

## Кинетика и механизмы полимеризационных процессов. (лектор – доцент, дхн М.Б.Лачинов)

### Пояснительная записка

Цель данного спецкурса – дать студентам, специализирующимся в области высокомолекулярных соединений, углубленное представление о механизмах и путях регулирования полимеризационных и поликонденсационных процессов на основе прослушанного ими ранее общего курса «Высокомолекулярные соединения». В программе представлено большинство разделов, составляющих основу современной синтетической химии полимеров. Вместе с тем, с рядом разделов курса студентам рекомендуется ознакомиться самостоятельно по литературным источникам. Лектор при этом может ограничиться лишь постановкой задачи и самыми общими замечаниями принципиального характера. Отбор материала для детального изложения в лекциях каждый раз можно определять с учетом самых последних, наиболее важных научных достижений в конкретных направлениях, которые сегодня представлены «точками роста» в развитии области.

На сегодняшний день значительное внимание в курсе уделено *макромолекулярному дизайну* на основании последних достижений контролируемой, живой полимеризации, в том числе псевдоживой радикальной полимеризации. *Катализ* и его возможности в получении стереорегулярных макромолекул еще одна из центральных проблем курса.

При изложении разделов курса предполагается обращать внимание на специфику макромолекулярных реакций по сравнению с соответствующими реакциями низкомолекулярных соединений, в частности, на взаимное влияние химических и структурных факторов.

Объем спецкурса составляет 54 часа.

Предмет курса, основные определения. Классификация реакций полимеризации и поликонденсации. Кинетические параметры реакции, основные кинетические уравнения, принцип стационарности Боденштейна.

Термодинамика полимеризационно-деполимеризационного равновесия. Энтальпия и энтропия полимеризации мономеров с кратными связями и циклических мономеров. Верхняя и нижняя предельные температуры полимеризации, факторы, влияющие на предельные температуры.

Инициирование радикальной гомо- и сополимеризации.. Вещественное инициирование, константа распада инициаторов. Клеточный эффект и эффективность инициирования Окислительно-восстановительное инициирование. Фотоинициирование и другие виды инициирования.

Рост цепи в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации. Теория идеальной реакционной способности, правило антибатности активностей мономеров и радикалов роста в гомо- и сополимеризации.

Полярный и стерические эффекты в реакциях роста цепи. Бинарная сополимеризация. Состав сополимера. Схемы реакционной способности в реакциях радикальной полимеризации Алфрея-Прайса и Бамфорда. Многокомпонентная сополимеризация.

Механизм роста цепи сополимеров, концевая и предконцевая модели сополимеризации. Статистика распределения звеньев в бинарных сополимерах и композиционная неоднородность сополимеров.

Радикальная полимеризация мономеров с раскрытием цикла. Радикальная полимеризация циклоалканов, простых циклических эфиров и циклических ацеталей.

Реакции ограничения роста. Реакции передачи цепи, константы передачи цепи. Передача цепи на растворители, передача на мономер. Реакции теломеризации. Катализ передачи цепи. Передача цепи по механизму присоединения и фрагментации.

Обрыв цепи (начальные и глубокие стадии превращения). Диффузионный контроль реакции обрыва. Гель-эффект, зависимость константы обрыва от длины цепи.

Молекулярно-массовые распределения продуктов радикальной полимеризации. Числовая и весовая функции распределения для квазимолекулярного, бимолекулярного и смешанного случаев обрыва цепи. Многократная рекомбинация и ее влияние на полидисперсность получаемых продуктов. Влияние гель-эффекта на молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации.

Реакции ингибирования радикальной полимеризации. Сильные и слабые ингибиторы. Кинетические схемы ингибирования. Практическое применение ингибиторов.

Кинетика радикальной полимеризации в стационарных и нестационарных условиях. Основные методы определения

кинетических констант радикальной полимеризации (методы нестационарной кинетики, метод вращающегося сектора и метод пульсирующего лазерного облучения).

Псевдоживая/контролируемая радикальная гомо- и сополимеризация (ПЖРП), принципы ее реализации и основные методы осуществления - метод обратимого ингибирования, метод радикальной полимеризации с переносом атомов, метод обратимой передачи цепи. Химический механизм и кинетика реакций контролируемой радикальной полимеризации. Особенности реакции роста, константа равновесия между активными и спящими цепями. Молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров. Основные преимущества и недостатки различных методов ПЖРП.

