

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Ректор Белорусского
государственного университета

А.Д.Король

23 мая 2025 г.

Регистрационный № УД-13911/уч.



КОНТРОЛИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Учебная программа учреждения образования по учебной дисциплине для
специальности:

1-31 05 04 Фундаментальная химия

2025 г.

Учебная программа составлена на основе ОСВО 1-31 05 04-2021, учебного плана Рег. №G31-1-010/уч.от 25.05.2021.

СОСТАВИТЕЛЬ:

Л.Б.Якимцова, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент.

РЕЦЕНЗЕНТ:

В.И.Мартинovich, ведущий специалист по научной организации труда Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», кандидат химических наук.

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

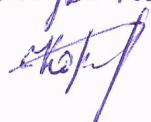
Кафедрой высокомолекулярных соединений БГУ
(протокол № 12 от 16.05.2025);

Научно-методическим советом БГУ
(протокол № 10 от 22.05.2025)

Заведующий кафедрой



А.С.Боковец

Т. В. Коваленко-Радзинская


ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Цели и задачи учебной дисциплины

Цель учебной дисциплины –получение студентами знаний и навыков профессиональной деятельности, касающихся последних достижений в области контролируемого синтеза полимеров и макромолекулярного дизайна.

Задачи учебной дисциплины:

1. Ознакомление будущих специалистов с новейшими достижениями в области синтеза полимеров, а также перспективами развития области в ближайшие годы.
2. Ознакомление с основными подходами подготовки растворителей и мономеров для контролируемого синтеза полимеров по катионному, анионному и радикальному механизмам.
3. Приобретение навыков определения молекулярной массы, макро- и микроструктуры, функциональности и теплофизических свойств полимеров методами гель-проникающей хроматографии, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и ДСК.

Место учебной дисциплины в системе подготовки специалиста с высшим образованием.

Учебная дисциплина относится к модулю «Современные направления химической науки» компонента учреждения высшего образования.

Связи с другими учебными дисциплинами, включая учебные дисциплины компонента учреждения высшего образования, дисциплины специализации и др. (Дисциплина базируется на знаниях, полученных студентами при изучении дисциплин государственного компонента «Высокомолекулярные соединения», «Органическая химия», «Физическая химия» и «Аналитическая химия»).

Требования к компетенциям

Освоение учебной дисциплины «Контролируемая полимеризация» должно обеспечить формирование следующих компетенций:

Специализированные компетенции: предлагать методики направленного синтеза высокомолекулярных соединений с заданной структурной организацией и прогнозируемыми свойствами.

В результате освоения учебной дисциплины студент должен:

знать: основные принципы и подходы для реализации контролируемой полимеризации;

сходство и отличие механизмов контролируемой катионной, анионной, координационной и радикальной полимеризации;

базовые подходы к конструированию сложных макромолекулярных структур с использованием методов контролируемой полимеризации;

основные направления практического использования методов контролируемой полимеризации в синтезе новых полимерных материалов с уникальными свойствами;

уметь: рассчитывать среднечисловую молекулярную массу и функциональность синтезированных полимеров на основе данных ^1H ЯМР спектроскопии;

определять среднечисловую молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимеров методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ);

определять порядок введения мономеров при синтезе три- и мульти-блок сополимеров, основываясь на реакционной способности соответствующих мономеров;

проводить эксперимент в инертной атмосфере; работать с газообразными мономерами;

владеть: современными методиками синтеза полимеров с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и функциональностью.

Структура учебной дисциплины

Дисциплина изучается в 9 семестре. В соответствии с учебным планом всего на изучение учебной дисциплины «Контролируемая полимеризация» отведено **для очной формы** получения высшего образования –108 часов, в том числе 50 аудиторных часов: лекции –32 часов, лабораторные занятия –6 часов, семинарские занятия – 12 часов. **Из них:**

Лекции –32 часа, семинарские занятия –8 часов, лабораторные занятия –6 часов, управляемая самостоятельная работа (УСР) –4 часов.

Трудоемкость учебной дисциплины составляет 3 зачетные единицы.

