

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Вятский государственный университет»
(ВятГУ)

УТВЕРЖДАЮ

Председатель приемной комиссии,
Ректор ВятГУ


В.Н. Пугач



Протокол заседания
Приемной комиссии
от 29.10.2021 № 25

ПРОГРАММА
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
по образовательной программе магистратуры
18.04.01 «Химическая технология. Технология и переработка полимеров и композитов»

1. Пояснительная записка

Программа вступительного испытания включает перечень вопросов, типовых задач и список литературы для подготовки к поступлению в магистратуру по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология. В программе приведены основные требования к знаниям, умениям и навыкам, предъявляемые к абитуриентам, поступающим в магистратуру по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология.

Цель вступительного испытания: оценить уровень знаний абитуриентов по предмету «Химия и физика полимеров» и принять для обучения в магистратуре по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология абитуриентов, показавших высокий уровень подготовки по предмету.

Задачи вступительного испытания:

1. Оценка уровня знаний абитуриентов по предмету «Химия и физика полимеров».
2. Отбор для обучения в магистратуре абитуриентов, отличающихся высоким уровнем знаний по предмету.

Требования к абитуриенту:

Должен знать:

1. Физические и фазовые состояния полимеров,
2. Релаксационные свойства полимеров и композиций на их основе,
3. Параметры молекулярной и надмолекулярной структуры,
4. Механизмы реакций полимеризации,
5. Химическое строение полимеров.

Должен уметь:

1. Оценивать гибкость цепей полимеров на основе их химического строения,
2. Обосновывать комплекс свойств полимеров в зависимости от способа их получения,
3. Прогнозировать свойства полимеров.

Должен владеть:

1. Количественными оценками термодинамической гибкости полимеров,
2. Техническими приёмами синтеза полимеров,
3. Закономерностями изменения механических свойств полимеров.

2. Содержание программы вступительного испытания

Раздел 1. Введение

Содержание и задачи курса. Полимеры в производстве различных материалов и изделий. Значение работ русских, советских и зарубежных ученых в развитии химии и физики полимеров. Состояние отраслей промышленности по переработке полимеров.

Раздел 2. Определение понятий высокомолекулярных соединений

Принципиальные особенности строения и физико-механических свойств высокомолекулярных соединений, их основные отличия от низкомолекулярных веществ.

Классификация ВМС. Основные параметры молекулярной структуры и её влияние на свойства полимеров. Особенности химической структуры. Понятие о полимерной цепи. Мономерное звено. Степень полимеризации. Состав макромолекулы. Гомополимеры. Сополимеры: статистические, альтернатные, блок-сополимеры, привитые сополимеры. Карбоцепные, гетероцепные, элементоорганические полимеры. Строение макромолекулы. Регулярные и нерегулярные полимеры. Изомерия полимерных цепей. Понятие о конфигурации и конформации. Линейные, разветвленные, сетчатые (трехмерные, плоскостные, паркетные и лестничные) полимеры. Молекулярная масса полимеров. Понятие о молекулярной массе полимеров. Полимергомологи. Олигомеры, плейномеры, собственные полимеры. Полидисперсность. Индекс полидисперсности. Молекулярно-массовое распределение. Влияние строения макромолекул на свойства полимеров: химическое строение, обуславливающее склонность эластомеров к химическим реакциям, размеры молекул и ММР, микроструктура и химическое строение молекул полимера, определяющих молекулярное взаимодействие.

