

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Ректор Белорусского
государственного университета

_____ А.Д.Король

27 июня 2025 г.

Регистрационный №3169/м.



КОНТРОЛИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Учебная программа учреждения образования по учебной дисциплине для
специальности:

7-06-0531-01 Химия

Профилизация: Химический дизайн новых материалов

2025 г.

Учебная программа составлена на основе ОСВО 7-06-0531-01-2023, учебного плана № М44-5.5-04/уч. от 29.12.2022.

СОСТАВИТЕЛЬ:

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

РЕЦЕНЗЕНТ:

А.П.Поликарпов, заведующий лабораторией синтеза и исследования свойств ионообменных волокон Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», кандидат химических наук.

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой высокомолекулярных соединений БГУ
(протокол № 13 от 19.06.2025)

Научно-методическим советом БГУ
(протокол № 11 от 26.06.2025)

Заведующий кафедрой



А.С.Боковец

Новосильникова-Робинсона
А.С.Боковец

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Цели и задачи учебной дисциплины

Цель учебной дисциплины – освоение современных подходов к проведению контролируемой полимеризации, позволяющей синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой, низкой полидисперсностью и широкими возможностями макромолекулярного дизайна.

Задачи учебной дисциплины:

1. Ознакомление магистрантов с последними достижениями в области контролируемой полимеризации, а также перспективами её развития в ближайшие годы.

2. Использование методов контролируемой полимеризации в синтезе функционализированных (со)полимеров, а также более сложных макромолекулярных структур, в том числе регио- и стереорегулярных: тройных блок-сополимеров, градиентных и звездообразных (со)полимеров.

Место учебной дисциплины в системе подготовки специалиста с высшим образованием.

Учебная дисциплина относится к модулю «Направленный органический синтез» 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», «Аналитическая химия» и компонента учреждения высшего образования «Модификация полимеров»).

Требования к компетенциям

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

Специализированные компетенции:

Осуществлять функционализацию органических молекул на основании теоретических знаний о связи между химическим составом, пространственной структурой и свойствами.

В результате освоения учебной дисциплины магистрант должен:

знать: основные принципы и подходы для реализации контролируемой 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: проводить эксперимент в инертной атмосфере; иметь навыки работы с газообразными мономерами;

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

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

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

иметь навык: синтеза полимеров с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и функциональностью по современным методикам.

Структура учебной дисциплины

Дисциплина изучается в 3 семестре. В соответствии с учебным планом всего на изучение учебной дисциплины «Контролируемая полимеризация» отведено для **очной формы** получения высшего образования – 90 часов, в том числе 36 аудиторных часов, лекции – 26 часов, семинарские занятия – 10 часов.

Из них:

Лекции – 16 часов + 10 часов ДОТ, семинарские занятия – 4 часа + 2 часа ДОТ, управляемая самостоятельная работа (УСР) – 4 часа.

Трудоемкость учебной дисциплины составляет 3 зачетные единицы.

Форма промежуточной аттестации – экзамен.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел 1 Контролируемая анионная полимеризация.

Тема 1.1 Классификация процессов цепной полимеризации.

Отличия цепной и ступенчатой полимеризации. Элементарные реакции цепной полимеризации. Полимеризация с гетерогенными катализаторами Циглера-Натта. Отличие механизма контролируемой полимеризации от классической. Обратимый обрыв цепи. Основные признаки контролируемой полимеризации. Синтетические возможности контролируемой полимеризации. «Живущие» полимеры. Открытие и развитие области.

Тема 1.2 Кинетика и техника проведения контролируемой анионной полимеризации.

Мономеры, инициаторы, растворители контролируемой анионной полимеризации. Техника проведения эксперимента. Кинетика идеальной «живой» полимеризации. Ионы, ионные пары и их агломераты. Инициирование, рост цепи на свободных ионах и ионных парах в полярных и неполярных растворителях.

Тема 1.3 Контролируемая анионная полимеризация (мет)акрилатов, пропиленоксида, гексафторпропиленоксида.

Выбор инициатора и лигандов контролируемой анионной полимеризации (мет)акрилатов. Побочные реакции. Полимеризация в присутствии сольватирующих лигандов: оснований Льюиса (σ -лиганды), кислот Льюиса (μ -лиганды). Инициаторы контролируемой полимеризации пропиленоксида. Полимеризация в присутствии трис(пентафторфенил)борана и его производных. Промышленные способы контролируемой полимеризации гексафторпропиленоксида.