Форма промежуточной аттестации– экзамен.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел 1 Введение. Контролируемая анионная полимеризация.

Тема 1.1 Процессы полимеризации и их классификация.

Живущие полимеры. Открытие «живой» полимеризации. Принципиальное отличие механизма контролируемой полимеризации от классической. Концепция обратимого обрыва цепи. Основные признаки контролируемой полимеризации.

Тема 1.2 Методика экспериментальных исследований кинетики анионной полимеризации.

Техника проведения эксперимента, подготовка растворителей, мономеров и инициаторов. Реакторы и установки для работы в высоком вакууме. Кинетика анионной полимеризации: инициирование; рост цепи на свободных ионах и ионных парах в полярных растворителях.

Тема 1.3 Полимеризация углеводородных мономеров в неполярных и полярных средах.

Агрегация растущих макромолекул. Полимеризация в присутствии сольватирующих лигандов: основания Льюиса (σ -лиганды); кислоты Льюиса (μ -лиганды). Полимеризация стирола и алкил(мет)акрилатов. Инициирование и побочные реакции. Рост цепи. Классические системы.

Тема 1.4 Синтез сложных макромолекулярных структур методом анионной полимеризации. Применение контролируемой анионной полимеризации.

Синтез блок-сополимеров. Синтез звездообразных полимеров путем: использование многофункциональных инициаторов; применение многофункциональных связывающих агентов; использование дифункциональных мономеров. Синтез звездообразных блок-сополимеров. Графт-сополимеры: методы «прививка к» и «прививка от». Циклические полимеры и дендримеры. Промышленные полимеры: стирол-бутадиеновый каучук; термоэластопласты: поли(стирол-блок-бутадиен-блок-стирол), поли(стирол-блок-изопрен-блок-стирол); поли(стирол-блок-бутадиен-блок-метилметакрилат).

Раздел 2 Полимеризация с раскрытием цикла.

Тема 2.1 Полимеризация сложных и простых циклических эфиров.

Анионная, катионная и координационная полимеризация. Механизм ионно-координационной полимеризации и элементарные стадии реакции: инициирование; рост цепи, побочные реакции (макроциклизация, переэтерификация). Октоат олова и алкоксиды металлов (Sn ; Al ; Ca ; $\text{Ln}(\text{OR})_3$, $\text{Ln} = \text{Y}$, Ln , Yb) как катализаторы контролируемой ионно-координационной полимеризации сложных циклических эфиров. Полимеризация ϵ -капролактона, D,L- и L-лактида и гликолида. Полимеризация пропиленоксида. Полимеризация гексафторпропиленоксида.

Тема 2.2 Комплексные соединения в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла.

Хелатные комплексы Al, Ti, Zn, Fe в контролируемой координационной полимеризации сложных циклических эфиров: О-лиганды (бис-фенолятные лиганды), N-лиганды, О,N-лиганды (лиганды «SALEN» и «SALAN» типа). Стереоспецифическая полимеризация D,L- и L-лактида. Синтез статистических и блок-сополимеров ε-капролактона и лактида.

Тема 2.3 Энзимы и органические соединения в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла.

Энзимы в качестве катализаторов полимеризации лактонов и лактида. Органические соединения (амины, фосфины, карбены) как катализаторы полимеризации сложных циклических эфиров. Стереоспецифическая полимеризация лактида. Сополимеры сложных циклических эфиров и их применение в медицине: доставка лекарственных средств, хирургические нити, протезы.

Раздел 3 Контролируемая катионная полимеризация.

Тема 3.1 Отличия в условиях синтеза и механизмах контролируемой и классической катионной полимеризации.

Мономеры и применение контролируемой катионной полимеризации. Механизмы классической и контролируемой катионной полимеризации. Инициаторы контролируемой катионной полимеризации. Контролируемые передача и обрыв цепи. Псевдокатионная полимеризация. Контролируемая катионная полимеризация пара-метоксистирола, алкилвиниловых эфиров, изобутилена. Техника проведения эксперимента.

