



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)

ПРИНЯТО

Ученым советом ИНЭОС РАН

Протокол № 4 ... от 18 июня .2015 г.

Председатель Ученого совета

академик _____ А.М. Музафаров

Рабочая программа дисциплины

**Синтез, химические превращения и молекулярно-массовые
характеристики полимеров и полимерных композиций**

по направлению подготовки - 04.06.01 Химические науки (уровень
подготовки кадров высшей квалификации)

Специальность 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Москва

2015 год

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины — формирование знаний и умений в области синтеза полимеризационных и конденсационных полимеров и изучение их основных свойств, а также определения зависимости свойств от строения мономера, функциональности, условий получения полимера и др., с целью создания полимерных структур с оптимальными функциональными параметрами для применения в различных областях науки и технологий.

Задачи дисциплины — сформировать навыки и умения в области синтеза полимеров, исследования их структуры и молекулярно-массовых характеристик, и освоения областей применения высокомолекулярных соединений на стыке наук.

2. Структура и содержание дисциплины

2.1. Структура дисциплины

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)						Вид итогового контроля	
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных					Самостоятельная работа
				Лекц.	Лаб.	Пр.	КСР		
1	Синтез, химические превращения и молекулярно- массовые характеристик и полимеров	144	108	14	94			36	Зачет

2.2. Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Разделы Дисциплины	Виды учебной работы и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб.	Пр.	КСР	
1	Полимеризация и сополимеризация: радикальная, катионная, анионная и ионно- координационная	2	21			8

2	Поликонденсация: равновесная и неравновесная, синтез конденсационных полимеров и их химические превращения	2	23			8
3	Полисопряженные полимеры	1	6			4
4	Природные полимеры, полиэлектролиты	2	14			4
5	Химическая модификация полимеров	1	6			2
6	Разветвленные полимеры и дендримеры	2	6			2
7	Молекулярно-массовые характеристики полимеров	2	12			6
8	Сшитые полимеры	2	6			2

Контрольные вопросы к зачету:

1. Полимеризация и сополимеризация: радикальная, катионная, анионная и ионно-координационная

Радикальная, катионная, анионная и ионно-координационная полимеризация и сополимеризация, особенности указанных полимеризационных процессов. Полимеризация в растворе, в массе, в суспензии, в эмульсии, в твердой фазе. Основные типы полимеров: полиолефины (полимеры непредельных углеводородов): полиэтилен, полипропилен, полистирол, полимеры галогенпроизводных непредельных углеводородов (поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен), полимеры акриловой и метакриловой кислот и их производных, полиакрилонитрил, полимеры диеновых углеводородов (полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен), поливиниловый спирт и его производные, полиэфиракрилаты. Синтез полимеров, основные свойства, применение.

Механизм радикальной полимеризации. Строение мономеров и способность их к полимеризации, методы инициирования. Кинетика радикальной полимеризации и уравнение скорости полимеризации. Влияние различных

факторов на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. Понятие о длине кинетической цепи.

Ингибиторы и регуляторы радикальной полимеризации. Обратимое ингибирование. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. Гель-эффект. Способы проведения радикальной полимеризации: в массе, растворе, твердой фазе, в суспензии, криополимеризация. Эмульсионная полимеризация и ее особенности. Кинетика и механизмы эмульсионной полимеризации. Катионная и анионная полимеризации. Реакционная способность мономеров в ионных реакциях. Катализаторы и сокатализаторы. Механизмы процесса. Кинетика процессов катионной и анионной полимеризации, образование активного центра, рост и обрыв цепи, влияние среды и температуры на кинетику и полидисперсность образующихся полимеров. Сополимеризация, ее механизм и основные закономерности. Уравнение состава сополимера. Композиционная неоднородность. Константы сополимеризации и их физический смысл. Связь строения мономеров с их реакционной способностью. Влияние среды, давления и температуры. Статистические, привитые и блок-сополимеры. Примеры образования «живых» полимерных цепей. «Живая» полимеризация: нитроксидный метод и методы ATRP и RAFT полимеризации. Ионно-координационная полимеризация и ее особенности. Катализаторы Циглера-Натта. Ионно-координационная полимеризация на литиевых катализаторах. Полиприсоединение (миграционная полимеризация). Механизм образования полиуретанов, поликарбамидов и эпоксидных полимеров. Катализ в присутствии металлоценов, механизм и кинетика реакций.

