

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**УТВЕРЖДАЮ**  
проректор по учебно-методической работе

А.Б. Галимханов

«29» октября 2021 г.



**Программа**  
**вступительного испытания вступительные испытания при**  
**приеме на обучение по программам магистратуры**

**направление подготовки**  
**04.04.01 Химия**

**направленность (профиль)**  
**«Высокомолекулярные соединения»**

Уфа – 2021

## **Общие требования**

Данная программа представляет собой перечень тем, список вопросов, источников и литературы по высокомолекулярным соединениям для сдачи вступительного экзамена в магистратуру химического факультета Башкирского государственного университета. Программа предполагает знание у поступающих основных свойств высокомолекулярных соединений, отличающих их от низкомолекулярных соединений, представления об общих принципах синтеза полимеров, их структуре, физико-химических, физико-механических и химических свойствах. Список источников и литературы не является исчерпывающим. Приветствуется знание дополнительных источников и литературы, не включенных в списки. Поступающему необходимо также знать текущую научную периодику по проблемам химии полимеров.

### **Тема 1. Введение**

Введение. Предмет науки о высокомолекулярных соединениях. Место науки о полимерах в ряду других химических дисциплин. Краткая историческая справка. Основные понятия и определения. Принципы классификации полимеров. Важнейшие классы и представители природных и синтетических полимеров.

### **Тема 2. Характеристики изолированных макромолекул**

Характеристики изолированных макромолекул. Первичная химическая структура. Стереохимия макромолекул. Средняя длина цепи (ср. степень полимеризации, ср. молекулярные массы, молекулярно-массовые распределения, способы определения ММ и ММР). Конформации макромолекул. Гибкость макромолекул. Модельные представления. Конформационная статистика. Количественные характеристики гибкости. Понятие о статистическом сегменте. Связь гибкости с химическим строением цепей.

### **Тема 3. Растворы полимеров**

Растворы полимеров. Особенности растворов полимеров. Термодинамика растворов полимеров. Уравнение состояния растворов.  $\Theta$ -условия. Конформации макромолекул в растворе. Степень набухания клубка. Концентрационные режимы растворов. Фазовые равновесия в растворах полимеров. Гидродинамика растворов полимеров. Практическое использование вискозиметрии.

### **Тема 4. Физико-механические свойства полимеров.**

Полимерные тела. Агрегатные и фазовые состояния полимеров. Надмолекулярная структура аморфных и кристаллических полимеров. Ориентированное состояние аморфных и кристаллических полимеров. Физические состояния аморфных полимеров. Термомеханический метод исследования. Термодинамика стеклообразного и высокоэластического состояния. Вязко-текущее состояние полимеров. Пластификация полимеров. Релаксационные явления в деформационном поведении полимеров. Вынужденная эластичность.

### **Тема 5. Синтез полимеров. Радикальная полимеризация и сополимеризация**

1. Цепной и ступенчатый механизмы образования макромолекул. Термодинамика полимеризации. Изменение энтальпии и энтропии в процессе цепной полимеризации.

- Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Предельные температуры полимеризации. Предельная концентрация мономера.
2. Свободно-радикальная полимеризация. Элементарные стадии процесса. Склонность мономеров к радикальной полимеризации. Связь между активностью мономеров и их радикалов в полимеризации.
  3. Способы инициирования радикальной полимеризации (вещественное инициирование; фотоинициирование и т.д.). Вещественные инициаторы; выбор инициатора применительно к условиям полимеризации.
  4. Кинетика полимеризации. Основные допущения, лежащие в основе вывода уравнений скорости полимеризации. Вывод уравнения скорости радикальной полимеризации для малых степеней превращения. Полимеризация при глубоких степенях превращения. «Гель»-эффект.
  5. Кинетические соотношения для средней степени полимеризации. Учет реакций, осложняющих рост цепи (реакции передачи). Влияние различных факторов на среднюю длину цепи (температура, концентрация инициатора, природа растворителя и т.д.).
  6. Радикальная сополимеризация. Основные допущения, лежащие в основе вывода уравнения состава сополимера при малых степенях превращения.
  7. Диаграмма состава сополимера. Константы сополимеризации. Методы определения констант сополимеризации. Схема «Q-e».