Тема 3.2 Контролируемая катионная полимеризация алкилвиниловых эфиров.

Полимеризация изобутилвинилового эфира, инициированная HI/I₂, HI/ZnI₂. Принципы реализации контролируемой полимеризации алкилвиниловых эфиров в присутствии слабых и сильных кислот Льюиса. «Быстрая» полимеризация в присутствии SnCl₄. Гетерогенная контролируемая полимеризация изобутилвинилового эфира. Синтез функционализированных и звездообразных полимеров.

Тема 3.3 Контролируемая катионная полимеризация стирола и его производных.

Мономеры и побочные реакции катионной полимеризации стирола и его производных. Полимеризация стирола с различными каталитическими системами. Каталитические системы на основе TiCl₄. Механизм и кинетические исследования контролируемой катионной полимеризации стирола. Полимеризация пара-третбутоксистирола и синтез поли(гидроксистирола). Поли(алкоксистирол)ы с концевым функционалом.

Тема 3.4 Контролируемая катионная полимеризация других виниловых мономеров и замещенных стиролов.

Полимеризация α -метилстирола, стиролов с акцепторными группами в пара-положении, включая галогензамещенные стиролы. Полимеризация индена, циклопентадиена, β -пинена, N-винилкарбозола.

Тема 3.5 Контролируемая катионная полимеризация изобутилена.

Иницирующие системы на основе BCl_3 , TiCl_4 и $\text{Me}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$. Влияние электронодонорных соединений на механизм полимеризации. Синтез полиизобутиленов с узким молекулярно-массовым распределением. Получение функционализированных полиизобутиленов. Синтез макромономеров на основе полиизобутилена с акрилатными, метакрилатными, эпоксидными группами. Синтез блок-сополимеров с изобутиленом. Синтез multifunctionальных и звездообразных полиизобутиленов.

Тема 3.6 Синтез полиизобутиленов с олефиновыми концевыми группами.

Добавки на основе полиизобутилена. Получение обычного и высокореакционноспособного полиизобутилена. Механизм образования обычных полиизобутиленов. Новые иницирующие системы для синтеза высокореакционноспособных полиизобутиленов. Влияние растворителей, температуры, концентрации мономера, природы электронодонора на характеристики полиизобутилена.

Тема 3.7 Катионная полимеризация в водных средах.

Суспензионная и эмульсионная катионная полимеризация. Полимеризация в водно-органических дисперсиях. Механизм катионной полимеризации в водных средах. Сильные кислоты Бренстеда в качестве соинициаторов полимеризации. Полимеризация п-метоксистирола, стирола и его производных. Полимеризация алкилвиниловых эфиров и изобутилена. Катионная полимеризация диенов (циклопентадиен, изопрен) в суспензии и эмульсии.

Раздел 4 Контролируемая радикальная полимеризация.

Тема 4.1 Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации.

Основные мономеры и регуляторы роста цепи контролируемой радикальной полимеризации. Реакции, лежащие в основе различных методов контролируемой радикальной полимеризации. Контролируемая радикальная полимеризация с использованием нитроксильных радикалов, с переносом атома (ATRP), в присутствии иодосодержащих веществ и молекулярного иода. Основные преимущества и недостатки методов.

Тема 4.2 Контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимого присоединения агента передачи цепи с последующей фрагментацией образовавшегося интермедиата.

Схема контролируемой радикальной полимеризации в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT). Основные передатчики цепи. Мономеры. Синтез статистических и блок-сополимеров. Возможности метода.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Очная (дневная) форма получения высшего образования с применением дистанционных образовательных технологий (ДОТ)

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов УСР	Форма контроля
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Введение. Контролируемая анионная полимеризация.							
1.1	Процессы полимеризации и их классификация.	2						
1.2	Методика экспериментальных исследований кинетики анионной полимеризации.	2						
1.3	Полимеризация углеводородных мономеров в неполярных и полярных средах.	2		2				Опрос
1.4	Синтез сложных макромолекулярных структур методом анионной полимеризации. Применение контролируемой анионной полимеризации.	2					2	Контрольная работа
2	Полимеризация с раскрытием цикла.							
2.1	Полимеризация сложных и простых циклических эфиров.	2		2				Опрос

