

Программа спецкурса «Кинетика и механизм образования макромолекул»

Часть 1. Полимеризация

Лекция 1. Предмет курса, основные определения. Классификация реакций полимеризации и поликонденсации.

Термодинамика полимеризационно-деполимеризационного равновесия. Энтальпия и энтропия полимеризации виниловых мономеров и мономеров с другими кратными связями, а также циклических мономеров. Верхняя и нижняя предельные температуры полимеризации; факторы, влияющие на предельные температуры. Определение энтальпии и энтропии полимеризации.

Лекция 2. Радикальная полимеризация. Преимущества и ограничения. Мономеры, способные к радикальной полимеризации. Основные элементарные реакции.

Инициирование радикальной полимеризации. Вещественное, фото-, окислительно-восстановительное и радиационное инициирование. Клеточный эффект и эффективность инициирования.

Рост цепи в радикальной полимеризации. Теория идеальной реакционной способности (рассмотрение на модельных реакциях). Правило антибатности активности мономеров и радикалов роста. Методы определения констант скорости инициирования и роста цепи.

Лекция 3. Обрыв цепи. Диспропорционирование и рекомбинация. Диффузионный механизм обрыва цепи. Факторы влияющие на обрыв цепи

Реакции передачи цепи. Различные виды передачи цепи: реакция теломеризации; вырожденная передача цепи; каталитическая передача цепи; передача цепи по механизму присоединения-фрагментации. Константа скорости передачи цепи. Уравнение Майо. Методы определения констант скорости обрыва и передачи цепи.

Реакции ингибирования в радикальной полимеризации. Сильные и слабые ингибиторы. Вторичное ингибирование. Каталитическое ингибирование. Практическое применение ингибиторов.

Лекция 4. Количественное описание кинетики радикальной полимеризации на начальных стадиях. Общие принципы вывода уравнений скорости полимеризации и степени полимеризации

образующихся полимеров. Факторы, влияющие на скорость радикальной полимеризации и степень полимеризации.

ММР полимеров при псевдомолекулярном обрыве цепи (передача цепи и диспропорционирование) и при рекомбинации радикалов. Распределения Флори и Шульца. Коэффициенты полидисперсности.

Лекция 5.

Бинарная радикальная сополимеризация виниловых мономеров. Механизм роста цепи сополимеров. Уравнение Майо-Льюиса. Константы сополимеризации. Диаграммы состава сополимеров. Влияние полярных факторов на сополимеризацию. Схема Алфрея-Прайса и схема Бемфорда-Дженкинса. Предконцевая модель сополимеризации. Неявный эффект предконцевого звена. Методы определения констант сополимеризации. Статистика распределения звеньев в бинарных сополимерах.

Лекция 6. Радикальная полимеризация на глубоких конверсиях. Гель-эффект, зависимость константы скорости обрыва от длины цепи. ММР полимеров на глубоких конверсиях.

Радикальная сополимеризация на глубоких конверсиях. Композиционная неоднородность сополимеров.

Ступенчатая радикальная полимеризация. Окислительная полимеризация анилина. Полирекомбинация.

Основные отличия ионной полимеризации от радикальной. Возможности и ограничения ионной полимеризации. Катионная полимеризация. Мономеры, способные к катионной полимеризации.

Лекция 7. Катионная полимеризация виниловых мономеров. Реакции инициирования. Кинетика инициирования в полярных, слабо полярных и неполярных средах. Свободно-катионная полимеризация. Определение скорости инициирования.

Рост цепи и реакции ограничения цепи в катионной полимеризации. Кинетика катионной полимеризации и молекулярные массы полимера в случае обрыва цепи и передачи цепи на мономер.

Изомеризационная катионная полимеризация.

Лекция 8. Катионная полимеризация циклических мономеров. SN_2 -механизм роста цепи в катионной полимеризации циклических мономеров. Особенности инициирования, роста и ограничения цепи в катионной полимеризации циклических простых эфиров.

Передача цепи на полимер с разрывом цепи. Механизм катионной полимеризации ацеталей, лактонов, лактамов, лактидов с раскрытием цикла. Особенности формирования ММР образующихся полимеров.

Лекция 9. Анионная полимеризация. Мономеры. Анионная полимеризация виниловых мономеров. Методы инициирования. Кинетика анионной полимеризации в растворителях с подвижными протонами. Анионная полимеризация по кратным связям C=O, C=S, C=N, анионная полимеризация гетероциклических мономеров. Полимеризация лактамов по механизму активированных мономеров.

Лекция 10. “Живая” анионная полимеризация. Эффективная константа скорости роста и равновесие между свободными ионами и ионными парами. Определение элементарных констант скорости роста цепи. Реакции ограничения цепи в “живой” анионной полимеризации. Выбор растворителя. Кинетика полимеризации. Стационарность второго рода. Закон “живых” цепей. ММР при “живой” анионной полимеризации. Распределение Пуассона.

Лекция 11. Основные особенности, возможности и недостатки “живой” анионной полимеризации. Новые варианты “живой” анионной полимеризации: полимеризация с переносом группы (Group Transfer Polymerization). “Заторможенная” (Retarded) полимеризация. “Вечная” (“Immortal”) полимеризация.