2. Поликонденсация: равновесная и неравновесная, ацепторно-каталитическая, синтез конденсационных полимеров и их химические превращения

Типы поликонденсации - равновесная и неравновесная. Химические реакции поликонденсации. Функциональность мономеров, олигомеров и ее значение. Реакционная способность функциональных групп. Катализаторы.

Механизм равновесной поликонденсации. Кинетика равновесной поликонденсации. Зависимость молекулярной массы полимера от соотношения исходных мономеров; правило неэквивалентности функциональных групп. Закономерности неравновесной поликонденсации и способы проведения. Межфазная поликонденсация, механизм реакции и ее основные закономерности. Совместная поликонденсация и ее характерные

особенности в случае равновесной и неравновесной поликонденсации. Акцепторно-каталитическая поликонденсация. Методы синтеза конформационно-регулярных полимеров. Понятие разноразмерности в полимерной химии. Основные представители конденсационных полимеров: карбамидные и меламиноформальдегидные полимеры, фенолформальдегидные полимеры, эпоксидные полимеры, полиамиды, полиарилаты, полиимиды, поликарбонаты, термостойкие полигетероарилены циклоцепного строения (полиимиды, полиоксадиазолы, полибензимидазолы), поликсилилен, полифосфазен, простые полиэфиры (полиформальдегид, полиэтиленоксид), сложные полиэфиры (полиэтилентерефталат), полиариленсульфоны, полиариленсульфоноксиды, координационные полимеры. Синтез мономеров для их получения. Синтез полигетероариленов, молекулярно-массовые характеристики и области применения.

3. Полисопряженные полимеры

Синтез полисопряженных полимеров, химическое строение, молекулярная и надмолекулярная структура типичных полисопряженных полимеров: полиацетилена, полидиацетилена, полианилина, полифениленвиниленов, полифениленэтиниленов, политиофенов, полифениленов, полифлуоренов. Понятие об их электронной структуре. Связь между методами их синтеза и строением. Реакции кросс-сочетания в синтезе сопряженных полимеров.

4. Природные полимеры, полиэлектролиты

Природные полимеры и их разновидности, методы выделения из природного сырья и идентификации, методы модификации. Целлюлоза, хитин, хитозан и их производные. Применение природных полимеров. Основные понятия о полиэлектролитах. Поликатионы, полианионы, полиамфолиты, полиэлектролитные комплексы.

5. Химическая модификация полимеров

Химическая модификация полимеров. Основные закономерности модификации полимеров. Реакционная способность функциональных групп макромолекул. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты. Реакции замещения в полимерной цепи. Влияние условий на кинетические закономерности и строение образующихся полимеров.

6. Разветвленные полимеры и дендримеры

Разветвленные полимеры. 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. Дендримеры, их синтез и особенности строения. Особенности молекулярного-массового распределения.

7. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Молекулярная масса, степень полимеризации, молекулярно-массовое распределение олигомеров и полимеров. Виды молекулярных масс. Молекулярно-массовая и структурная неоднородность полимеров. Методы определения молекулярно-массового распределения.

Методы определения молекулярных масс полимеров: гельпроникающая хроматография, осмометрический метод, метод ультрацентрифугирования (определение констант седиментации и диффузии), метод светорассеяния (определение интенсивности рассеяния в зависимости от длины волны падающего света и угла наблюдения), метод вискозиметрии, определение молекулярной массы по концевым группам, криоскопический метод, ультрацентрифугирование, турбидиметрическое титрование, MALDI TOF (лазерная десорбционная ионизация в присутствии матрицы во времяпролетных масс-спектрометрах).

8. Сшитые полимеры

Сшитые полимеры. Типы сшитых полимеров. Формирование трехмерных структур. Влияние функциональности исходных соединений на степень сшивания. Сшитые жесткоцепные и эластичные полимеры. Статистические методы описания процессов образования сшитых полимеров. Параметры сеток. Основные зависимости между структурными характеристиками пространственно сшитых полимеров. Образование пространственных структур в эластомерах и их динамика. Виды сшивающих агентов и особенности строения сеток.