Тема 1.4 Синтез сложных макромолекулярных структур контролируемой анионной полимеризацией и их применение.

Синтез и применение блок-сополимеров. Синтез симметричных звездообразных полимеров с использованием многофункциональных инициаторов, многофункциональных связывающих агентов, дифункциональных мономеров. Синтез звездообразных блок-сополимеров, асимметричных звезд. Синтез графтсополимеров путем «прививки к» и «прививки от». Циклические полимеры и дендримеры.

Раздел 2 Полимеризация с раскрытием цикла.

Тема 2.1 Полимеризация с раскрытием цикла сложных циклических эфиров.

Мономеры контролируемой полимеризации с раскрытием цикла. Анионная, катионная, координационная полимеризация с раскрытием цикла. Механизм, катализаторы, элементарные стадии реакции ионно-координационной полимеризации, побочные реакции (макроциклизация, переэтерификация). Октоат олова и алкоксиды металлов в качестве

катализаторов контролируемой ионно-координационной полимеризации сложных циклических эфиров. Полимеризация ϵ -капролактона.

Тема 2.2 Комплексные соединения в полимеризации сложных циклических эфиров.

Комплексные соединения как катализаторы полимеризации с раскрытием цикла. Хелатные комплексы алюминия, титана, цинка, железа в контролируемой координационной полимеризации сложных циклических эфиров: О-лиганды (бис-фенолятные лиганды), N-лиганды, О,N-лиганды (лиганды «SALEN» и «SALAN» типа). Дентантность лигандов. Полимеризация ϵ -капролактона в присутствии комплексов Ti с диалканоламинными лигандами. Полимеризация D,L-лактида.

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

Энзимы и органические соединения (амины, фосфины, карбены) как катализаторы полимеризации сложных циклических эфиров. Полимеризация ϵ -капролактона в присутствии карбенов. Стереоспецифическая полимеризация лактида. Статистические и блоксополимеры ϵ -капролактона и лактида. Применение сополимеров сложных циклических эфиров.

Раздел 3 Контролируемая катионная полимеризация.

Тема 3.1 Условия синтеза и механизмы классической и контролируемой катионной полимеризации.

Мономеры и применение контролируемой катионной полимеризации. Механизм классической катионной полимеризации. Инициаторы контролируемой катионной полимеризации. Контролируемые иницирование, передача и обрыв цепи. Псевдокатионная полимеризация. Контролируемая катионная полимеризация пара-метоксистирола, алкилвиниловых эфиров, изобутилена. Введение мономера методами IMA, AMI.

Тема 3.2 Контролируемая катионная полимеризация алкилвиниловых эфиров.

Сравнение полимеризации изобутилвинилового эфира, инициированной HI/I₂ и HI/ZnI₂. Принципы реализации контролируемой полимеризации алкилвиниловых эфиров в присутствии слабых и сильных кислот Льюиса. Гетерогенная контролируемая полимеризация изобутилвинилового эфира. Синтез функционализированных полимеров. Телехелатные полимеры, макромономеры. Синтез звездообразных полимеров с использованием многофункциональных инициаторов, связующих агентов, дифункциональных мономеров.

Тема 3.3 Контролируемая катионная полимеризация стирола, его производных и других виниловых мономеров.

Мономеры и основные побочные реакции контролируемой катионной полимеризации стирола и его производных. Полимеризация стирола, α -метилстирола, пара-алкоксистирола, гидроксистирола с использованием

различных каталитических систем. Поли(алкоксистирол)ы с концевым функционалом. Полимеризация галогензамещенных стиролов, индена, циклопентадиена, β -пинена, N-винилкарбозола.

Тема 3.4 Контролируемая катионная полимеризация изобутилена.

Полимеризация изобутилена с иницирующими системами на основе BCl_3 , TiCl_4 и $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$. Влияние электронодонорных соединений на механизм контролируемой катионной полимеризации. Синтез функционализированных полиизобутиленов. Получение макромономеров с использованием функциональных инициаторов. Синтез блок-сополимеров изобутилена со стиролом, α -метилстиролом, изобутилвиниловым эфиром. Синтез звездообразных блок-сополимеров изобутилена.

Тема 3.5 Контролируемая катионная полимеризация в присутствии воды.

