

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
(ИМХ РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Директор
Чл.-корр. РАН



И.Л. Федюшкин

«04» *сентября* 2015 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

«МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ»

Б1.В.ОД.3 «Вариативная часть»; раздел «Обязательные дисциплины» основной профессиональной образовательной программы высшего образования - программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки кадров высшей квалификации **04.06.01 Химические науки**

Направленность (профиль) **02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»**

Форма обучения *очная*

Нижний Новгород

2015

Рабочая программа составлена на основании федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации), утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 30.07.2014 г. № 869.

Разработчики:

Заведующий лабораторией СРП., д.х.н. С.А. Чесноков

Программа принята на заседании ученого совета ИМХ РАН

Протокол № 10 от « 24 » июня 2015 г.

Ученый секретарь, к.х.н.



К.Г. Шальнова

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины:

Сформировать углубленное представление о механизмах и путях регулирования полимеризационных и поликонденсационных процессов.

Задачи дисциплины:

- Изучение методов и современных подходов к синтезу полимерных материалов с заданным комплексом свойств и характеристик;
- Знакомство с современными тенденциями в области синтетической химии полимеров;
- Овладение навыками синтеза высокомолекулярных соединений с заданным набором свойств.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Настоящая дисциплина представляет собой обязательную дисциплину в разделе Вариативная часть основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки *04.06.01 «Химические науки»* по специальности *02.00.06 Высокомолекулярные соединения*.

Для успешного усвоения дисциплины аспирант должен знать основные теоретические положения следующих дисциплин:

- «Высокомолекулярные соединения» (особенности полимерного состояния вещества, молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтез полимеров методами радикальной и ионной полимеризации);
- «Физическая химия» (основы термодинамики, кинетики, владение основными законами физической химии);
- «Физические методы исследования» (ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия);
- «Органическая химия» (теоретические представления органической химии, знания о составе, строении и свойствах основных классов органических соединений, владение основами органического синтеза);

3. Требования к результатам освоения дисциплины

В рамках данной дисциплины углубляются и развиваются следующие компетенции:

УК-1 - способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях;

ОПК-1 - способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий;

ПК-1 углубленное знание современных методов химии высокомолекулярных соединений и умение применять их на практике;

ПК-2 способность ставить и решать инновационные задачи в области методологических основ химии высокомолекулярных соединений, связанные с получением мономеров и полимеров, практическим применением, определением их строения и реакционной способности, умение работать с аппаратурой и приборами, предназначенными для исследований высокомолекулярных соединений;

ПК-3 умение проводить анализ, самостоятельно ставить задачу исследования наиболее актуальных проблем, имеющих значение для химической отрасли, грамотно планировать эксперимент и осуществлять его на практике, владение базовыми представлениями о теоретических основах органической химии, механизмах органических реакций, стереохимии, химии элементоорганических соединений и органической химии;

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины, включают в себя следующие навыки:

Знать: основные способы получения полимеров (полимеризационные и поликонденсационные процессы, инициаторы и катализаторы процессов синтеза); особенности и закономерности процессов полимеризации и поликонденсации; - особенности и закономерности современных методов получения полимеров (контролируемая радикальная полимеризации, метатезисная полимеризация).

Уметь: применять фундаментальные теоретические знания для получения полимеров с заданным комплексом свойств и характеристик;

Владеть: навыками подбора условий синтеза и каталитических систем для проведения направленного синтеза макромолекул.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных единиц (144 часа). Дисциплина изучается в 3 и 4 семестре (2 год обучения). Дисциплина состоит из 7 разделов.