2.2	Комплексные соединения в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла.	2						
2.3	Энзимы и органические соединения в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла.	2					2	Контрольная работа
3	Контролируемая катионная полимеризация.							
3.1	Отличия в условиях синтеза и механизмах контролируемой и классической катионной полимеризации.	2						
3.2	Контролируемая катионная полимеризация алкилвиниловых эфиров.	2						
3.3	Контролируемая катионная полимеризация стирола и его производных.	2		2				Контрольная работа
3.4	Контролируемая катионная полимеризация других виниловых мономеров и замещенных стиролов.	2						
3.5	Контролируемая катионная полимеризация изобутилена.	2						
3.6	Синтез полиизобутиленов с олефиновыми концевыми группами.	2						
3.7	Катионная полимеризация в водных средах.	2			6			Отчет о выполнении лабораторных исследований
4	Контролируемая радикальная полимеризация.							
4.1	Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации.	2						

4.2	Контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимого присоединения агента передачи цепи с последующей фрагментацией образовавшегося интермедиата.	2		2				Контрольная работа
	Всего	32		8	6		4	

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основная литература

1. Шишонок, М. В. Химия высокомолекулярных соединений : учебное пособие / М. В. Шишонок. – Минск : Вышэйшая школа, 2021. – 624 с.
2. Шишонок, М. В. Модификация полимеров : учебник / М. В. Шишонок. – Минск : Адукацыя і выхаванне, 2024. – 328 с.

Дополнительная литература

1. Костюк, С.В. «Зелёная» катионная полимеризация : катионная полимеризация в водных средах (обзор) / С. В. Костюк // Полимерные материалы и технологии. 2019. Т. 5, № 4. – С. 6-20.
 2. Василенко, И. В. Синтез функционализированных полимеров методами контролируемой полимеризации / И.В. Василенко, Д.И. Шиман, Ю.А. Пискун, А.В. Радченко, А.Н. Фролов, Л.В. Гапоник, С.В. Костюк // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 10 / редкол.: О.А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2014. – С. 178–192.
 3. Костюк, С. В. Дизайн современных каталитических систем катионной, координационной и радикальной полимеризации стирола, его производных и высших α -олефинов / С.В. Костюк, И.В. Василенко, Ф.Н. Капуцкий, А.В. Радченко, А.Н. Фролов, Ю.А. Пискун, Д.И. Шиман, Л.В. Гапоник // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып 3 / под ред. О.А. Ивашкевича. – Минск : БГУ, 2008. – С. 180–203.
 4. Костюк, С. В. «Живая» катионная полимеризация стирола в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{SnCl}_4/\text{Ph}_3\text{CCl}$ / С.В. Костюк, А.Ю. Дубовик, Д.И. Шиман, Л.В. Гапоник, В.П. Мардыкин, Ф.Н. Капуцкий, Л.М. Антипин // Доклады НАН Б. – 2004. – Т. 48. – С. 62–64.
- Костюк, С. В. Катионная полимеризация стирола в системах на основе изобутилалюминийдихлорида / С.В. Костюк, В.П. Мардыкин, Л.В. Гапоник, Ф.Н. Капуцкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 1. – С. 93–95.

Перечень рекомендуемых средств диагностики и методика формирования итоговой отметки

Для диагностики компетенций используются следующие средства текущей аттестации: контрольная работа; опрос на аудиторных занятиях; письменный отчет о выполнении лабораторных исследований.

Формой промежуточной аттестации по дисциплине «Контролируемая полимеризация» учебным планом предусмотрен экзамен.

Для формирования итоговой отметки по учебной дисциплине используется модульно-рейтинговая система оценки знаний студента, дающая возможность проследить и оценить динамику процесса достижения целей

обучения. Рейтинговая система предусматривает использование весовых коэффициентов для текущей и промежуточной аттестации студентов по учебной дисциплине.

