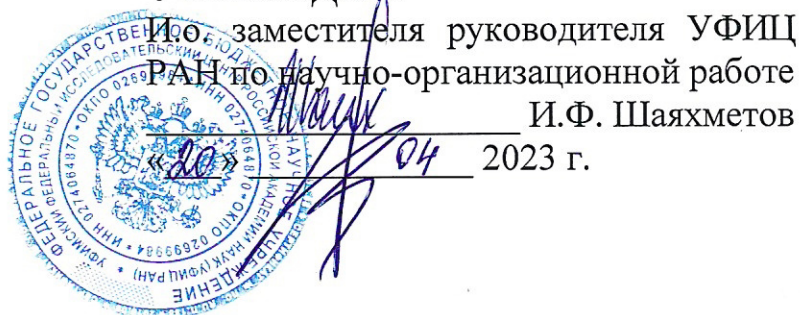
**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное научное учреждение**

**Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук**

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

**УТВЕРЖДАЮ**



И.о. заместителя руководителя УФИЦ  
РАН по научно-организационной работе  
И.Ф. Шаяхметов

04 2023 г.

## **ПРОГРАММА**

вступительных испытаний по специальной дисциплине при приеме на обучение по программам аспирантуры – программам подготовки научных кадров в аспирантуре по научной специальности

### **1.4.7. Высокомолекулярные соединения**

Программа вступительных испытаний  
одобрена на заседание Ученого совета УфИХ УФИЦ РАН  
от «18» апреля 2023 г. Протокол № 7

Уфа 2023

### **Общие указания**

Программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения предназначена для лиц, желающих проходить обучение в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук.

В программе описываются порядок проведения вступительного испытания, критерии оценивания, приведен список вопросов программы.

### **Порядок проведения вступительных испытаний**

Вступительное испытание проводится в форме экзамена по экзаменационным билетам. В каждом экзаменационном билете по 2 вопроса. Экзамен проходит в письменной форме. Подготовка к ответу составляет 1 академический час (60 минут) без перерыва с момента раздачи билетов. Задания оцениваются от 0 до 100 баллов в зависимости от полноты и правильности ответов.

### **Критерии оценивания**

Оценка поступающему выставляется в соответствии со следующими критериями.

#### **Отлично (80-100 баллов)**

Поступающий в аспирантуру уверенно владеет материалом, проводит грамотные сопоставления и анализ сведений из различных разделов программы, дает исчерпывающие ответы на дополнительные вопросы программы вступительного испытания.

#### **Хорошо (60-79 баллов)**

Поступающий в аспирантуру владеет материалом, испытывает незначительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, допускает отдельные неточности в формулировке химических терминов. Отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

#### **Удовлетворительно (20-59 баллов)**

Поступающий в аспирантуру знаком с основным материалом программы, но испытывает значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы. Отвечает на дополнительные вопросы по программе вступительного испытания, допуская отдельные неточности.

#### **Неудовлетворительно (менее 20 баллов)**

Поступающий в аспирантуру не владеет основным материалом программы, не знаком с основными понятиями и терминологией предмета. Не отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

**Список примерных экзаменационных вопросов  
по специальной дисциплине «Высокомолекулярные соединения»**

1. Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях. Основные понятия и определения.
2. Роль полимеров в живой природе, в технике, в хозяйстве и в быту.
3. Важнейшие свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами и цепным строением макромолекул.
4. Классификация полимеров по происхождению, химическому составу, строению звеньев, структуре макроцепей.
5. Роль усредненных характеристик при описании строения и свойств полимеров.
6. Три уровня структурной организации полимеров: химическое строение цепи; конфигурация и конформация цепи, надмолекулярное строение полимерных тел.
7. Средние молекулярные массы. Методы усреднения и оценки.
8. Молекулярно-массовое распределение, его описание и характеристики.
9. Конфигурация макромолекул. Конфигурационные изомеры макромолекул виниловых полимеров и полидиенов. Стереоиomerия цепей и стереорегулярные полимеры.
10. Конформация и конформационная изомерия макромолекул. Гибкость макромолекул.
11. Модели, описывающие гибкость макромолекул. Персистентная модель. Свободно сочлененная цепь; модели учитывающие постоянство валентных углов и барьеры внутреннего вращения.
12. Свободно-сочлененная цепь как идеализированная модель гибкой макромолекулы. Основные количественные характеристики.
13. Термодинамическая гибкость цепи; ее оценка по сегменту Куна и средне-квадратичному расстоянию между концами цепи. Связь гибкости с химическим строением цепи.
14. Кинетическая гибкость макромолекулы. Факторы ее определяющие: температура, величина и частота приложенных внешних сил. Кинетический сегмент.
15. Конформационная статистика макромолекул. Гауссовы клубки.
16. Методы оценки гибкости макромолекул.
17. Термодинамическое поведение макромолекул в растворе и его особенности по сравнению с поведением низкомолекулярных веществ. Уравнение состояния полимеров в растворе;  $\theta$ -условия.
18. Термодинамика растворения полимеров. Энтальпия и энтропия растворения. Влияние различных факторов на растворимость полимеров (химическая природа полимера и растворителя, молекулярная масса, степень сшивки полимера и т.д.).
19. Динамические свойства растворов полимеров. Вязкость разбавленных растворов полимеров.
20. Вискозиметрический метод оценки молекулярной массы и средних размеров клубка.
21. Агрегатные и фазовые состояния полимеров. Методы оценки. Влияние строения полимера на его способность находиться в различных фазовых состояниях.
22. Надмолекулярная организация некристаллических (аморфных) полимеров.
23. Полимеры в кристаллическом состоянии. Необходимые условия существования. Степень кристалличности и ее зависимость от условий кристаллизации.

