

Вопросы для подготовки к кандидатскому экзамену

1. Классификация и номенклатура мономеров, олигомеров и полимеров. Особенности их химического строения. Синтетические органические, элементоорганические, неорганические и природные полимеры.
2. Реакции получения олигомеров и высокомолекулярных соединений. Полимеризация и сополимеризация: радикальная, катионная, анионная и ионно-координационная, особенности указанных полимеризационных процессов. Полимеризация в растворе, в массе, в суспензии, в эмульсии, в твердой фазе. Термодинамика полимеризационных процессов.
3. Радикальная полимеризация и ее механизм.
4. Эмульсионная полимеризация и ее особенности. Кинетика и механизмы эмульсионной полимеризации.
5. Сополимеризация, ее механизм и основные закономерности. Уравнение состава сополимера. Константы сополимеризации и их физический смысл. Связь строения мономеров с их реакционной способностью. Влияние среды, давления и температуры. Схема Q-e Алфрея и Прайса. Статистические, привитые и блок-сополимеры.
6. Ионная, катионная и анионная, полимеризация. Реакционная способность мономеров в ионных реакциях. Катализаторы и сокатализаторы. Механизмы процесса. Образование активного центра, рост и обрыв цепи. Скорости элементарных реакций. Скорость процессов катионной и анионной полимеризации, влияние среды и температуры на кинетику и полидисперсность образующихся полимеров. Примеры образования "живых" полимерных цепей.
7. Ионно-координационная полимеризация и ее особенности. Катализаторы Циглера-Натта. Ионно-координационная полимеризация на литиевых катализаторах.
8. Металлоценовый катализ, механизм и кинетика реакций. Стереорегулярные полимеры и условия их получения. Механизм стереоспецифической полимеризации.
9. Полиприсоединение. Механизм образования полиуретанов, поликарбамидов и эпоксидных полимеров.

10. Поликонденсация: равновесная и неравновесная. Типы химических реакций поликонденсации. Функциональность мономеров, олигомеров и ее значение. Реакционная способность функциональных групп. Совместная поликонденсация и ее характерные особенности в случае равновесной и неравновесной поликонденсации.

11. Трехмерная поликонденсация и ее закономерности. Влияние функциональности исходных соединений. Разнозвенность полимеров, получаемых методами поликонденсации.

12. Синтез мономеров и полисопряженных полимеров на их основе, химическое строение, молекулярная и надмолекулярная структура типичных полисопряженных полимеров: полиацетилена, полидиацетиленов, полианилинов, полифениленвиниленов, политиофенов и др., понятие об их электронной структуре. Связь между методами их синтеза и строением. Химическая и электрохимическая модификация полисопряженных полимеров.

13. Основные признаки разветвленных полимеров и методы синтеза, их конфигурация (на уровнях звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Факторы, определяющие конформационные переходы. Структурная модификация и надмолекулярная структура. Сверхразветвленные полимеры и дендримеры, их синтез и особенности строения.

14. Сшитые полимеры. Типы сшитых полимеров. Формирование трехмерных структур в процессе синтеза и химических превращений в макромолекулах.

15. Сшитые жесткоцепные и эластичные полимеры. Статистические методы описания процессов образования сшитых полимеров. Параметры сеток. Основные зависимости между структурными характеристиками пространственно сшитых полимеров.

16. Образование пространственных структур в эластомерах и их динамика. Виды сшивающих агентов и особенности строения сеток. Влияние типа поперечных связей на механические свойства сшитых эластомеров.

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

18. Смеси полимеров как матрицы для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ), специфика синтеза ПКМ с их применением. Многокомпонентные смеси полимеров.

19. Природные полимеры и их разновидности, методы выделения из природного сырья и идентификации, методы модификации. Целлюлоза, хитин, хитозан и их производные. Применение природных полимеров.

20. Химическая модификация полимеров. Основные закономерности модификации полимеров. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты.

21. Реакции замещения в полимерной цепи. Влияние условий на кинетические закономерности и строение образующихся полимеров. Композиционная неоднородность.

22. Реакции структурирования полимеров и их особенности. Изменение свойств полимеров в результате структурирования. Межмолекулярные реакции и образование трехмерных сеток. Реакции присоединения, отщепления и изомеризации.

23. Классификация полимерных композиционных материалов и полимерных нанокомпозитов. Виды материалов: полимер-полимерные смеси, ПКМ, армированные непрерывными, короткими волокнами и пластинчатыми наполнителями, дисперснонаполненные ПКМ, пенополимеры, многокомпонентные ПКМ. Методы получения полимерных композиционных материалов.

24. Волокнообразующие полимеры и волокнистые полимерные композиты, методы получения и структура.

