

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

УТВЕРЖДАЮ



И.Л. Федюшкин

«04» *сентября* 2015 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ**

**ПСЕВДОЖИВАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

Б1.В.ДВ.1 «Вариативная часть»; раздел «Дисциплины по выбору» 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:

Ведущий научный сотрудник, д.х.н., профессор Троицкий Б.Б.

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:

Формирование знаний о новейшем и интенсивно развивающемся направлении в химии высокомолекулярных соединений – псевдоживой радикальной полимеризации, освоение общих принципов и закономерностей псевдоживых полимеризационных процессов и современное состояние исследований в этой области с акцентом на кинетику и механизм в связи с оптимизацией и регулированием молекулярно-массовых характеристик получаемых полимеров.

### Задачи дисциплины:

- Рассмотреть научные основы псевдоживой радикальной полимеризации (полимеризация с обратимым ингибированием стабильными радикалами по механизму – диссоциация-рекомбинация, псевдоживая радикальная полимеризация с переносом атома, полимеризация в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации);
- Изучить особенности кинетики и механизма элементарных стадий полимеризационного процесса в условиях радикальной полимеризации в режиме "живых" цепей, условия формирования узкого молекулярно-массового распределения полимеров;
- Дать информацию о практическом использовании псевдоживой радикальной полимеризации в различных областях производства полимерных материалов;
- Сформировать навыки синтеза узкодисперсных полимеров заданной молекулярной массы.

## 2. Место дисциплины в структуре ООП

Данная дисциплина относится к группе дисциплин по выбору в Вариативной части образовательной компоненты 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;

УК-4 - готовностью использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках;

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

ПК-2 - способность ставить и решать инновационные задачи в области органической химии, связанные с получением органических веществ, их практическим применением, определением строения и реакционной способности с использованием глубоких фундаментальных и специальных знаний;

**Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:**

*Знать:* особенностей кинетики и механизма элементарных стадий полимеризационного процесса в условиях радикальной полимеризации в режиме "живых" цепей, условия формирования узкого молекулярно-массового распределения полимеров.

*Уметь:* использовать информацию о новейшем и интенсивно развивающемся направлении в химии высокомолекулярных соединений – псевдоживой радикальной полимеризации; о практическом использовании псевдоживой радикальной полимеризации в различных областях производства полимерных материалов

*Владеть:* методами синтеза узкодисперсных полимеров заданной молекулярной массы.

#### 4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы (72 часа). Дисциплина изучается в 4 семестре (2 год обучения). Дисциплина состоит из 4 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	Псевдоживая радикальная полимеризация	72	36	-	-	35	1	36	Зачет

##### 4.2 Содержание дисциплины

###### 4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб./сем.	Пр.	КСР	
1	Введение. Общие закономерности псевдоживой радикальной полимеризации	-	-	9	-	-
2	Полимеризация с обратимым ингибированием стабильными радикалами по механизму – диссоциация-рекомбинация (SFRP)	-	-	9	-	9
3	Псевдоживая радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP)	-	-	9	-	9
4	Полимеризация в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация)	-	-	8	1	9

###### 4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий (лекции, семинары и т.д.)
1	Введение. Общие закономерности псевдоживой	"Живые" цепи в анионной полимеризации. Элементарные стадии радикальной полимеризации. Режим	Практические занятия, самостоятельная

	радикальной полимеризации	"живых" цепей в радикальной полимеризации. Развитие исследований в области псевдоживой радикальной полимеризации. Основные виды псевдоживой радикальной полимеризации. Общие закономерности псевдоживой радикальной полимеризации.	работа
2	Полимеризация с обратимым ингибированием стабильными радикалами по механизму – диссоциация-рекомбинация (SFRP)	Исторический аспект. Исследования Б.Р.Смирнова. Полимеризация в присутствии инициаторов. Кинетика и механизм псевдоживой полимеризации в присутствии стабильных радикалов. Инициирование процесса с использованием инициаторов радикальной полимеризации и алкоксиаминов. Эффект стабильного радикала (persistent radical effect). Полимеризация (мет)акриловых мономеров в присутствии стабильных радикалов. Полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов, образующихся непосредственно в полимеризационной системе ( <i>in situ</i> ). Преимущества и недостатки метода SFRP. Практическое применение метода SFRP. Макромолекулярный дизайн.	Практические занятия, самостоятельная работа
3	Псевдоживая радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP)	Механизм полимеризации. Реакция Хараши. Компоненты каталитической системы на основе галогенидов переходных металлов (мономер, инициаторы, лиганды). Кинетика полимеризации, катализируемой комплексами меди (I). Прямое и обратное инициирование ATRP полимеризации. Использование активаторов, генерируемых одноэлектронным переносом (AGET). Постоянная регенерация активатора за счет инициаторов (ICAR). Использование активаторов, регенерируемых одноэлектронным переносом (ARGET). Ограничения метода ATRP полимеризации.	Практические занятия, самостоятельная работа
4	Полимеризация в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация)	История открытия процесса. Общий механизм полимеризации с обратимой передачей цепи. Агенты ОПЦ-полимеризации (дитиобензоаты, тритиокарбонаты, дитиокарбаматы, ксантаты). Эффективность агентов ОПЦ-полимеризации. Роль уходящей и стабилизирующей групп. Кинетические особенности ОПЦ-полимеризации стирола и метилметакрилата. Современные направления в исследовании ОПЦ-полимеризации.	Практические занятия, самостоятельная работа