Формирование итоговой отметки в ходе проведения контрольных мероприятий текущей аттестации (примерные весовые коэффициенты, определяющие вклад текущей аттестации в отметку при прохождении промежуточной аттестации):

- контрольная работа – 40 %;
- ответы на семинарских занятиях – 30 %;
- отчет о выполнении лабораторных исследований – 30 %.

Итоговая отметка по дисциплине рассчитывается на основе итоговой отметки текущей аттестации (модульно-рейтинговой системы оценки знаний) 40 % и экзаменационной отметки 60 %.

Примерный перечень заданий для управляемой самостоятельной работы

Тема 1.4. Синтез сложных макромолекулярных структур методом анионной полимеризации. Применение контролируемой анионной полимеризации. (2 часа)

Синтез блок-сополимеров полистирол-блок-полибутадиен-блок-полистирол и полистирол-блок-полиизопрен-блок-полистирол с использованием дифункциональных инициаторов. Применение указанных блок-сополимеров.

Синтез звездообразных полимеров стирола и бутадиена с использованием многофункционального инициатора, многофункционального связывающего агента, дифункционального мономера.

Синтез сложных макромолекулярных структур: асимметричных звезд с асимметрией молекулярной массы, топологической асимметрией, с разными полимерами в качестве лучей.

Синтез графт-сополимеров методами «прививка к», прививка «от», «метод макромономера». Применение графт-сополимеров.

Форма контроля – контрольная работа.

Тема 2.3. Энзимы и органические соединения в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла. (2 часа)

Преимущества использования энзимов в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла. Названия энзимов, используемых в полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона, δ -валеролактона.

Механизм полимеризации с раскрытием цикла сложных циклических эфиров в присутствии энзимов.

Формулы и названия органических катализаторов полимеризации с раскрытием цикла.

Механизм полимеризации с раскрытием цикла лактида с 1,5,7-триазабицикло-[4,4,0]дец-5-еном, 4-диметиламинопиридином.

Форма контроля – контрольная работа.

Примерный перечень лабораторных занятий

1. Катионная гомо- и сополимеризация β -мирцена в водной эмульсии (6 ч).

Форма контроля – письменный отчет о выполнении лабораторных исследований.

Примерная тематика семинарских занятий

1. Полимеризация углеводородных мономеров в неполярных и полярных средах (2 ч).
2. Полимеризация сложных и простых циклических эфиров (2 ч).
3. Контролируемая катионная полимеризация стирола и его производных (2 ч).
4. Контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимого присоединения агента передачи цепи с последующей фрагментацией образовавшегося интермедиата (2 ч).

Формы контроля – опрос, контрольная работа.

Описание инновационных подходов и методов к преподаванию учебной дисциплины

При организации образовательного процесса используются:

- **методы и приемы развития критического мышления**, которые представляют собой систему, формирующую навыки работы с информацией в процессе чтения и письма; понимании информации как отправного, а не конечного пункта критического мышления;

- **метод учебной дискуссии**, который предполагает участие студентов в целенаправленном обмене мнениями, идеями для предъявления и/или согласования существующих позиций по определенной проблеме. Использование метода обеспечивает появление нового уровня понимания изучаемой темы, применение знаний (теорий, концепций) при решении проблем, определение способов их решения.

Методические рекомендации по организации самостоятельной работы

Для организации самостоятельной работы необходимо:

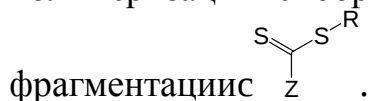
- разработка и размещение на образовательном портале заданий к семинарским занятиям;
- наличие методических указаний по проведению лабораторных работ с разъяснениями требований по их выполнению;
- использование современных информационных технологий: размещение в сетевом доступе учебных и учебно-методических материалов
- программы учебной дисциплины, заданий, списка рекомендуемой литературы.