Раздел 3. Методы получения полимеров

Классификация методов получения полимеров. Определение понятий полимеризации и поликонденсации, цепных и ступенчатых реакций синтеза макромолекул. Радикальная полимеризация. Общие принципы синтеза полимеров. Требования к мономерам. Способы инициирования радикальной полимеризации: термические, фотохимические, радиационные, химические. Химические инициаторы. Окислительно-восстановительное инициирование. Развитие цепи. Обрыв цепи: реакции рекомбинации, диспропорционирования, передача цепи. Регуляторы молекулярной массы. Разветвление полимерной цепи. Ингибиторы радикальной полимеризации. Влияние различных факторов на процесс радикальной полимеризации, строение и свойства получаемых полимеров. Ионная полимеризация. Основные отличия от радикальной полимеризации. Закономерности ионной полимеризации. Катионная и анионная полимеризация. Инициирование реакций. Развитие цепи. Обрыв реакционной цепи. Возможность получения сверхвысокомолекулярных, монодисперсных полимеров и блоксополимеров в процессах анионной полимеризации. Ионно-координационная полимеризация. Катализаторы стереоспецифического действия: катализаторы Циглера-Натта, оксидно-хромовые катализаторы, П-аллильные комплексы переходных металлов и др. Влияние состава катализатора на строение полимеров. Механизм ионно-координационной полимеризации. Совместная полимеризация (сополимеризация). Особенности процесса совместной полимеризации. Получение статистических, альтернативных, блоксополимеров и привитых сополимеров. Термоэластопласты. Технические приёмы полимеризации. Блочная полимеризация, полимеризация в растворе, эмульсионная и суспензионная полимеризация. Вопросы охраны окружающей среды в технологии полимеров. Создание малоотходных, безотходных технологий. Поликонденсация. Особенности процесса, требования к мономерам. Равновесная и неравновесная поликонденсации. Закономерности сополиконденсации. Технические приёмы проведения поликонденсации. Решение экологических проблем при синтезе полимеров по методу поликонденсации. Ступенчатая полимеризация

Раздел 4. Гибкость цепей полимеров

Гибкость цепи полимера. Внутреннее вращение в макромолекулах. Поворотной-изомерная модель макромолекулы, заторможенность вращения. Понятие о конформации

макромолекул, типы конформаций цепей и конформационные переходы. Потенциальный барьер вращения. Межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие: ионное, ориентационное, деформационное и дисперсионное взаимодействие. Водородные связи. Молекулярный статистический клубок. Понятие о сегменте полимерной цепи и сегментальном движении. Термодинамическая и кинетическая гибкость. Факторы определяющие гибкость цепи полимера: потенциальный барьер вращения, молекулярная масса полимера, частота пространственной сетки, размер заместителей, температура.

Раздел 5. Фазовые переходы в полимерах

Переходы полимеров из одного физического состояния в другое. Агрегатные состояния веществ: газообразное, жидкое, твердое. Фазовые состояния веществ: газообразное, жидкое, кристаллическое. Понятие о кристаллическом, стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем состоянии полимеров. Фазовые переходы. Практическое значение учения о фазовых и физических состояниях полимеров. Понятие об упругой, высокоэластичной и вязко-текучей деформации.

Раздел 6. Механические свойства полимеров

Крайние случаи механического поведения тел: упругие среды, ньютоновские жидкости, вязко-упругие материалы. Температурная зависимость вязкоупругих свойств полимеров как основа оценки их физического состояния. Термомеханический метод исследования полимеров. Термомеханическая кривая. Влияние химического состава и молекулярной массы полимера на температуры переходов. Высокоэластическое состояние полимеров. Условия, необходимые для проявления высокоэластичности. Эластичность идеального каучука. Зависимость относительной деформации от напряжения. Сущность высокой эластичности с молекулярной точки зрения. Термодинамика эластической деформации, кинетический характер эластической деформации. Эластичность реального каучука. Релаксационный характер эластичности. Релаксация деформации. Модель Кельвина. Ползучесть полимерных материалов и упругое восстановление. Зависимость времени релаксации от температуры и времени воздействия силы .. Принцип температурно-временной суперпозиции. Зависимость времени релаксации от структуры полимера. Спектр времен релаксации. Явление гистерезиса. Тепловой эффект деформации. Циклическое нагружение полимеров. Теплообразование при многократных деформациях и зависимость теплообразования от строения каучуков. Практическое значение релаксационных процессов. Особенности полимерных стекол. Структурное или истинное стеклование полимеров. Механическое стеклование. Зависимость температуры стеклования от строения полимера. Вынужденная высокоэластическая деформация. Температура хрупкости. Зависимость температуры хрупкости от скорости деформации. Механические свойства стеклообразных полимеров. Вязкотекучее состояние полимеров. Значение вязкотекучего состояния полимеров при их переработке. Кривые течения расплавов полимеров. Необратимый характер истинного течения. Температура текучести. Основные закономерности течения полимеров. Химическое течение полимеров. Механическое стеклование полимеров. Предельная вязкость и особенности растяжения текучих полимерных систем как основа получения полимерных пленок и волокон. Зависимость температуры текучести от величины напряжения и длительности его действия. Кристаллическое состояние полимеров. Условия кристаллизации полимеров. Влияние строения полимера на способность к кристаллизации при деформации полимера.

