

ПРОГРАММА «ОСНОВЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

**для поступающих в аспирантуру
ИСПМ РАН**

Введение

Высокомолекулярные соединения как наука, объектами исследований которой являются макромолекулы синтетического и природного происхождения.

Связь высокомолекулярных соединений с другими науками. Структура современной науки о высокомолекулярных соединениях.

Синтез, химические превращения и молекулярно-массовые характеристики полимеров

1. Радикальная полимеризация. Полимеризация в растворе, в массе, в суспензии, в эмульсии, в твердой фазе. Механизм радикальной полимеризации. Строение мономеров и способность их к полимеризации, методы инициирования. Кинетика радикальной полимеризации. Влияние различных факторов на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера.

2. Катионная и анионная полимеризация. Реакционная способность мономеров в ионных реакциях, катализаторы. Кинетика процессов катионной и анионной полимеризации. Влияние условий полимеризации на кинетику и полидисперсность образующихся полимеров.

3. Сополимеризация, ее механизм и основные закономерности. Композиционная неоднородность. Константы сополимеризации и их физический смысл. Связь строения мономеров с их реакционной способностью.

4. Равновесная поликонденсация. Типы химических реакций поликонденсации. Функциональность мономеров, олигомеров и реакционная способность функциональных групп. Катализаторы. Кинетика равновесной поликонденсации. Правило неэквивалентности функциональных групп.

7. Разветвленные полимеры. Основные признаки разветвленных полимеров и методы синтеза, их конфигурация (на уровнях звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Факторы, определяющие конформационные переходы.

8. Сшитые полимеры. Типы сшитых полимеров. Формирование трехмерных структур. Влияние функциональности исходных соединений на степень сшивания. Сшитые жесткоцепные и эластичные полимеры.

9. Химическая модификация полимеров. Основные закономерности модификации полимеров. Реакционная способность функциональных групп макромолекул. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты. Реакции замещения в полимерной цепи.

Влияние условий на кинетические закономерности и строение образующихся полимеров.

Структура, физические и физико-химические свойства полимеров и многокомпонентных полимерных систем.

1. Молекулярная масса полимера и коэффициент полимеризации. Молекула и звено. Особенности этих понятий. Полидисперсность полимеров. Понятие о средних молекулярных массах. Способы характеристики полидисперсности Полимеры и олигомеры.

2. Методы определения молекулярных масс полимеров: гельпроникающая хроматография, осмометрический метод, метод ультрацентрифугирования, метод светорассеяния, метод вискозиметрии, определение молекулярной массы по концевым группам, криоскопический метод, турбидиметрическое титрование.

3. Структура макромолекул: линейные, разветвленные, лестничные, плоскостные и трехмерные полимеры. Внутримолекулярное вращение и гибкость. Среднее расстояние между концами цепи и радиус инерции молекул как характеристики ее конформации.

4. Современные представления о молекулярном строении полимеров. Гибкость макромолекул, тепловое движение в полимерах. Основные методы определения характера теплового движения (диэлектрический, динамико-механический и др.). Зависимость свойств полимеров от молекулярной массы и полидисперсности

5. Высокомолекулярные соединения в растворе. Особенности термодинамического поведения макромолекул в растворах по сравнению с поведением молекул низкомолекулярных веществ. Понятие об исключенном объеме.

6. Три физических состояния полимеров. Термомеханический метод исследования. Хрупкость полимерных стекол. Влияние химического строения и молекулярной массы полимеров на температуру стеклования и температуру хрупкости. Пластификация полимеров. Основные типы пластификации.

7. Высокоэластическое состояние. Основные свойства высокоэластического состояния полимеров. Статистическая теория деформации макромолекул. Сеточная теория высокоэластичности. Основное уравнение кинетической теории высокоэластичности. Термодинамика высокоэластической деформации. Тепловые эффекты при деформации. Природа высокоэластического состояния полимеров.

8. Структура и свойства кристаллических полимеров. Условия образования кристаллического состояния в полимерах. Основные типы кристаллических структур макромолекул. Упаковка цепных молекул в кристаллах. Морфология кристаллических полимеров.

9. Физико-механические свойства аморфных полимеров Деформационные свойства. Напряжение, деформация и упругость.

Обобщенная форма закона Гука, измерение модулей упругости. Идеальное пластическое тело, процесс развития пластических деформаций. Влияние гидростатического давления, температуры и скорости деформации на предел текучести. Релаксационные явления в полимерах.

10. Механические свойства кристаллических полимеров. Вытяжка, «холодное течение», характер деформационных и термомеханических кривых. Долговечность. Кинетическая теория разрушения. Особенности разрушения твердых полимеров и эластомеров. Механизм пластического и хрупкого разрушения. Трение и износ полимеров. Особенности трения полимеров. Природа и механизм трения.

11. Плотность полимеров. Особенности теплового расширения полимеров. Теплоемкость. Теплопроводность и температуропроводность полимеров. Особенности теплофизического поведения композиционных материалов. Теплофизические методы исследования полимеров.

12. Смеси полимеров. Истинные и коллоидные растворы смесей полимеров, механизм смешения и типы фазовых структур в смесях полимеров. Многокомпонентные смеси полимеров.

13. Классификация полимерных композиционных материалов и полимерных нанокомпозитов. Виды материалов: полимер-полимерные смеси; ПКМ, армированные непрерывными, короткими волокнами и пластинчатыми наполнителями; наполненные ПКМ, пенополимеры, многокомпонентные ПКМ. Типы и свойства матриц (термопластичные и терморезистивные полимеры, полимер-полимерные смеси). Методы получения полимерных композиционных материалов.

Физико-химические методы исследования полимерных смесей и композитов

1. Анализ предельных прочностных и деформационных свойств полимеров. Физические основы метода (принцип работы динамометра и устройств для оценки прочности на изгиб и удельной ударной вязкости). Способы оценки модуля упругости, предела прочности на растяжение, деформации при разрыве, удельной ударной вязкости и прочности на изгиб.

2. Релаксационные свойства полимеров. Физические основы метода (принцип работы прибора для микромеханических испытаний полимеров). Способы аппроксимации релаксационных кривых. Современные ядра релаксации, основанные на анализе изменения термодинамических функций в ходе процесса.

3. Динамический механический анализ полимерных материалов. Физические основы метода. Взаимосвязь температурных зависимостей модуля накопления, модуля потерь и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от характера совместимостей полимеров в смеси и состава микрофаз. Расчетные методы анализа состава микрофаз.

4. Термомеханический анализ полимеров. Физические основы метода (изменение деформационного поведения с повышением температуры).

Особенности термомеханического поведения реальных полимерных систем (смесей полимеров и композитов). Определение температуры стеклования и коэффициента термического расширения смесей полимеров и композитов.

Литература

1. В.В.Коршак, *Успехи химии*, **53**, 3 (1984).
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. 1974 год. 612 стр..
3. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Учебник. 2003 год. 368 стр.
4. Виноградова С.В., Васнев В.А., Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
5. Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1989.
6. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1978.
8. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
10. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физическую химию полимеров. М.: Научный мир, 2009.
11. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
12. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия. 1980.
13. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. М.: Изд-во Интеллект, 2010.