Примерный перечень вопросов к экзамену

1. Основные признаки контролируемой полимеризации. Принципиальное отличие механизма контролируемой радикальной полимеризации от классической.
2. Мономеры, катализаторы контролируемой катионной полимеризации. Схема полимеризация *пара*-метоксистирола в присутствии HI и ZnI_2 . Преимущества контролируемой катионной полимеризации.
3. Структурные формулы, характеристика мономеров, катализаторы «живой» анионной полимеризации. Схема реакции «живой» полимеризации стирола в тетрагидрофуране в присутствии катализатора Шварца.
4. Структурные формулы, характеристика сложных циклических эфиров, способных вступать в полимеризацию с раскрытием цикла. Механизмы контролируемой полимеризации циклических мономеров.
5. Механизм координационной полимеризации ϵ -капролактона, катализируемой бис(2-этилгексаноатом олова II). Достоинства и недостатки катализатора.
6. Техники контролируемой радикальной полимеризации: полимеризация в присутствии стабильных радикалов (SFRP), полимеризация с переносом атомов (ATRP), обратимое присоединение агента передачи цепи с последующей фрагментацией образовавшегося интермедиата (RAFT).
7. Методы синтеза графт-сополимеров. Приведите схемы трех методов.
8. Какие существуют типы асимметрии в синтезе звездообразных полимеров? Проиллюстрируйте их.
9. Синтетические возможности контролируемой полимеризации. Схемы получения гомо- и сополимеров, различных по составу, структуре цепи, функциональности.
10. Приведите химические формулы соединений, используемых для синтеза звездообразных полимеров: многофункционального инициатора 1,3,5-трис(1-фенилэтил)бензола, многофункциональных связывающих агентов 1,2,4,5-тетра(бромметил)бензола и 1,3,5-трис(1-фенилэтил)бензола, дифункционального мономера дивинилбензола.
11. Определите механизм и напишите схему контролируемой полимеризации алкилвиниловых эфиров $CH_2=CH-OR$ в присутствии каталитической системы HI/I₂.
12. Приведите схему полимеризации гексафторпропиленоксида в присутствии CsF и TG.
13. Напишите схему контролируемой анионной полимеризации пропиленоксида в присутствии пентафторфенилборана $B(C_6F_5)_3$ и структурные формулы его производных.
14. Напишите схему контролируемой анионной полимеризации пропиленоксида в присутствии KOH. Где используется полипропиленоксид?
15. Напишите формулы лигандов μ -типа и приведите их названия.

16. Напишите структурные формулы лигандов σ -типа: тетраметиленамина и дибензо-18-краун-6. Что такое хелатирующие лиганды и как они влияют на стабильность активных центров?

17. Напишите схему реакции контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-



18. Напишите схемы побочных реакций, протекающих при контролируемой анионной полимеризации метакрилатов.

19. Кинетика идеальной “живой” анионной полимеризации.

20. Контролируемая анионная полимеризация в присутствии сольватирующих лигандов. Какие соединения Льюиса относятся к σ -лигандам, π -лигандам? Приведите схему образования комплекса между гидридом лития и триизобутилалюминием.

21. Ионы и ионные пары контролируемой анионной полимеризации. Для каких типов ионов и ионных пар константа скорости роста цепи выше? Какие растворители могут быть использованы для контролируемой анионной полимеризации стирола?

22. Напишите структурные формулы стирола и его производных: α -метилстирола, индена, пара-замещенных и алкоксистиролов, пара-замещенных алкилстиролов, стиролов с акцепторными группами в пара-положении.

23. Напишите схему реакции полимеризации цикlopentadiена с активатором SnCl_4 и инициатором R-Cl . Какие добавки способствуют протеканию контролируемой полимеризации цикlopentadiена? Приведите структурные формулы добавок.

24. Влияние различных кислот Льюиса на полимеризацию изобутилвинилового эфира. Расположите кислоты Льюиса следующего химического строения: SnCl_4 , SnI_2 , ZnI_2 , SnCl_2 , BF_3OEt_2 в порядке увеличения скорости катионной полимеризации изобутилвинилового эфира.

25. Напишите основные побочные реакции катионной полимеризации стирола и его производных.

