

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХФ РАН,
академик

А.А.Берлин
16 февраля 2015 г.



ПРОГРАММА
ПО КУРСУ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ В АСПИРАНТУРУ ИХФ РАН

МОСКВА - 2015

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: химия полимеров и полимерных композиционных материалов, физика полимеров и полимерных композиционных материалов и методы исследования полимеров и полимерных композиционных материалов.

Программу составил доктор хим. наук, проф. Э.В. Прут

I. Химия полимеров и полимерных композиционных материалов

1. Высокомолекулярные соединения как наука, объектами исследований которой являются макромолекулы синтетического и природного происхождения, состоящие из многократно повторяющихся структурных единиц, соединенных химическими связями и содержащие в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы.

Классификация и номенклатура мономеров, олигомеров и полимеров. Особенности их химического строения. Синтетические органические, элементоорганические, неорганические и природные полимеры.

Полидисперсность, молекулярная масса, степень полимеризации, молекулярно-массовое и молекулярно-численное распределение олигомеров и полимеров. Стереохимия полимеров.

2. Реакции получения олигомеров и высокомолекулярных соединений.

2.1. 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.

2.2. Радикальная полимеризация и ее механизм. Методы инициирования. Кинетика радикальной полимеризации и уравнение скорости полимеризации. Влияние различных факторов на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера.

Ингибиторы и регуляторы радикальной полимеризации. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. Гель-эффект. Способы проведения радикальной полимеризации: в массе, растворе, твердой фазе, в суспензиях.

2.3. Эмульсионная полимеризация и ее особенности. Кинетика и механизмы эмульсионной полимеризации.

2.4. 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. Статистические, привитые и блок-сополимеры.

2.5. 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. Примеры образования "живых" полимерных цепей. Сополимеризация, катионная и анионная.

2.6. Ионно-координационная полимеризация и ее особенности. Катализаторы Циглера-Натта.

Металлоценовый катализ, механизм и кинетика реакций.

Стереорегулярные полимеры и условия их получения. Механизм стереоспецифической полимеризации.

2.7. Полиприсоединение. Механизм образования полиуретанов, поликарбамидов и эпоксидных полимеров.

2.8. Поликонденсация: равновесная и неравновесная. Типы химических реакций поликонденсации. Функциональность мономеров, олигомеров и ее значение.

Равновесная поликонденсация и ее механизм. Кинетика равновесной поликонденсации. Зависимость молекулярной массы полимера от соотношения исходных мономеров.

Неравновесная поликонденсация. Типы неравновесных реакций. Способы проведения неравновесной поликонденсации. Закономерности неравновесной поликонденсации. Межфазная поликонденсация. Механизм реакции и ее основные закономерности.

Совместная поликонденсация и ее характерные особенности в случае равновесной и неравновесной поликонденсации.

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

3. 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.

4. 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.

5. Сшитые полимеры. Типы сшитых полимеров. Формирование трехмерных структур в процессе синтеза и химических превращений в макромолекулах. Сшитые жесткоцепные и эластичные полимеры. Виды сшивающих агентов и особенности строения сеток. Влияние типа поперечных связей на механические свойства сшитых эластомеров.

6. Смеси полимеров. Механизм смешения и типы фазовых структур в смесях полимеров. Смеси полимеров как матрицы для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ), специфика синтеза ПКМ с их применением. Многокомпонентные смеси полимеров.

7. Природные полимеры и их разновидности, методы выделения из природного сырья и идентификации, методы модификации. Целлюлоза, хитин, хитозан и их производные.

8. Химическая модификация полимеров. Основные закономерности модификации полимеров. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Влияние условий на кинетические закономерности и строение образующихся полимеров. Композиционная неоднородность. Реакции структурирования полимеров и их особенности. Изменение свойств полимеров в результате структурирования. Межмолекулярные реакции и образование трехмерных сеток.

9. 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.

Волокнообразующие полимеры и волоконные полимерные композиты, методы получения и структура.

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.

Типы и свойства матриц (термопластичные и термореактивные полимеры, полимер-полимерные смеси).

Методы получения полимерных композиционных материалов.

10. 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.

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

12. Основы технология полимеров и полимерных композиционных материалов. Методы получения наполнителей, их фракционирование и обработка, способы совмещения функциональных ингредиентов и полимерных матриц. Традиционные и новые области применения олигомеров, полимеров, ПКМ и наноккомпозитов при решении научных и технических задач.

13. Деструкция полимеров и композиционных материалов. Основные виды деструкции: химическая, термическая, термоокислительная, фото- и механическая. Старение полимеров. Стабилизация высокомолекулярных соединений. Кинетика механодеструкции полимеров. Предел механодеструкции и причины его существования.