Диэтилэфират трифторида бора в качестве соинициатора «живой» катионной полимеризации стирола и его производных. Механизм и кинетика полимеризации с соинициатором трис(пентафторфенил)бораном в присутствии воды. Суспензионная и эмульсионная катионная полимеризация. Механизм катионной полимеризации в водных средах. Катионная полимеризация диенов (циклопентадиен, изопрен) в суспензии и эмульсии. Полимеризация алкилвиниловых эфиров и изобутилена.

Раздел 4 Контролируемая радикальная полимеризация.

Тема 4.1 Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации.

Мономеры и регуляторы роста цепи контролируемой радикальной полимеризации. Реакции, лежащие в основе различных методов контролируемой радикальной полимеризации. Контролируемая радикальная полимеризация с использованием: нитроксильных радикалов, переноса атомов (ATRP), обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT), иодосодержащих веществ и молекулярного иода. Схема и возможности метода RAFT. Синтез статистических и блок-сополимеров. Основные преимущества и недостатки методов.

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	Контролируемая анионная полимеризация.							
1.1	Классификация процессов цепной полимеризации.	2						
1.2	Кинетика и техника проведения контролируемой анионной полимеризации.	2						Экспресс-опрос
1.3	Контролируемая анионная полимеризация (мет)акрилатов, пропиленоксида, гексафторпропиленоксида.	2					2	Контрольная работа
1.4	Синтез сложных макромолекулярных структур контролируемой анионной полимеризацией и их применение.	2		2				Опрос
2	Полимеризация с раскрытием цикла.							
2.1	Полимеризация с раскрытием цикла сложных циклических эфиров.	2		2				Опрос
2.2	Комплексные соединения в полимеризации сложных циклических эфиров.	2					2	Контрольная работа

2.3	Энзимы и органические соединения в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла.	2						
3	Контролируемая катионная полимеризация.							
3.1	Условия синтеза и механизмы классической и контролируемой катионной полимеризации.	2						
3.2	Контролируемая катионная полимеризация алкилвиниловых эфиров.	2 (ДОТ)						
3.3	Контролируемая катионная полимеризация стирола, его производных и других виниловых мономеров.	2 (ДОТ)		2 (ДОТ)				Контрольная работа
3.4	Контролируемая катионная полимеризация изобутилена.	2 (ДОТ)						
3.5	Контролируемая катионная полимеризация в присутствии воды.	2 (ДОТ)						
4	Контролируемая радикальная полимеризация.							
4.1	Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации.	2 (ДОТ)						Экспресс-опрос
	Всего	26		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.
5. Никишев П. А. Синтез функционализированного полиизобутилена и его блок-сополимеров с D,L-лактидом / П.А. Никишев[и др.] // Журнал Бел. гос. университета. Химия. – 2019. – Т. 2. – С. 40-50.

Перечень рекомендуемых средств диагностики и методика формирования итоговой отметки

Для диагностики компетенций используются следующие средства текущей аттестации: контрольная работа; экспресс-опрос на лекционных и опрос на семинарских занятиях.

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

Для формирования итоговой отметки по учебной дисциплине используется модульно-рейтинговая система оценки знаний магистранта, дающая возможность проследить и оценить динамику процесса достижения целей обучения. Рейтинговая система предусматривает использование весовых

коэффициентов для текущей и промежуточной аттестации магистрантов 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 %;
- ответы на лекционных занятиях – 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 1.3. Контролируемая анионная полимеризация (мет)акрилатов, пропиленоксида, гексафторпропиленоксида. (2 часа)

Выбор инициатора для контролируемой анионной полимеризации (мет)акрилатов.

Схемы побочных реакций, протекающих при контролируемой анионной полимеризации (мет)акрилатов.

Схема контролируемой анионной полимеризации пропиленоксида в присутствии трис(пентафторфенил)борана $B(C_6F_5)_3$.

Схема контролируемой анионной полимеризации пропиленоксида в присутствии КОН.

Схема реакции полимеризации гексафторпропиленоксида в присутствии Cs и TG.

Схема реакции типичной промышленной полимеризации гексафторпропиленоксида.

Форма контроля – контрольная работа.

Тема 2.2. Комплексные соединения в полимеризации сложных циклических эфиров. (2 часа)

Формулы соединений, являющихся инициаторами анионной полимеризации с раскрытием цикла.

Формулы соединений, являющихся инициаторами катионной полимеризации с раскрытием цикла.

Структурные формулы и названия катализаторов координационной полимеризации с раскрытием цикла сложных циклических эфиров, их достоинства и недостатки.