Кристаллизация при охлаждении. Скорость образования и устойчивость кристаллической фазы. Механизм кристаллизации. Кривые «напряжение-деформация» для кристаллических и кристаллизующихся полимеров. Вязкотекучее состояние полимеров. Надмолекулярная структура полимеров. Надмолекулярные структуры аморфных полимеров. Надмолекулярные структуры кристаллических полимеров. Влияние надмолекулярных структур на физико-механические свойства полимеров. Прочность и разрушение твердых полимеров. Ориентация полимеров, ориентированное состояние и особенности строения ориентированных полимеров. Переход от изотропной к анизотропной структуре. Понятие о теоретической, предельно достижимой и реальной прочности. Причины существования дефицита прочности полимеров и пути его устранения. Долговечность полимеров. Износ, трение полимеров. Методы исследования механических свойств полимеров.

Раздел 7. Растворы полимеров

Признаки истинного раствора и коллоидной системы. Кинетика набухания и растворения полимеров. Степень набухания. Факторы определяющие растворение и набухание полимеров. Термодинамика растворения и набухания полимеров. Давление набухания. Вязкость разбавленных растворов полимеров. Механизм течения. Связь между вязкостью разбавленных растворов полимеров и их молекулярной массой. Влияние природы растворителя. Структурная вязкость. Осмотическое давление растворов полимеров. Оптические свойства растворов полимеров, зависимость светорассеяния растворов полимеров от их молекулярной массы. Методы определения молекулярной массы полимеров. Концентрированные растворы полимеров. Высокоэластичность растворов полимеров. Кривая течения растворов полимеров. Явление аномалии вязкости. Пластификация. Механизм пластификации. Теория пластификации. Совместимость пластификаторов с полимерами. Влияние пластификаторов на свойства полимеров.

Раздел 8. Химические свойства полимеров

Значение химических превращений. Технические задачи, решаемые путем химических превращений полимеров. Типы и особенности химических реакций полимеров. Влияние молекулярного строения полимеров на их химическую активность. Классификация химических реакций макромолекул. Реакции изомеризации и циклизации эластомеров. Реакции модификации: реакции с галогенами и галогеноводородами, гидрирование эластомеров, взаимодействие с малеиновым ангидридом, взаимодействие с серосодержащими соединениями. Макромолекулярные реакции: нагревание и термическое разложение эластомеров. Действие механических напряжений и механохимические реакции в эластомерах. Действие световой энергии. Действие ионизирующих излучений. Реакции окисления эластомеров. Кинетика и механизм окисления молекулярным кислородом. Факторы, влияющие на процесс окисления: структура эластомера, температура, концентрация кислорода и давление, pH среды, наличие примесей. Катализаторы и ингибиторы окисления, механизм их действия. Основные принципы стабилизации полимеров от кислородного и озонного старения. Структурные изменения эластомеров при окислении. Влияние условий окисления на направление структурных превращений. Использование реакций деструкции полимеров при решении экологических проблем. Вулканизация эластомеров. Общие закономерности

вулканизации. Назначение вулканизации и основные агенты вулканизации. Изменение свойств эластомеров при вулканизации. Кинетика вулканизации и закономерности формирования вулканизационной структуры. Реакции между каучуком и серой в процессе вулканизации (без ускорителей). Особенности вулканизации различных каучуков. Причины реверсии свойств при вулканизации. Тепловые эффекты при вулканизации. Влияние температуры на процесс вулканизации.