24. Надмолекулярная организация кристаллических полимеров.
25. Различие и сходство в структурной организации кристаллических и аморфных полимеров.
26. Термомеханический метод исследования полимеров. Температуры релаксационных переходов и их зависимость от молекулярной массы полимеров.
27. Термомеханические свойства аморфных полимеров. Три физических (релаксационных) состояния аморфных полимеров.
28. Свойства аморфных полимеров в стеклообразном состоянии. Механизм стеклования. Релаксационный характер процесса.
29. Аморфные полимерные стекла. Упругая и вынужденно-эластическая деформация полимерных стекол.
30. Пластификация полимеров. Механизмы пластификации. Правила объемных и мольных долей.
31. Высокоэластическое состояние аморфных полимеров. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластических деформаций.
32. Релаксационная природа эластичности. Гистерезисные явления при развитии деформации эластомеров.
33. Релаксационные явления в термомеханическом поведении полимеров. Влияние частоты приложенного напряжения на переходы стеклообразное ↔ высокоэластическое состояние полимера. Принцип температурно-временной суперпозиции.
34. Вязко-текучее состояние полимеров. Механизм вязкого течения расплава (рептационная модель). Зависимость температуры текучести от молекулярной массы полимеров.
35. Специфические эффекты, наблюдающиеся при течении расплавов полимеров.
36. Ориентированные структуры кристаллических и аморфных полимеров. Условия формирования, особенности свойств.
37. Механические свойства кристаллических и кристаллизующихся полимеров. Явление кристаллизации при растяжении. Напряжение рекристаллизации.
38. Полимеризация как способ синтеза полимеров. Термодинамика полимеризации. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие; его практическое значение.
39. Радикальная полимеризация. Основные стадии радикальной полимеризации (иницирование, рост, обрыв и передача цепи).
40. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения.
41. Радикальная сополимеризация. Уравнение состава сополимеров для малых степеней превращения.
42. Понятие об относительной реакционной способности мономеров при радикальной сополимеризации. Константы сополимеризации и методы их определения.
43. Диаграммы состава сополимеров. Типы сополимеризации.
44. Радикальная полимеризация при больших степенях превращения. «Гель-эффект». Подходы к регулированию глубокой радикальной полимеризации.
45. Комплексно-радикальная и радикально-координационная полимеризация.
46. Виды ионной полимеризации. Мономеры, способные к ионной полимеризации. Активные центры ионной полимеризации и общие способы инициирования.

47. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступать в катионную полимеризацию. Инициирование, рост и ограничение цепей при катионной полимеризации.
48. Анионная полимеризация. Мономеры и катализаторы анионной полимеризации. Инициирование, рост и ограничение цепей при анионной полимеризации.
49. Кинетика ионной полимеризации. Сопоставление радикальной и ионной полимеризации.
50. Безобрывная полимеризация, ее отличительные особенности. «Живая» радикальная и ионная полимеризация.
51. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров. Роль энергетических, стерических и полярных факторов при образовании стереорегулярных полимеров.
52. Стереоспецифическая ионная и ионно-координационная полимеризация. Катализаторы Циглера-Натта.
53. Способы осуществления процессов полимеризации. Полимеризация в массе, в растворе, в дисперсных системах.
54. Поликонденсация. Классификация и типы реакций поликонденсации. Основные различия поликонденсационных и полимеризационных процессов.
55. Равновесная и неравновесная (обратимая и необратимая) поликонденсация. Связь константы равновесия и возможности получения высокомолекулярных полимеров.
56. Влияние стехиометрии, монофункциональных примесей и побочных реакций на протекание поликонденсации. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение при поликонденсации.
57. Поликонденсация как метод получения макромолекул сложной архитектуры.
58. Способы проведения поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз. Сравнительный анализ.
59. Химические свойства и превращения полимеров. Деструкция макромолекул, полимераналогичные и межмолекулярные превращения.
60. Особенности реакционной способности функциональных групп в макромолекулах полимеров (влияние локального окружения, конфигурации, конформации макромолекул и надмолекулярной структуры полимера).
61. Особенности химических реакций с участием макромолекул.
62. Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и изделий.
63. Старение полимеров. Дегградация, деполимеризация, деструкция макромолекул.
64. Полиэлектролиты. Особенности поведения ионизирующихся макромолекул в растворах.
65. Карбоцепные и гетероцепные полимеры.
66. Полимеры и сополимеры диеновых углеводородов и их производные.
67. Гетероцепные полимеры. Полимеры, содержащие кислород в основной цепи (полиэфиры, полиацетали).
68. Карбоцепные полимеры. Методы получения карбоцепных полимеров.
69. Полимеры акрилового и метакрилового ряда.
70. Простые полиэфиры. Полиацетали, полиформальдегид.
71. Методы регулирования радикальной и ионной полимеризации.