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

15. Вторичная переработка полимеров и ПКМ, основные тенденции и современное состояние.

Основная литература

1. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1976.

2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1981.

3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1978.

4. Виноградова С.В., Васнев В.А., Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука. 2000.

5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000.

6. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989.
7. Федтке М. Химические реакции полимеров, М.: Химия. 1989.
8. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия. 1986.
9. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
10. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир. 2000.
11. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа. 1988.
12. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л. Химия. 1985.
13. Практикум по химии и физике полимеров. Под ред. Куренкова В.Ф. М. Химия. 1995.
14. Марк. Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технологии. Долгопрудный: Интеллект. 2011.
15. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. М.: Наука. 2008.
16. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.:Химия. 2000.
17. Фракционирование полимеров. Под ред. М. Кантова. М.: Мир. 1971.

Дополнительная литература

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия.1978.
2. Промышленные полимерные композиционные материалы, под ред. Ричардсона М. М.: Химия. 1980.
3. Справочник по композиционным материалам, под ред. Любина Дж., М.: Машиностроение. 1 –2 кн. 1988.
4. Вольфсон С.А., Берлин А.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. 1990.

10. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992.
11. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989.
12. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир. 1987.
13. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир. 1981.
14. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энциклопедия. 1 –3 тт. 1972-1978.
15. Бартенев Г.Н., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия. 1992.
16. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука. 1966.

II. Физика полимеров и полимерных композиционных материалов

16. Конформационная статистика полимерных цепей.
Конфигурация и конформация макромолекул. Основные модели полимерных цепей: свободносочлененная цепь, цепь с фиксированными углами. Характеристики размеров и формы полимерных цепей. Внутреннее вращение и поворотная изомерия. Конформация макромолекул и конформационная энергия. Стереорегулярность и микроструктура цепных молекул. 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.
17. Высокомолекулярные соединения в растворе.
Характер взаимодействия в растворах полимеров. Термодинамика растворов полимеров. Теория Флори-Хаггинса. θ -температура. Объемные эффекты. Концентрированные растворы полимеров. Фазовые диаграммы полимер-растворитель. Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Диффузия макромолекул в растворе. Методы фракционирования полимеров. Растворы полиэлектролитов. Иономеры.
18. Физические и фазовые состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Аморфные и кристаллические полимеры. Фазовые переходы, механизм кристаллизации и плавления кристаллов.
19. Структура и свойства полимерных стекол.

Современные представления об аморфном состоянии и структуре стеклообразных полимеров. Стеклование полимеров и методы его определения. Явление вынужденной эластичности.

20. Высокоэластическое состояние.

Основные свойства высокоэластического состояния полимеров. Статистическая теория деформации макромолекул. Сеточная теория высокоэластичности. Основное уравнение кинетической теории высокоэластичности. Термодинамика деформации эластомеров. Термоупругая инверсия. Тепловые эффекты при деформации. Кристаллизация эластомеров при деформации.

21. 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. Ньютоновская вязкость, методы определения и зависимость от молекулярной структуры и молекулярной массы полимера, температуры. Уравнение Вильямса-Ландела-Ферри.

22. Структура и свойства кристаллических полимеров.

Условия образования кристаллического состояния в полимерах. Основные типы кристаллических структур макромолекул. Упаковка цепных молекул в кристаллах. Морфология кристаллических полимеров. Ламеллярные кристаллы. Сферолиты. Кристаллы с выпрямленными цепями. Степень кристалличности и методы ее определения. Кристаллизация и плавление полимеров, методы исследования. Кинетическая теория кристаллизации. Отжиг полимеров.

23. Жидкокристаллическое состояние полимеров.

Ближний и дальний порядок. Типы симметрии. Мезоморфные состояния.

24. Ориентированное состояние полимеров.

Особенности ориентированного состояния полимеров. Строение и свойства ориентированных полимеров. Основные методы ориентации полимеров и методы оценки.

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

26. Релаксационные явления в полимерах

Релаксационный характер процессов деформации. Гистерезисные процессы. Ползучесть и релаксация напряжения. Принцип суперпозиции. Спектр времен релаксации и запаздывания. Динамические свойства полимеров: комплексный модуль и комплексная податливость. Соотношение между комплексным и релаксационным модулями. Линейная вязкоупругость. Принцип температурно-временной эквивалентности.

27. Физико-механические свойства полимеров. Деформационные свойства. Напряжение, деформация и упругость. Обобщенная форма закона Гука. Идеальное пластическое тело, процесс развития пластических деформаций. Влияние гидростатического давления, температуры и скорости деформации на предел текучести.