4.1. Структура дисциплины

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)				Вид итогового контроля
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных	Сам. работа	

				Лекц.	Лаб/ сем.	Прак.	КСР.		
1	Методы синтеза полимеров	144	72	70	-	-	2	72	Зачет

4.2. Содержание дисциплины

4.2.1. Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел Дисциплины	Виды учебной работы и трудоемкость (в часах)				Самостоят. работа
		Лек.	Лаб./ сем.	Пр.	КСР	
1.	Общие сведения о высокомолекулярных соединениях и методах их получения	10	-	-	-	10
2.	Радикальная полимеризация	10	-	-	-	12
3.	Радикальная сополимеризация	10	-	-	-	10
4.	Псевдоживая/контролируемая радикальная гомо- и сополимеризация	10	-	-	-	10
5.	Ионная и ионно-координационная полимеризация.	12	-	-	-	10
6.	Метатезисная полимеризация	9	-	-	1	10
7.	Ступенчатая полимеризация (поликонденсация)	9	-	-	1	10

4.2.2. Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий (лекции, семинары и т.д.)
1	Общие сведения о высокомолекулярных соединениях и методах их получения	Основные понятия и определения: полимер, олигомер, макромолекула, мономерное звено, степень полимеризации. Различия в свойствах высоко- и низкомолекулярных веществ. Классификация полимеров. Средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение. Типы конфигурационной изомерии (химическая изомерия звеньев, <i>цис-транс</i> -изомерия, стереоизомерия). Реакции получения олигомеров и	Лекции, самостоятельная работа

		<p>высокомолекулярных соединений. Полимеризация и сополимеризация: радикальная, катионная, анионная и ионно-координационная, особенности указанных полимеризационных процессов. Термодинамика полимеризационно-деполимеризационного равновесия и константа этого равновесия. Энтальпия и энтропия полимеризации мономеров с кратными связями и циклических мономеров. Верхняя и нижняя предельные температуры полимеризации, факторы, влияющие на предельные температуры.</p>	
2	Радикальная полимеризация	<p>Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Эффективность инициирования. Элементарные реакции цепного радикального процесса полимеризации. Кинетические уравнения основных стадий. Уравнение скорости радикальной полимеризации. Средняя длина кинетической цепи. Реакции передачи цепи при радикальной полимеризации. Передача цепи на инициатор. Передача цепи на мономер. Деградационный перенос цепи. Особенности полимеризации мономеров аллилового ряда. Регуляторы молекулярной массы. Классы соединений. Значение и применение регуляторов молекулярной массы. Уравнение степени полимеризации для стационарного процесса начальной стадии полимеризации. Определение относительных констант передачи цепи, отношения $k_p/k_o^{1/2}$.</p> <p>Ингибирование и регулирование радикальной полимеризации. Сильные и слабые ингибиторы (замедлители). Индукционный период. Определение скорости инициирования методом ингибирования. Радикальная полимеризация на глубоких степенях превращения. Гель-эффект. Модель обрыва цепи. Приемы подавления гель-эффекта. Способы проведения радикальной полимеризации.</p>	Лекции, самостоятельная работа

		Особенности эмульсионной полимеризации.	
3	Радикальная сополимеризация	Дифференциальное уравнение состава сополимера Майо-Льюиса. Относительные активности мономеров. Кривые состава сополимера. Реакционная способность мономеров и радикалов. Стерический, полярный, резонансный фактор. Активные мономеры и неактивные. Правило антибатности. Схема Q-e Алфрея-Прайса. Сополимеризация на глубоких степенях превращения. Композиционная неоднородность.	Лекции, самостоятельная работа
4	Псевдоживая/контролируемая радикальная гомо- и сополимеризация	Основные методы ее осуществления - обратимое ингибирование радикальной полимеризации с помощью нитроксильных радикалов (SFPR), радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP), радикальная полимеризация методом обратимой передачи цепи путем присоединения и фрагментации (RAFT). Химический механизм и кинетика реакций контролируемой радикальной полимеризации. Особенности реакции роста, константа равновесия между активными и спящими цепями. Молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров. Макромолекулярный дизайн методами псевдоживой радикальной полимеризации. Основы получения монодисперсных полимеров, контроль введения концевых функциональных групп. Псевдоживая радикальная сополимеризация, блок- и привитые сополимеры, градиентные сополимеры. Основные преимущества и недостатки различных методов псевдоживой радикальной полимеризации.	Лекции, самостоятельная работа
5	Ионная и ионно-координационная полимеризация.	Основные отличия ионной полимеризации от радикальной. Анионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в анионную полимеризацию. Катализаторы анионной полимеризации. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при анионной	Лекции, самостоятельная работа