Раздел 9. Материаловедение полимеров

Эластомеры, их общая характеристика. Натуральный каучук. Происхождение НК. Строение и состав НК. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение НК. Свойства НК. Синтетические каучуки. Их состав и строение, способы получения, влияние условий синтеза на структуру каучука, свойства, использование в промышленности. Полиизопреновые, полибутадиеновые каучуки, бутадиенстирольные, бутадиеннитрильные, бутилкаучук, полихлоропреновые и другие. Пластические массы. Понятие о термопластах и реактопластах. Полимеризационные пластики. Получение. Структура. Свойства. Полиэтилен высокого и низкого давления. Полипропилен. Полиизобутилен. Поливинилхлорид. Поливинилиденхлорид. Фторсодержащие полимеры. Полистирол. Поликонденсационные пластики. Термо- и реактопласты. Фенолформальдегидные смолы. Поликонденсация в кислой и щелочной среде. Свойства, структура и применение фенол формальдегидных смол. Поликарбонаты, эпоксидные и другие смолы. Типы наполненных пластмасс. Особенности переработки пластических масс. Волокнообразующие полимеры. Требования, предъявляемые к волокнообразующим полимерам. Способы получения, строения и свойства волокон. Целлюлозные волокна. Полиамидные, полиэфирные и другие волокна. Их использование в резиновой промышленности.

3. Методические указания по подготовке к вступительному испытанию

Вступительное испытание проводится в письменной форме (тестирование). Каждый тест содержит 20 вопросов, относящихся к разным разделам программы вступительного испытания.

При подготовке к вступительному испытанию особое внимание следует уделить чтению рекомендованной литературы, в ходе которого следует обобщить и систематизировать имеющиеся знания.

Вступительный экзамен для магистратуры включает ключевые и практически значимые вопросы по дисциплинам общепрофессиональной и специальной подготовки.

4. Перечень основной и дополнительной литературы

4.1. Основная литература

1. Кулезнёв В.Н. Химия и физика полимеров. –М, 2007. – 367с.
2. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. –М, 2008. – 367с.

4.2. Дополнительная литература

1. Стрелихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976. -437с.
2. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979. -352с.