25. Тип, форма и основные свойства армирующих наполнителей: непрерывные стеклянные, углеродные, борные, органические и др. Волокна, нити, жгуты, ровинги, ленты и ткани; короткие волокна, маты из них; наполнители плоскостной структуры. Физико-химия поверхности наполнителей.

26. Типы и свойства матриц (термопластичные и термореактивные полимеры, полимер-полимерные смеси). Методы получения полимерных композиционных материалов.

27. Межфазные явления на границах раздела полимер-полимер, полимер-твердое тело. Адгезия. Влияние формы, химического и физического состояния поверхности на свойства ПКМ. Аппреты. Методы химической и физической модификации компонентов ПКМ.

28. Наноккомпозиты. Типы ингредиентов, материалы и методы, применяемые для получения наноккомпозитов. Особенности их получения и основные свойства наноккомпозитов.

29. Основы технологии полимеров и полимерных композиционных материалов. Методы получения наполнителей, их фракционирование и обработка, способы совмещения функциональных ингредиентов и полимерных матриц. Технология переработки полимеров и ПКМ в полупродукты и изделия.

30. Деструкция полимеров и композиционных материалов. Старение полимеров. Стабилизация высокомолекулярных соединений.

31. Горючесть полимеров и ПКМ. Основные процессы, протекающие при горении в конденсированной и газовой фазах. Методы снижения и повышения горючести.

32. Вторичная переработка полимеров и ПКМ, основные тенденции и современное состояние. Экологические проблемы вторичной переработки полимеров и ПКМ.

33. Кинетика механодеструкции полимеров. Предел механодеструкции и причины его существования. Понятие о стойкости полимеров и композиционных материалов к внешним воздействиям.

34. Конформационная статистика полимерных цепей. Конфигурация и конформация макромолекул. Основные модели полимерных цепей: свободносочлененная цепь, цепь с фиксированными углами.

35. Характеристики размеров и формы полимерных цепей. Внутреннее вращение и поворотная изомерия. Полимеры с хиральными центрами. Конформация макромолекул и конформационная энергия. Стереорегулярность и микроструктура цепных молекул.

36. Гибкость полимерных цепей и ее характеристики. Термодинамическая и кинетическая гибкость макромолекул. Ближние и дальние взаимодействия.

Размеры и формы реальных цепных молекул и их экспериментальное определение.
Понятие о статистическом сегменте.

37. Высокомолекулярные соединения в растворе. Характер взаимодействия в растворах полимеров. Термодинамика растворов полимеров. Теория Флори-Хаггинса. Объемные эффекты. Концентрированные растворы полимеров. Фазовые диаграммы полимер-растворитель.

38. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Диффузия макромолекул в растворе. Методы фракционирования полимеров. Растворы полиэлектролитов. Полимеры как матрицы для твердых электролитов. Иономеры.

39. Физические и фазовые состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Аморфные и кристаллические полимеры. Фазовые переходы, механизм кристаллизации и плавления кристаллов. Влияние структуры и внешних воздействий на фазовые переходы.

40. Структура и свойства полимерных стекол. Современные представления об аморфном состоянии и структуре стеклообразных полимеров. Стеклование полимеров и методы его определения. Теории стеклования. Явление вынужденной эластичности. Природа больших деформаций и деформаций в области криогенных температур.

41. Высокоэластическое состояние полимеров.

42. Вязкотекучее состояние и основы реологии полимеров. Закономерности течения расплавов полимеров, кривые течения, закон течения, механизм течения. Энергия и энтропия вязкого течения, их зависимость от параметров молекулярной структуры и от напряжения сдвига.

43. Зависимость теплоты активации от температуры. Ньютоновская вязкость, методы определения и зависимость от молекулярной структуры и молекулярной массы полимера, температуры. Уравнение Вильямса-Ландела-Ферри. Прочностные характеристики расплавов.

44. Структура и свойства кристаллических полимеров. Условия образования кристаллического состояния в полимерах. Основные типы кристаллических структур макромолекул. Упаковка цепных молекул в кристаллах. Степень кристалличности и методы ее определения.

45. Морфология кристаллических полимеров. Ламеллярные кристаллы. Сферолиты. Кристаллы с выпрямленными цепями. Полимерные монокристаллы. Дефекты полимерных кристаллов и их природа.

46. Кристаллизация и плавление полимеров, методы исследования. Кристаллизация из разбавленных растворов и расплавов. Зародышеобразование и рост. Кинетическая теория кристаллизации. Первичная и вторичная кристаллизация. Частичное плавление и рекристаллизация. Отжиг полимеров. Особенности кристаллизации полимеров в полимерных композитах.

47. Жидкокристаллическое состояние полимеров. Ближний и дальний порядок. Типы симметрии. Мезоморфные состояния. Области применения жидкокристаллических полимеров.