72. Влияние температуры на молекулярные массы продуктов полимеризации.
73. Термодинамика полимеризации. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие.
74. Количественные характеристики молекулярно-массового распределения. Степень полимеризации, ММР, среднечисловая, среднемассовая молекулярная масса, показатель полидисперсности.
75. Способность мономеров к полимеризации. Тепловые эффекты реакций и энергии связей.
76. Изменение термодинамического потенциала реакции полимеризации как функция температуры, давления.
77. Условия полимеризационно-деполимеризационного равновесия в блоке и в растворе.
78. Термодинамика полимеризационно-деполимеризационного равновесия и константа этого равновесия.
79. Верхняя и нижняя предельные температуры полимеризации, факторы, влияющие на предельные температуры.
80. Влияние среды и фазовых превращений на термодинамику полимеризации.
81. Кинетика и термодинамика полимеризационно-деполимеризационного равновесия. Факторы, влияющие на равновесные характеристики процесса.
82. Методы формально-кинетического анализа цепных процессов. Кинетическая схема полимеризации и методы ее обработки. Принципы составления кинетических схем.
83. Методы приближенных решений систем кинетических уравнений полимеризации. Метод квазистационарных концентраций – преимущества и ограничения. Нестационарные процессы полимеризации.
84. Установление механизма полимеризационного процесса по кинетическим данным. Общая кинетическая схема радикально полимеризации. Кинетическая схема ионной полимеризации.
85. Псевдоживая/контролируемая радикальная гомо- и сополимеризация.
86. Химический механизм и кинетика реакций контролируемой радикальной полимеризации. Особенности реакции роста, константа равновесия между активными и спящими цепями.
87. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, получаемых в процессе псевдоживой полимеризации.
88. Макромолекулярный дизайн методами псевдоживой радикальной полимеризации. Основы получения монодисперсных полимеров, контроль введения концевых функциональных групп
89. Псевдоживая радикальная сополимеризация, блок- и привитые сополимеры, градиентные сополимеры. Основные преимущества и недостатки различных методов псевдоживой радикальной полимеризации.
90. Дефекты полимерных кристаллов и их природа.
91. Гистерезисные процессы.
92. Принцип температурно-временной эквивалентности
93. Мезоморфные состояния. Области применения жидкокристаллических полимеров.
94. Теории стеклования.
95. Стеклование полимеров и методы его определения.

96. Явление вынужденной эластичности
97. Методы фракционирования полимеров.
98. Диффузия макромолекул в растворе.
99. Объемные эффекты. Тета-условия.

### *Литература для подготовки*

#### *основная:*

- 1 Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. 4-е изд. М.: «Академия», 2008.
- 2 Кленин В., Федусенко И. Высокомолекулярные соединения. Изд.: «Лань». 2013. 512 с.
- 3 Высокомолекулярные соединения. Под. ред А.В. Зезина. М.: Юрайт. 2017.
- 4 Образовский Е.Г. Кинетика полимеров: Учебное пособие для вузов. 2-е издание. Москва: Изд. Юрайт, 2022. - 209 с.
- 5 Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981.
- 6 Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия. 1978.
- 7 Тагер А.А., Аскадский А.А. Физико-химия полимеров. 4-е изд. М.: Научный мир. 2007
- 8 Виноградова С.В., Васнев В.А., Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
- 9 Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир 1974.
- 10 Технология полимеров медико-биологического назначения: полимеры природного происхождения: учеб-метод. пособие/ под ред. Штильмана.-М.,2015.-328с.

#### *дополнительная:*

- 1 Иржак В.И. Архитектура полимеров. М.: Наука, 2012. – 368 с.
- 2 Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.
- 3 Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л. Химия, 1985.
- 4 Энциклопедия полимеров. Т. 1-3. М.: Сов. энциклопедия, 1972-1978.
- 5 Бартенев Г.Н., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
- 6 Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1989.

Программа вступительных испытаний в аспирантуру составлена в соответствии с федеральными государственными требованиями и паспортом научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Программу вступительных испытаний по специальной дисциплине научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения составил:  
д-р хим. наук, профессор С.В. Колесов.