Макромолекулярный дизайн методами ПЖРП. Основы получения монодисперсных полимеров заданной молекулярной массы, контролируемый синтез функционализированных макромолекул predetermined топологии. Псевдоживая радикальная сополимеризация, блок- и привитые сополимеры, градиентные сополимеры. Использование ПЖРП для получения новых полимерных материалов, в том числе нанокompозитов.

Основные отличия ионной полимеризации от радикальной. Анионная полимеризация виниловых мономеров. Методы иницирования. Кинетика анионной полимеризации в растворителях с подвижными протонами.

Анионная полимеризация в апротонных средах. Эффективная константа роста и равновесие между свободными ионами и ионными парами. ММР при анионной полимеризации на живых цепях. Полимеризация по механизму «живых» цепей и основы контролируемого синтеза блок-сополимеров.

Анионная полимеризация гетероциклических мономеров. Полимеризация по механизму активированных мономеров.

Катионная полимеризация виниловых мономеров. Иницирование реакции. Основные закономерности стадии роста цепи, свободно-катионная полимеризация. Изомеризационная катионная полимеризация.

Реакции ограничения роста цепи при катионной полимеризации. Кинетика катионной полимеризации. Полимеризация на иниферах. Живая катионная полимеризация.

Катионная полимеризация циклических мономеров. Оксониевые активные центры реакции роста. Передача на полимер с разрывом цепи.

Сtereoхимия полимеров и стереоспецифическая полимеризация. Эффекты стереорегулирования при радикальной и свободно-ионной полимеризации. Координационно-ионная полимеризация.

Полимеризация на катализаторах Циглера-Натта. Моно- и биметаллический механизмы стереорегулированного роста цепи. Кинетика полимеризации на катализаторах Циглера – Натта. Металлоценовые катализаторы. Симметрия металлоценовых катализаторов и их стереоселективность. Постметаллоценовые катализаторы. Стереоспецифическая полимеризация циклоолефинов по механизму метатезиса и ее катализаторы.

Основные типы поликонденсационных полимеров и реакции их синтеза. Линейная, обратимая поликонденсация, ее кинетика и механизм. Молекулярно-массовое распределение продуктов поликонденсации. Сополиконденсация, ее закономерности.

Необратимая поликонденсация, основные закономерности реакции. Поликонденсация на границе раздела фаз. Полигетероциклизация.

Трехмерные полимеры, полимеризационные и поликонденсационные методы их синтеза. Гель-точка, теория и эксперимент.

Дендримеры – особый тип трехмерных, упорядоченных макромолекул. Дивергентный и конвергентный способы синтеза дендримеров. Сверхсшитые полимеры – аналоги дендримеров.

#### Рекомендуемая литература.

1. G.Oudian. Principles of Polymerization. 4-th Edition, Wiley & Sons, 2004. p.834. (перевод 2-ого издания Д.Оудиан, Основы химии полимеров. М., "Мир", 1974).
2. «Handbook of Radical Polymerization». Ed. Kr.Matyjaszewski, T.Davis, Wiley & Sons, 2002, p.920.
3. «Высокомолекулярные соединения», коллектив авторов кафедры ВМС химического ф-та МГУ, (под редакцией А.Б.Зезина), М. Юрайт, 2016.
4. В.И.Киреев, Высокомолекулярные соединения, М., Юрайт, 2014.
5. Ю.Д.Семчиков, Высокомолекулярные соединения, М.:Академия, 2005.
6. А.А.Берлин, С.А.Вольфсон, Н.С.Ениколопян, Кинетика полимеризационных процессов, М., "Химия", 1978.
7. Л.Б.Соколов, Поликонденсация, М., "Химия", 1985.

8. Е.Н.Зильберман, Р.А.Навалокина. Изд-во Высшая школа 84 г. “Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений”.
9. Д.Ф.Гришин, И.Д.Гришин. «Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами», 2010, Нижний Новгород, НГУ им.Лобачевского, электронное учебное пособие, 48с.