		Особенности ОПЦ-сополимеризации. Использование ОПЦ-полимеризации в макромолекулярном дизайне.	
--	--	--	--

## 5. Образовательные технологии

Использование специального программного обеспечения и Интернет-ресурсов для обучения в ходе самостоятельных работ.

## 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.

Текущий контроль успеваемости осуществляется в форме контроля самостоятельной работы. По итогам освоения дисциплины в конце семестра предусмотрен зачет.

#### Критерии освоения дисциплины:

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.

Вопросы для зачета:

1. Инициирование, рост и обрыв цепей при анионной полимеризации. "Живые" цепи.
2. Общая кинетическая схема радикальной полимеризации.

3. Сопоставление радикальной и анионной полимеризации.
4. Псевдоживая радикальная полимеризация. История возникновения и развитие данного научного направления.
5. Общая классификация механизмов псевдоживой радикальной полимеризации.
6. Строение и реакционная способность нитроксильных радикалов.
7. Полимеризация стирола, инициированная алкоксиаминами. Кинетические закономерности процесса.
8. Роль побочных реакций при полимеризации с обратимым ингибированием.
9. Кинетика и механизм полимеризации, инициированной "радикальными" инициаторами, в присутствии нитроксильных радикалов.
10. Полимеризация виниловых мономеров в присутствии нитроксильных радикалов, образующихся непосредственно в полимеризационной системе.
11. Кинетика ATRP, катализируемая комплексами меди (I).
12. Роль различных компонентов в ATRP (мономеры, инициаторы, переходные металлы, лиганды).
13. Реакции передачи цепи в радикальной полимеризации.
14. Понятие об эффективности ОПЦ-агента. Экспериментальное определение  $C_s$ .
15. Образование радикальных интермедиатов при ОПЦ-полимеризации.
16. Особенности кинетики ОПЦ-полимеризации.
17. Использование псевдоживой радикальной полимеризации в макромолекулярном дизайне.
18. Перспективы применения псевдоживой радикальной полимеризации в промышленных условиях.

## **7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины**

а) основная литература:

1. Odian G. Principles of polymerization, 4-th Edition, 2004, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
2. Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications / Ed. by A.H.E. Muller, K. Matyjaszewski. Wiley-Interscience, 2009.
3. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Wiley-Interscience, 2008.
4. Handbook of Radical Polymerization. Ed. by Matyjaszewski K., Davis T.P. // Hoboken: Wiley, 2002.
5. Королев Г.В., Марченко А.П. Радикальная полимеризация в режиме живых цепей // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 5. – С. 447-475.

б) дополнительная литература:

1. Якиманский А.В. Механизмы "живущей" полимеризации виниловых мономеров // Высокомолек. соед. Сер. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1241-1301.
2. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации // Высокомолек. соед. Сер. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689-1728.
3. Goto A., Fukuda T. Kinetics of living radical polymerization // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 4. P. 329-385.
4. Гришин Д.Ф. Металлоорганические соединения как обратимые спиновые ловушки и регуляторы роста цепи в процессах радикальной полимеризации // Высокомолек. соед. Сер. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 373-398.
5. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis// Polymer. 2008. V. 49. № 5. P. 1079.
6. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. Контролируемая радикальная полимеризация в присутствии дитиобензоатов в качестве агентов обратимой передачи цепи // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787-1798.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

<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://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**

ИМХ РАН располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической подготовки, предусмотренных учебным планом: читальный зал для проведения лекций оснащен компьютером и проектором для демонстрации презентаций. Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет, имеют доступ к международным и российским научным базам данных и электронным библиотекам с основными международными научными журналами.