Формулы О-донорных лиганд, N-донорных (тетрадентантных, тридентантных, бидентантных и монодентантных) лиганд.

Форма контроля – контрольная работа.

Примерная тематика семинарских занятий

1. Синтез сложных макромолекулярных структур контролируемой анионной полимеризацией и их применение (2 ч).
2. Полимеризация с раскрытием цикла сложных циклических эфиров (2 ч).
3. Контролируемая катионная полимеризация стирола, его производных и других виниловых мономеров (2 ч).

Формы контроля – опрос, контрольная работа.

Описание инновационных подходов и методов к преподаванию учебной дисциплины

При организации образовательного процесса используются:

- **интерактивное обучение**, которое подразумевает постоянное взаимодействие преподавателя с магистрантами, магистрантов друг с другом, в результате чего происходит взаимный обмен информацией, а действия участников образовательного процесса влияют друг на друга;
- **оценка и обратная связь в образовательном процессе**, которые способствуют более глубокому и продуктивному обучению магистрантов, потому что позволяют осуществлять преподавателю многоуровневую обратную связь, начиная от общих комментариев к работе до детальных замечаний;
- **метод учебной дискуссии**, который предполагает участие магистрантов в целенаправленном обмене мнениями и обеспечивает появление нового уровня понимания изучаемой темы, применение знаний 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;
- 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. Формулы и названия «органических катализаторов» полимеризации с раскрытием цикла.
2. Механизм координационной полимеризации ϵ -капролактона, катализируемой бис(2-этилгексаноатом олова II). Достоинства и недостатки катализатора.
3. Синтетические возможности контролируемой полимеризации. Схемы получения гомо- и сополимеров, различных по составу, структуре цепи, функциональности.

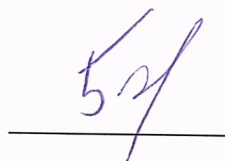
4. Схема контролируемой анионной полимеризации пропиленоксида в присутствии гидроксида калия. Области использования полипропиленоксида.
5. Предполагаемые механизмы полимеризации лактида с 1,5,7-триазобицикло-[4,4,0]дец-5-ен)ом и (4-диметиламинопиридином).
6. Структурные формулы лигандов σ -типа: тетраметилендиамина и дибензо-18-краун-6. Хелатирующие лиганды и их влияние на стабильность активных центров.
7. Структурные формулы стирола и его производных: α -метилстирола, индена, пара-замещенных алкоксистиролов, алкилстиролов, стиролов с акцепторными группами в пара-положении.
8. Основные побочные реакции катионной полимеризации стирола и его производных.
9. Принципы реализации контролируемой катионной полимеризации в присутствии слабых кислот Льюиса.
10. Синтез полиизобутиленов с концевыми функциональными группами за счет использования функциональных инициаторов с эпоксидными группами. Структурные формулы указанных инициаторов и схема реакции полимеризации с одним из них.
11. Схемы реакций синтеза макромономеров, содержащих блоки изобутилена, винилового эфира, акрилата натрия, эпоксидные и др. в присутствии тетрабутиламмонийбромиды.
12. Схема реакции синтеза звездообразных полиизобутиленов методом функционального инициатора с многоступенчатым процессом синтеза в присутствии TiCl_4 .
13. Механизм полимеризации с раскрытием цикла сложных циклических эфиров в присутствии липазы.
14. Схема реакции синтеза звездообразных полиизобутиленов методом дифункционального мономера в присутствии TiCl_4 и пиридина.
15. Схема катионной полимеризации лактида с раскрытием цикла, иницируемой $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$. Среднечисловая молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение продуктов полимеризации.
16. Структурные формулы, характеристики сложных циклических эфиров, способных вступать в полимеризацию с раскрытием цикла. Механизмы контролируемой полимеризации циклических мономеров.
17. Контролируемая анионная полимеризация в присутствии сольватирующих лиганд. Соединения Льюиса, относящиеся к σ -лигандам, μ -лигандам. Схема образования комплекса между гидридом лития и триизобутилалюминием.
18. Преимущества использования энзимов в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла. Энзимы, применяемые в полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона, δ -валеролактона.
19. Схема реакции полимеризации циклопентадиена с активатором SnCl_4 и инициатором R-Cl . Структурные формулы добавок, способствующих протеканию контролируемой полимеризации циклопентадиена.

20. Схема и механизм реакции полимеризации ϵ -капролактона в присутствии карбена в качестве катализатора полимеризации.

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

19.06.2025

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