#### **Тема 6. Синтез полимеров. Ионная и ионно-координационная полимеризация**

1. Ионная полимеризация, ее виды в зависимости от природы мономера и типа применяемого катализатора.
2. Катионная полимеризация. Катализаторы и сокатализаторы. Схема процесса катионной полимеризации (на примере синтеза полиизобутилена). Кинетика процесса.
3. Анионная полимеризация, применяемые в реакции катализаторы. Основные стадии и кинетика процесса. Понятие о “живых цепях”.
4. Синтез стереорегулярных полимеров. Стереорегулярные изо- и синдиотактические полимеры. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров. Стереоспецифические эффекты в радикальной и ионной полимеризации.
5. Анионно-координационная полимеризация на катализаторах Циглера-Натта.
6. Способы проведения реакции полимеризации и сополимеризации. Полимеризация в массе. Полимеризация в растворе (различные варианты метода). Полимеризация в эмульсии и в суспензии. Выбор инициатора и катализатора в зависимости от типа полученной эмульсии.
7. Сравнение чистоты полимеров, полученных в эмульсионной, суспензионной полимеризации, полимеризации в растворе, с продуктами полимеризации в массе мономера. Оценка экологической надежности методов. Влияние температуры на молекулярные массы продуктов полимеризации.

#### **Тема 7. Поликонденсация**

1. Реакция поликонденсации, ее основные особенности, отличие от реакции полимеризации.
2. Строение мономеров, способных вступать в реакцию поликонденсации. Функциональность мономеров и их способность образовывать линейные и сетчатые полимеры. Примеры.
3. Кинетика поликонденсации. Равновесная и неравновесная поликонденсация, гомо- и гетерополиконденсация. Примеры.
4. Способы проведения линейной поликонденсации в массе мономеров ( в расплаве), в растворе, в границе раздела фаз. Особенности поликонденсации в границе фаз: скорость процесса, обрыв цепи, величины получаемых в реакции молекулярных масс полимеров.

5. Синтез блок- и привитых сополимеров. Использование поликонденсации и “живых цепей” полимеров для синтеза этого класса сополимеров. Понятие о термоэластопластах.

### **Тема 8. Химические реакции и химические превращения полимеров**

1. Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные перегруппировки.

2. Особенности протекания реакций полимераналогичных превращений с учетом роли локального окружения групп в цепи, изменения реакционной способности групп по мере протекания процесса. Отличие полимераналогичных превращений от реакций соответствующих функциональных групп в низкомолекулярных соединениях.

3. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации. Реакции деструкции и сшивания полимерных цепей.

4. Физическая деструкция под влиянием тепла, света, механического воздействия на полимер. Способы защиты от физической деструкции при формовании и эксплуатации полимеров и изделий из них.

5. Химическая гидролитическая деструкция гетероцепных полимеров. Примеры. Реакции ацидолиза, аминоллиза, гликолиза, как реакции гидролитического типа и их роль в получении поликонденсационных полимеров.

6. Химическая окислительная деструкция, механизм реакций окисления полимеров различного химического строения. Антиоксиданты.

### **Литература**

#### Основная

1. Семчиков Ю.Д. Введение в химию полимеров (Электронный ресурс ) учеб. пособие /Ю.Д.Семчиков, С.Ф.Жильцов, С.Д.Зайцев – СПб.:Лань, 2012 – 224 с.
2. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс]: учебник / Ю. Д. Семчиков - М.: Академия, 2010
3. Кулиш Е. И. Физико- химия полимеров: учеб. пособие / Е. И. Кулиш; Башкирский государственный университет - Уфа: РИЦ БашГУ, 2012 - 108 с.
4. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского - М.: Научный мир, 2007 - 576 с.

#### Дополнительная

1. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетических каучуков. -М., Колос, 2008,-359 с
2. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами. Электронное учебное пособие. Н. Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010, - 48 с.

Декан химического факультета

Р.М. Ахметханов