48. Ориентированное состояние полимеров. Особенности ориентированного состояния полимеров. Строение и свойства ориентированных полимеров. Структурные модели. Основные методы ориентации полимеров и методы оценки.

49. Моделирование молекулярной и надмолекулярной структур олигомеров, полимеров и сополимеров в растворах, расплавах и полимерных твердых тел в аморфном, полукристаллическом кристаллическом состояниях.

50. Моделирование процессов, протекающих на стадии образования макромолекул. Модельные представления о смесях полимеров и полимеров с введенными в их состав функциональными ингредиентами.

51. Релаксационные явления в полимерах.

52. Физико-механические свойства полимеров.

53. Линейные и нелинейные эффекты в полимерах и полимерных композитах. Электрические свойства полимеров-диэлектриков и полимеров-проводников. Диэлектрическая поляризация и дипольные моменты полимеров. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери, электрическая прочность полимеров и ПКМ. Электризация полимеров и электрический пробой.

54. Допирование полисопряженных полимеров: синтетические металлы и методы их получения. Электрические и оптические свойства полисопряженных полимеров.

55. Магнетосопротивление полимеров и ПКМ. ПКМ с высокими и низкими значениями комплексной диэлектрической и магнитной проницаемостей, связь между составом и структурой, методы определения.

56. Оптические свойства полимеров: коэффициент светопропускания, спектральный коэффициент пропускания, светостойкость, светорассеяние, показатель преломления и оптический коэффициент напряжения и оптическая нетермостойкость. Факторы, определяющие уровень этих показателей. Старение оптических полимеров.

57. Теплофизические свойства полимеров и ПКМ.

58. Трение и износ полимеров. Особенности трения полимеров. Природа и механизм трения. Закон трения, влияние времени контакта, скорости скольжения и температуры. Износ полимеров. Связь явлений трения и износа. Усталостный износ, абразивный износ, общие закономерности, влияние внешних факторов.

59. Проницаемость полимеров. Газопроницаемость полимеров. Диффузия в полимерах. Сорбция газов и паров. Ионный обмен. Селективная проницаемость полимерных материалов, методы определения.

60. Термодинамика совместимости полимеров. Фазовая структура и морфология. Микромеханика смесей полимеров. Деформация и разрушение твердых тел на основе полимерных смесей.

61. Межфазные явления на границах раздела полимер-полимер, полимер-твердое тело. Адгезия. Термодинамика взаимодействия компонент в полимерных смесях и ПКМ. Структура и свойства межфазных слоев.

62. Физические свойства ПКМ. Прочность, вязкость разрушения, усталостная выносливость.

63. Наноккомпозиты. Наполнители с нанометровым размерным размером частиц. Структура и свойства наноккомпозитов. Наноккомпозиты с новыми оптическими, электронными, магнитными, электрическими и др. функциями с применением углеродных нанотрубок, фуллеренов, металлов и оксидов металлов.

64. Понятие о применении полимеров и ПКМ в функциональных и интеллектуальных (smart) структурах. Полимерные материалы, применяемые для их получения: связь между их компоновкой, внешними воздействиями и откликом. Сенситивные и адаптивные структуры и полимерные материалы для них. Термо – и

фотохромные, химотронные, тензочувствительные и др. Материалы для интеллектуальных структур.

65. Особенности применения физических методов для изучения структуры и свойств олигомеров, полимеров, полимерных материалов и полимерных композитов.

66. Спектроскопия полимеров: ИК, МНПВО, КР. Специфика методов и задачи, решаемые с их применением.

67. Флуоресцентный анализ полимеров.

68. Электронный и ядерный парамагнитный резонансы. Сущность методов, аппаратура, области применения. Метод спиновой метки. ЯМР высокого и низкого разрешения.

69. Теплофизические методы. Дилатометрия. Дифференциальный термический анализ. Калориметрические методы.

70. Масс-спектрометрия. Сущность метода, аппаратура, области применения. Время-пролетная масс-спектрометрия.

71. Рентгеноструктурный анализ полимеров. Изучение размеров и ориентации упорядоченных областей кристаллических полимеров. Большие периоды в полимерах. Специфика исследования смесей полимеров и ПКМ.

72. Оптическая и электронная микроскопия.

73. Физико-механические методы. Термомеханический метод.

74. Неразрушающие методы исследования ПКМ.

75. Динамические методы. Диэлектрическая и механическая спектроскопия.

76. Электрофизические методы исследования свойств полимеров и ПКМ.

77. Туннельная микроскопия.

78. Полярография и другие электрохимические методы.

79. Транспортные методы для исследования полимеров. Обратная и гель-проникающая хроматография.

80. Особенности методов исследования нанокompозитов и их ингредиентов.