		<p>полимеризации. «Живые цепи».</p> <p>Катионная полимеризация.</p> <p>Мономеры, способные вступать в катионную полимеризацию.</p> <p>Катализаторы и сокатализаторы. Рост и ограничение роста цепей при катионной полимеризации. Влияние температуры и растворителя на скорость процесса и стереохимию макромолекул. Координационно-ионная полимеризация моно- и дивиниловых мономеров.</p> <p>Полимеризация на катализаторах Циглера-Натта. Кинетика полимеризации на катализаторах Циглера – Натта. Металлоценовые катализаторы.</p>	
6	Метатезисная полимеризация	<p>Катализаторы метатезиса. Гетеро- и гомогенный катализ. Механизм.</p> <p>Применение. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. «Живая полимеризация».</p> <p>Стереоспецифическая полимеризация циклоолефинов по механизму метатезиса. Ациклический диеновый метатезис.</p>	Лекции, самостоятельная работа
7	Ступенчатая полимеризация (поликонденсация)	<p>Линейная, обратимая поликонденсация, ее кинетика и механизм. Молекулярно-массовое распределение продуктов поликонденсации.</p> <p>Сополиконденсация, ее закономерности.</p> <p>Необратимая поликонденсация, основные закономерности реакции.</p> <p>Поликонденсация на границе раздела фаз. Полигетероциклизация.</p> <p>Трехмерные полимеры, полимеризационные и поликонденсационные методы их синтеза. Точка гелеобразования.</p> <p>Дендримеры – особый тип трехмерных, упорядоченных макромолекул. Дивергентный и конвергентный способы синтеза дендримеров. Сверхразветвленные полимеры.</p>	Лекции, самостоятельная работа

5. Образовательные технологии

При реализации учебной работы используются активные образовательные технологии (лекции, дискуссии), технологии интерактивного обучения (презентации), информационно-коммуникативные технологии (компьютер, средства мультимедиа).

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Целью самостоятельной работы является овладение навыками работы с литературой (в читальном зале библиотеки, с доступом к ресурсам Интернет), более углубленное изучение отдельных разделов дисциплины при подготовке к лекциям, при выполнении индивидуальных заданий. Самостоятельная работа подкрепляется информационным обеспечением, включающим статьи периодических изданий и научных электронных библиотек.

а) Текущий контроль успеваемости осуществляется в форме контроля самостоятельной работы. Итоговый контроль проводится в виде зачета.

б) *Контрольные вопросы:*

1. Классификация реакций полимеризации и поликонденсации.
2. Термодинамика полимеризации. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Предельная температура полимеризации. Равновесная концентрация мономера.
3. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Эффективность инициирования. Причины отклонения эффективности инициирования от 1.
4. Кинетическая схема радикальной полимеризации. Вывод уравнения скорости радикальной полимеризации. Анализ уравнения.
5. Кинетическая схема радикальной полимеризации. Вывод уравнения степени полимеризации. Определение относительных констант передачи цепи, отношения $k_p/k_o^{1/2}$.
6. Реакции передачи цепи при радикальной полимеризации. Передача цепи на инициатор. Передача цепи на мономер. Деградиционный перенос цепи. Определение относительных констант передачи цепи.
7. Регуляторы молекулярной массы. Классы соединений. Значение и применение регуляторов молекулярной массы. Определение относительных констант передачи цепи.
8. Ингибирование и регулирование радикальной полимеризации.
9. Радикальная полимеризация на глубоких степенях превращения. Гель-эффект. Модель обрыва цепи.