Критерий выполнения задания – подтверждение ответами на контрольные вопросы теоретических основ курса.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. В.В.Коршак, Современное состояние и перспективы развития области поликонденсации. *Успехи химии*, **53**, 3 (1984).
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. 1974 г.
3. Семчиков Ю.Д. Высокмолекулярные соединения. М.: Издательский дом «Академия», 2005.
4. Виноградова С.В., Васнев В.А., Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
5. Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1989.
6. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
7. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л. Химия, 1985.
8. В.А. Кабанов, “Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе”, *Усп. хим.*, **74**:1 (2005), 5–23
9. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М. Наука, 1968.
10. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация, М. Наука, 1972.
11. Киреев В.В. Высокмолекулярные соединения. М.: Юрайт, 2013.
12. В.Н.Кулезнев, В.А.Шершнев, Химия и физика полимеров. М.: Лань, 2014.
13. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров. М.: Лань, 2014
14. Jesse Russel, Ronald Cohn. Физика полимеров. VSD. 2013

б) дополнительная литература:

1. Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Progress in Polymer Science* 2001, 26, 2083
2. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1987.
3. А.Л. Русанов, Д.Ю. Лихачев, К. Мюллен. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров. *Усп. хим.*, **71**:9 (2002), 862–877
4. А.И. Ковалев, Н.С. Кушакова, А.В. Шаповалов, М.А. Бабушкина, И.А. Хотина. Синтез и перспективы использования разветвленных полиариленов в электролюминесцентных устройствах. *Усп. хим.*, 83 (11) 1062 - 1089 (2014)
5. А. Л. Русанов, В. П. Чеботарёв, С. С. Ловков. [Суперэлектрофилы в синтезе конденсационных мономеров и полимеров](#). *Успехи химии*, 77, 578 (2008).

6. А. Л. Русанов, Л. Г. Комарова, М. П. Пригожина, Д. Ю. Лихачев *Успехи химии*, 74, 739 (2005).

7. А. Л. Русанов, Е. Г. Булычева, М. Г. Бугаенко, В. Ю. Войтекунас, М. Абади. [Сульфированные полинафтилимиды в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов](#) *Успехи химии*, 78, 56 (2009)

8. А.М. Музафаров, Е.А. Ребров, «Современные тенденции развития химии дендримеров», ВМС, Серия С, 2000, т. 42, № 11, с. 2015-2040.

Указанная литература имеется в библиотеке ИНЭОС или может быть заказана по Межбиблиотечному абонементу.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы: доступ каждого аспиранта к фондам филиала Библиотеки естественных наук РАН
<http://www.ineos.ac.ru/dep-others/ns-library>;

к интернет-ресурсам:

- Единое окно доступа к образовательным ресурсам Федерального портала Российское образование <http://www.window.edu.ru>;
 - Национальный WWW-сервер по химии www.chem.msu.ru;
 - База данных для химиков синтетиков Reaxys <https://www.reaxys.com>;
 - База данных Американского института научной информации ISI Web of Knowledge <http://apps.isiknowledge.com>;
 - База данных SciFinder для осуществления литературного поиска по химии и в смежных областях <https://scifinder.cas.org/scifinder/login>;
 - Новая электронная библиотека <http://www.newlibrary.ru>;
 - База данных по дендримерам <http://www.iq-coaching.ru/vysokie-tehnologii/nanotehnologii/544.html>;
 - Научная электронная библиотека eLibrary.ru <http://elibrary.ru/defaultx.asp>
-
- инструментальная база ИНЭОС основана на центре коллективного пользования физическими методами исследования ИНЭОС РАН. В составе имеющегося оборудования рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000; ЯМР-спектрометр фирмы «Брукер»: AVANCE II DRX-600; спектрофотометр УФ и видимой области Specord M400; ИК-спектрометр Perkin-Elmer-2000; спектрофотометр Agilent 8453; рентгено-флюороресцентный микроанализатор VRA-30; система высокоэффективной жидкостной хроматографии с широким набором детекторов Agilent 1100Series; жидкостные хроматографы: Bischoff 1152, Varian 5000, Bruker LC 41; капиллярные газовые хроматографы: Perkin-Elmer SIGMA 2000, Кристалл 5000; капиллярный электрофорез «Капель 105». Хроматомасс спектрометр «Finnigan Polaris Q Ion Trap»,

микроволновой реактор «Milestone MicroSYNTH», поляриметр Perkin-Elmer 341.

- для исследования органических и элементоорганических полимеров, их поверхностей, межфазных границ, тонких пленок, наночастиц, иммобилизованных в полимерных матрицах, частично упорядоченных и аморфных фаз, а также биоорганических систем используются методы рентгеновской фотоэлектронной и Оже спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения - Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), РФЭС спектрометр, многофункциональный атомно-силовой микроскоп, установка для исследования смачиваемости и адгезии поверхностей на основе микровесов, спектрофлуориметр. Для определения молекулярных масс методом динамического светорассеяния используется система счета фотонов и коррелятор; для определения термостойкости полимеров используется дериватограф.