Основные подходы к осуществлению контролируемой (“псевдоживой”) катионной полимеризации с обратимой деактивацией цепи: долгоживущая полимеризация; полимеризация с участием иниферов; катионная полимеризация с использованием нуклеофильного противоиона и внешнего основания Льюиса. “Живая” катионная низкотемпературная полимеризация лактидов с раскрытием цикла.

Живая радикальная полимеризация.

Лекция 12. Радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи: обратимый обрыв, перенос атома и обратимая передача цепи.

Полимеризация в режиме обратимого ингибирования на примере нитроксидов: элементарные акты процесса; эффект Ингольда-Фишера накопления стабильных радикалов; кинетика

полимеризации и константа равновесия. Основные достоинства и недостатки полимеризации с обратимым ингибированием.

Радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP): основные реагенты и мономеры, требования к катализаторам, инициаторам, лигандам. Кинетика полимеризации и ММР полимеров. Основные достоинства и недостатки полимеризации с переносом атома. Новые варианты реализации полимеризации с переносом атома: полимеризация с регенерацией активатора (ARGET); полимеризация с участием инициатора-активатора (ICAR); полимеризация с переносом одного электрона (SET).

Лекция 13. Радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer). Механизм для моно- и бифункциональных ОПЦ-агентов. Эффективность ОПЦ-агента в полимеризации и критерии выбора ОПЦ-агента. Влияние ОПЦ-агента на кинетику полимеризации и ММР полимеров. Полимеризация неактивных мономеров под действием ксантатов (macromolecular design by interchange of xanthate, MADIX) и переключаемых (switchable) ОПЦ-агентов.

Контролируемая радикальная полимеризация с вырожденной передачей цепи: вырожденная передача цепи в реакциях с иодом, органоселенидами и теллуридами.

Сравнение различных видов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи.

Лекция 14. “Живая” и “псевдоживая” сополимеризация мономеров разной активности. Принципиальное отличие от радикальной сополимеризации. Факторы, определяющие относительную активность мономеров в ионной сополимеризации.

Особенности “живой” анионной сополимеризации стирола с диенами. Блок-сополимеризация с участием мономеров разной активности в “живой” полимеризации. Получение SBS-пластика.

Получение градиентных сополимеров *in situ*; идеальная модель и практические ограничения.

Лекция 15. Стереохимия полимеров и стереоспецифическая полимеризация. Эффекты стереорегулирования при радикальной полимеризации виниловых мономеров и диенов. Комплексо-радикальная полимеризация – как метод повышения изотактичности. Особенности стереорегулирования в катионной и

анионной полимеризации. Стереоспецифическая полимеризация эпоксидов.

Координационно-ионная полимеризация. Катализаторы Циглера-Натта. Моно- и биметаллический механизмы стереорегулирования роста цепи. Кинетика полимеризации на катализаторах Циглера – Натта.

Лекция 16. Разработка новых систем для стереоспецифической полимеризации. Окисно-хромовые катализаторы на носителях.

Металлоценовые катализаторы. Принципы стереоконтроля роста цепи с участием металлоценовых катализаторов. Синтез стереоблок-сополимеров. Постметаллоценовые катализаторы; основные синтетические возможности с их участием. Катализаторы Каминского. Живая стереоспецифическая полимеризация.

Полимеризация циклоолефинов по механизму метатезиса (ROMP). “Живая” полимеризация по механизму метатезиса.

Часть 2. Поликонденсация

Лекция 17. Общая классификация процессов получения полимеров. Основные определения. Главные отличительные признаки. Историческая справка по поликонденсационным процессам, значение, примеры. Эволюция представлений о поликонденсационных процессах.

Лекция 18. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Правило эквивалентности функциональных групп, способы достижения эквивалентности. Ограничения по росту молекулярной массы. Молекулярно-массовое распределение поликонденсационных систем.

Лекция 19. Трехмерная поликонденсация. Гелеобразование. Взаимосвязь конверсии мономеров и точки гелеобразования. Теоретические модели трехмерной поликонденсации (Карозерс, Флори). Отклонения от теории.

Лекция 20. Сверхразветвленные полимеры – частный случай трехмерной поликонденсации. Дендримеры частный случай – сверхразветвленных полимеров. «Генетическое родство» дендримеров, сверхразветвленных полимеров, наногелей.

Лекция 21. Разновидности поликонденсационных процессов по механизму полиприсоединения: полиуретаны, полисилоксаны, серусодержащие полимеры.

Лекция 22. Особенности поликонденсационных процессов элементоорганических мономеров. Гидролитическая поликонденсация. Каскадные процессы. Активная среда.

Лекция 23. Органо-неорганические гибридные материалы. Золь-гель процессы. Конденсационные процессы в сверхкритических флюидах. Классические аэрогели.

Лекция 24. Экологические аспекты поликонденсационных процессов. Значение и перспективы поликонденсационных процессов. Наиболее массовые поликонденсационные полимеры. Перспективы развития поликонденсационных процессов.