5. Примерный перечень вопросов и заданий вступительного испытания

1. Классификация полимеров по источнику происхождения; по химической природе; по строению макромолекул; по способности к деформации.
2. Основные отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных.
3. Основные параметры молекулярной структуры: химическое строение макромолекул, микроструктура макромолекул, молекулярная масса и полидисперсность полимеров.
4. Надмолекулярные структуры аморфных и кристаллических полимеров.
5. Влияние структуры полимеров на их эксплуатационные и технологические свойства.
6. Пластические массы. Классификация по основному эксплуатационному признаку. Термопласты и реактопласты; отдельные представители.
7. Фенолформальдегидные смолы. Способы получения, применение.
8. Аминосмолы. Способы получения, применение.
9. Эластомеры. Классификация по функциональному назначению. Отдельные представители.
10. Волокна. Классификация, особенности строения. Отдельные представители.
11. Классификация способов получения синтетических полимеров. Особенности цепной и ступенчатой полимеризации.
12. Способы инициирования свободно-радикальной и ионной полимеризации.
13. Свободно-радикальный механизм полимеризации. Влияние условий полимеризации на скорость процесса и структуру образующихся полимеров.
14. Свободно-радикальная полимеризация. Реакции образования разветвленных макромолекул.
15. Кинетика свободно-радикальной полимеризации. Способы регулирования скорости полимеризации.
16. Катионная полимеризация. Отличия ионной полимеризации от свободно-радикальной.
17. Анионная полимеризация. Получение натрийбутадиенового каучука и синтетического аналога натурального каучука.
18. Ионно-координационная полимеризация. Катализаторы. Механизм.
19. Цепная сополимеризация, константы сополимеризации. Получение статистических, альтернатных, блок- и привитых сополимеров. Свойства сополимеров.
20. Поликонденсация. Образование полимеров линейного и сетчатого строения. Основные стадии механизма поликонденсации.
21. Полиприсоединение. Основные особенности реакций ступенчатого синтеза полимеров.
22. Технические приемы синтеза полимеров.
23. Гибкость цепи полимера. Факторы, влияющие на гибкость полимерной цепи.
24. Термодинамическая гибкость полимеров. Поворотн-изомерный и персистентный механизмы гибкости.
25. Агрегатные и фазовые состояния полимеров.
26. Физические состояния полимеров. Термомеханический метод исследования полимеров.
27. Понятие об упругой, высокоэластической и вязкотекучей деформации полимеров.
28. Стеклообразное состояние полимеров. Структурное и механическое стеклование. Факторы, влияющие на температуру стеклования.
29. Механические свойства стекол. Вынужденно-эластическая деформация.

30. Высокоэластическое состояние полимеров. Термодинамика высокоэластической деформации идеального каучука. Высокоэластическая деформация реальных каучуков.
31. Релаксационные процессы в полимерах. Способы изучения релаксационных свойств.
32. Вязкотекучее состояние полимеров. Особенности текучего состояния полимеров. Механизм течения.
33. Реологические кривые ньютоновских и не ньютоновских жидкостей.
34. Кристаллические полимеры. Механизм и кинетика кристаллизации.
35. Механические свойства кристаллических полимеров.
36. Мезоморфное состояние полимеров. Жидкие кристаллы.
37. Истинные и коллоидные растворы полимеров. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров.
38. Термодинамика растворов полимеров. Давление пара над растворами полимеров, осмотическое давление растворов полимеров.
39. Количественные характеристики термодинамического сродства полимера и растворителя: параметр растворимости полимера и растворителя, параметр взаимодействия Флори-Хаггинса, второй вириальный коэффициент в уравнении Ван- дер-Ваальса.
40. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров.
41. Пластификация. Механизм пластификации. Требования к пластификаторам.
42. Особенности химических реакций полимеров. Основные типы химических реакций, протекающих в полимерах.
43. Деструкция полимеров. Особенности термо-, фото- и радиолиза.
44. Механодеструкция полимеров.
45. Сшивание полимеров. Типы поперечных связей.
46. Полимераналогичные реакции в полимерах. Особенности химических реакций в полимерах: эффект “соседа”, конфигурационный, конформационный и надмолекулярный эффекты.
47. Реакции модификации полимеров: галогенирование, гидрирование, гидрогалогенирование.
48. Реакции взаимодействия полимеров с надкислотами, малеиновым ангидридом, соединениями, содержащими сульфгидрильную группу.
49. Реакции внутримолекулярных перегруппировок в полимерах.
50. Окисление полимеров. Кинетика и механизм окисления.
51. Окисление полимеров. Факторы, влияющие на процесс окисления полимеров. Вещества, ускоряющие и замедляющие процесс окисления. Механизм их действия.

6. Порядок проведения вступительного испытания

Вступительное испытание проводится в следующих формах:

- в форме письменного бланкового тестирования;
- в форме тестирования с применением дистанционных технологий при обязательной идентификации личности поступающего.

Шкала оценивания – 100-балльная.

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания – 40.

Время работы с тестом – 45 минут.