26. Приведите механизм реакции полимеризации β -пинена. Напишите формулу кислоты Льюиса, которая может быть использована для реализации контролируемой полимеризации β -пинена. Схема и условия синтеза высокомолекулярных поли(β -пиненов) при комнатной температуре.

27. Полимеризация изобутилвинилового эфира протекает в толуоле при 25°C и инициирована в одном случае HI/ZnI_2 , а в другом $-\text{HI/I}_2$. Приведите обоснование, в каком случае полимеризация не будет контролируемой?

28. Контролируемая катионная полимеризация изобутилена. Приведите состав инициирующих систем на основе BCl_3 , TiCl_4 и $\text{Me}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ и оцените насколько полимеризацию изобутилена в их присутствии можно считать контролируемой.

29. Назовите принципы реализации контролируемой катионной полимеризации в присутствии слабых кислот Льюиса.

30. Напишите реакцию полимеризации *пара*-третбутоксистирола и синтез поли(гидроксистирола).

31. Синтез полиизобутиленов с концевыми функциональными группами путем использования функциональных инициаторов с эпоксигруппами. Приведите структурные формулы этих инициаторов и схему реакции полимеризации с одним из них.

32. Какой реагент при полимеризации изобутилвинилового эфира в присутствии “сильных” кислот Льюиса (EtAlCl_2), генерирующих слабонуклеофильные противоионы, способствует сужению молекулярно-массового распределения?

33. Напишите реакцию получения поли(алкоксистиролов) с концевым функционалом методами функционального инициатора и «заглушки» концов.

34. Синтез макромономеров, содержащих блоки полиизобутилена, винилового эфира, акрилата натрия, эпоксидные и др. в присутствии тетрабутиламмонийбромида. Приведите схемы реакций.

35. Какое влияние оказывают температура и природа эфира на механизм полимеризации изобутилвинилового эфира в присутствии “сильных” кислот Льюиса (EtAlCl_2), генерирующих слабонуклеофильные противоионы?

36. Напишите схему синтеза звездообразных полимеров полимеризацией алкоксистиролов.

37. Напишите схему реакции синтеза звездообразных полиизобутиленов методом функционального инициатора с многоступенчатым процессом синтеза в присутствии TiCl_4 .

38. Укажите достоинства и недостатки каталитических систем основе TiCl_4 при полимеризации стирола. Какая каталитическая система, не содержащая TiCl_4 , предложена для катионной полимеризации стирола? Приведите механизм и условия полимеризации с этой каталитической системой.

39. Напишите схему реакции синтеза звездообразных полиизобутиленов методом дифункционального мономера в присутствии TiCl_4 и пиридина.

40. Напишите схемы реакций полимеризации α -метилстирола. Влияние на полимеризацию кислоты Льюиса и химического строения инициатора. Какой инициатор «плохой» для контролируемой полимеризации α -метилстирола, а с каким полимеризация протекает по механизму «живых» цепей?

41. Приведите структурные формулы и названия мономеров, полимеризующихся с раскрытием цикла с образованием сложных полиэфиров.

42. Комплексы Ti диалканоламинными лигандами. Напишите три структурные формулы титаноканов. Приведите механизм полимеризации ϵ -капролактона в присутствии комплексов Ti диалканоламинными лигандами.

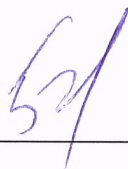
43. Какие соединения являются инициаторами катионной полимеризации с раскрытием цикла? Напишите их формулы. Приведите схему катионной полимеризации лактида с раскрытием цикла, иницируемую $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$. Что можно сказать о среднечисловой молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении образующихся продуктов полимеризации?

44. Карбены в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла. Приведите схему и механизм реакции полимеризации ϵ -капролактона с карбеном. |

ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УО

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)
Учебная дисциплина не требует согласования			

Заведующий кафедрой
высокомолекулярных соединений
кандидат химических наук



А.С.Боковец

16.05.2025

ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ УО

на ____/____ учебный год

№ п/п	Дополнения и изменения	Основание

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры
_____ (протокол № ____ от _____ 202_ г.)

Заведующий кафедрой

УТВЕРЖДАЮ
Декан факультета