Межатомное взаимодействие в полимерах. Динамика и энергетика растяжения отдельной межатомной связи и цепной макромолекулы. Понятие о теоретической прочности полимеров. Основные теории прочности: Орована, Гриффитса, термофлуктуационная, релаксационная.

Долговечность. Кинетическая теория разрушения. Особенности разрушения твердых полимеров и эластомеров. Механизм пластического и хрупкого разрушения. Распространение трещин.

28. Электрические, оптические и магнитные свойства полимеров и ПКМ.

Линейные и нелинейные эффекты в полимерах и полимерных композитах.

28.1. 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.

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

Перспективы использования полисопряженных полимеров для создания полимерной электроники, включающей высокопроводящие, полевые, электролюминесцентные, нелинейно-оптические элементы и устройства

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

29. 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.

30. Теплофизические свойства полимеров и ПКМ.

Плотность полимеров. Особенности теплового расширения полимеров. Теплоемкость. Теплопроводность и температуропроводность полимеров и ПКМ. Модели транспортных процессов. Влияние основных параметров полимеров и других ингредиентов ПКМ на их теплофизические свойства.

31. 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.

32. Проницаемость полимеров.

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

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

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

35. Физические свойства ПКМ. Прочность, вязкость разрушения, усталостная выносливость. Упругие и вязкоупругие свойства ПКМ. Модели, описывающие зависимость модуля упругости ПКМ от характеристик компонентов.

Тепловое расширение, тепло- и электропроводность ПКМ. Особенности зависимостей физических свойств ПКМ от типа наполнителя и распределения наполнителей в композиционном материале.

36. 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.

37. 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. Термо – и фотохромные, химотронные, тензочувствительные и др. материалы для интеллектуальных структур.

Основная литература

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1978.
2. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа. 1979.
3. Бартенев Г.М. Прочность и разрушение полимеров. М.: Химия. 1984.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир. 1978.
5. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия. 1974.
6. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия. 1983.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия. 1977.
8. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия. 1978.
9. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия. 1980.
10. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992.
11. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир. 1987.
12. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир. 2009.
13. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект. 2010.
14. Вундерлих Б. Физика макромолекул в 3т. М.: Мир. 1т – 1976; 2т – 1979; 3т – 1984.
15. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит. 2005.
16. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия. 1982.

17. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики. Долгопрудный: Интеллект. 2010.

Дополнительная литература

1. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир. 1981.
3. Вольфсон С.А., Берлин А.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. 1990.
4. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энциклопедия. 1 –3 тт. 1972-1978.
5. Бартенев Г.Н., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия. 1992.
6. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия. 1986.
7. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров. М.: Химия. 1977.

III. Методы исследования полимеров и полимерных композиционных материалов.

38. Особенности применения физических методов для изучения структуры и свойств олигомеров, полимеров, полимерных материалов и полимерных композитов. Методы обработки экспериментальных данных: и определение достоверности полученных результатов: доверительный интервал, относительная и абсолютная погрешности измерений.

38.1. Экспериментальные методы исследования структуры макромолекул в растворе (вискозиметрия, светорассеяние, седиментация, двойное лучепреломление).

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

40. Флуоресцентный анализ полимеров.

41. Электронный и ядерный парамагнитный резонансы. Сущность методов, аппаратура, области применения. Метод спиновой метки. ЯМР высокого и низкого разрешения.
42. Теплофизические методы. Дилатометрия. Дифференциальный термический анализ. Калориметрические методы.
43. Масс-спектрометрия. Сущность метода, аппаратура, области применения. Время-пролетная масс-спектрометрия.
44. Рентгеноструктурный анализ полимеров. Изучение размеров и ориентации упорядоченных областей кристаллических полимеров. Большие периоды в полимерах. Специфика исследования смесей полимеров и ПКМ.
45. Оптическая и электронная микроскопия.
46. Физико-механические методы. Термомеханический метод.
47. Неразрушающие методы исследования ПКМ.
48. Динамические методы. Диэлектрическая и механическая спектроскопия.
49. Электрофизические методы исследования свойств полимеров и ПКМ.
50. Туннельная микроскопия.
51. Полярография и другие электрохимические методы.
52. Транспортные методы для исследования полимеров. Обращенная и гель-проникающая хроматография.
53. Особенности методов исследования нанокompозитов и их ингредиентов.

Основная литература

1. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа. 1979.
2. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия. 1983.
3. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия. 1977.

4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия.1978.
5. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир. 1-2 тт. 1981.

Дополнительная литература

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1978.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992.
7. Аналитическая химия полимеров. М. 1-3 кн. 1963-1966
- 8.Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энциклопедия. 1 –3 тт. 1972-1978