10. Способы проведения радикальной полимеризации. Особенности эмульсионной полимеризации.
 11. Радикальная сополимеризация. Кинетическая схема модели конечного звена. Уравнение состава сополимера.
 12. Относительные активности мономеров. Физический смысл. Кривые состава сополимера.
 13. Реакционная способность мономеров и радикалов. Стерический, полярный, резонансный фактор. Активные мономеры и неактивные. Правило антибатности. Схема Q-е Алфрея-Прайса.
 14. Соплимеризация на глубоких степенях превращения. Композиционная неоднородность.
 15. Псевдоживая радикальная полимеризация. История возникновения и развитие данного научного направления.
 16. Общая классификация механизмов псевдоживой радикальной полимеризации.
 17. Полимеризация по механизму присоединения-фрагментации с обратимой передачей цепи.
 18. Использование псевдоживой радикальной полимеризации в макромолекулярном дизайне.
 19. Анионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в анионную полимеризацию. Катализаторы анионной полимеризации. Инициирование, рост и ограничение роста цепей при анионной полимеризации. «Живые цепи».
 20. Катионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в катионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Рост и ограничение роста цепей при катионной полимеризации.
 21. Ионно-координационная полимеризация. Полимеризация диенов на алкилах металлов. Полимеризация на катализаторах Циглера-Натта.
 22. Сопоставление радикальной и анионной полимеризации.
 23. Катализаторы метатезиса. Гетеро- и гомогенные катализ. Механизм. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. «Живая полимеризация».
 24. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Основные кинетические закономерности. Уравнение Карозерса. Сшитые и разветвленные полимеры. Точка гелеобразования.
 25. Дендримеры и сверхразветвленные полимеры. Их синтез и особенности строения.
- в) критерии оценок выполнения задания:

Зачтено	Знание основного содержания разделов дисциплины, допускаются неточности, нарушения в последовательности изложения материала. Правильное применение теоретических знаний для решения практических задач. Допускаются незначительные ошибки в решении расчетных задач.
Незачтено	Не знает значительной части основного содержания разделов дисциплины. Имеющихся знаний недостаточно для освоения дисциплин последующих курсов. Не может решать простые основные расчетные и качественные задачи.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Издательский центр «Академия», 2010. 386 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: «Высш. шк.», 1992. – 512 с.
3. Odian G. Principles of polymerization, 4-th Edition, 2004, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
4. Энциклопедия полимеров. Т. 1, 2, 3. М.: Советская энциклопедия, 1977.
5. Handbook of Radical Polymerization. Ed. by Matyjaszewski K., Davis T.P. // Hoboken: Wiley, 2002.
6. Handbook of Metathesis: Catalyst Development. Ed. by Grubbs R. H. // Wiley, John & Sons, Incorporated, 2003.

б) дополнительная литература:

1. Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications / Ed. by A.H.E. Muller, K. Matyjaszewski. Wiley-Interscience, 2009.
2. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Wiley-Interscience, 2008.
3. Королев Г.В., Марченко А.П. Радикальная полимеризация в режиме живых цепей // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447-475.
4. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации // Высокомолек. соед. Сер. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689-1728.
5. Buchmeiser M. R. Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparations of advanced materials // Chemical Reviews. 2000. Vol. 100. P. 1566-1604.

6. Bielawski C. W., Grubbs R. H. Living ring-opening polymerization // Progress in Polymer Science. 2007. Vol. 32. P.1-29.
7. Abd-El-Aziz A. S., Shipman P. O., Boden B. N., McNeil W. S. Synthetic methodologies and properties of organometallic and coordination macromolecules // Progress in Polymer Science. 2010. Vol. 35. P. 714–836.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

<http://www.pslc.ws/russian/index.htm>
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/lachinov/welcome.html>
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/lachinov/welcome1.html>
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/lachinov-basic/welcome.html>
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00796700>
<http://www.tandf.co.uk/journals/LMSC>
<http://www.springerlink.com/content/104935/>
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00323861>
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00143057>
<http://pubs.acs.org/>
<http://elibrary.ru/defaultx.asp>
[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1521-3927](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1521-3927)
[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1521-3935](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1521-3935)
[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1097-0126](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1097-0126)

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Практические занятия выполняются в лабораториях, оснащенных стандартным комплексом оборудования для проведения процессов полимеризации, изучения кинетики и молекулярно-массовых характеристик. Научно-исследовательская работа проводится на рабочих местах в рамках тематики научных исследований, как по известным методикам, так и по вновь разрабатываемым.

В организации имеется библиотека, фонд которой насчитывает большое число наименований различных журналов и книг по специальности, необходимых для самостоятельной подготовки. Лаборатории оснащены персональными компьютерами, подключенными к локальной сети. В локальной сети работают три сервера. Среди них сервер антивирусной защиты, сервер научных электронных ресурсов коллективного пользования и сервер доступа к Интернет с межсетевым экраном, включающий в себя веб- и почтовый сервера. Центр коллективного пользования располагает приборной базой, необходимой для исследования полимеров.