

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# **ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Учебно-методическое пособие для вузов

Воронеж  
Издательский дом ВГУ  
2015

## ПРОГРАММА СЕМИНАРОВ И КОЛЛОКВИУМОВ

### 1. Основные понятия. Классификация полимеров. Молекулярные массы, фракционирование

Полимер, олигомер, соотношение понятий «полимер» и «высокомолекулярное соединение». Макромолекула, составное звено, составное повторяющееся звено, мономерное звено. Степень (коэффициент) полимеризации.

Общие принципы классификации полимеров. Гомо- и гетероцепные полимеры. Классификация по происхождению и химической природе. Структурные формы макромолекул.

Процессы образования полимеров и сополимеров. Типы сополимеров: статистические, чередующиеся, блок-сополимеры и привитые.

Кристаллические полимеры. Типы кристаллических образований (монокристаллы, фибриллы, сферолиты). Аморфные полимеры. Три физических состояния аморфных полимеров: стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее.

Стереохимия полимеров. Химическая изомерия, *цис*-, и *транс*-изомерия, стереоизомерия. Контурная длина цепи.

Полимолекулярность (полидисперсность). Средние молекулярные массы (среднемассовая, среднечисловая, средневязкостная). Методы определения молекулярных масс: осмометрия, вискозиметрия, светорассеяние, эксклюзионная хроматография, по концевым группам.

Фракционирование полимеров. Типы и методы фракционирования. Понятие о молекулярно-массовом распределении.

### 2. Радикальная полимеризация

Мономеры полимеризации. Общая схема полимеризационного процесса. Инициирование. Основные группы инициаторов, их распад. Реакции роста, обрыва и передачи цепи. Ингибиторы и замедлители. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Особенности полимеризации при высоких степенях превращения, «гель-эффект». Псевдоживая радикальная полимеризация.

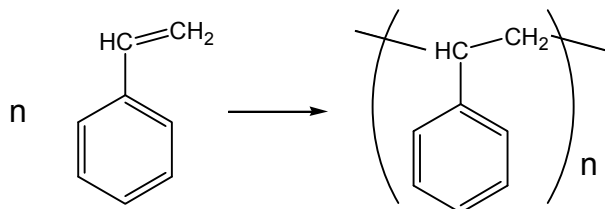
Полимеры радикальной полимеризации: полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полимеры акрилового и метакрилового рядов, полибутадиен и сополимеры бутадиена, полиизопрен.

Совместная полимеризация. Бинарная сополимеризация: элементарные реакции, уравнение состава сополимера.

Особенности способов проведения полимеризации: в блоке, в растворе, в суспензии, в эмульсии, в газообразном состоянии.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### Работа 1. Полимеризация стирола в суспензии



**Цель работы:** синтез полистирола в условиях суспензионной полимеризации, определение выхода полимера (конверсия мономера).

#### Реактивы

Стирол ( $d_4^{20} = 0,906$ )	5,0 г.
Инициатор (азодиизобутиронитрил)	0,15–0,25 г.
Диспергатор (поливиниловый спирт)	0,4 г.
Вода дистиллированная	50 см <sup>3</sup> .
Растворители (толуол, диоксан, ацетон и др.).	

#### Приборы

Пробирка трехгорлая (100–150 см<sup>3</sup>), мешалка с затвором, электромотор с регулятором оборотов, обратный холодильник, колба Эрленмейера (25 см<sup>3</sup>), баня водяная, колба Бунзена, воронка Бюхнера, воронка, цилиндры мерные, пипетки, весы аналитические.

#### Ход работы

Собирают прибор (рис. 1) и проверяют работу и центровку мешалки, параллельно нагревая водяную баню. Через свободное горло реактора, используя воронку, вводят сначала диспергатор, а затем дистиллированную воду. Пускают мешалку и помещают реактор в горячую баню, установив необходимое число оборотов мешалки. В конической плоскодонной колбе готовят раствор инициатора в стироле.

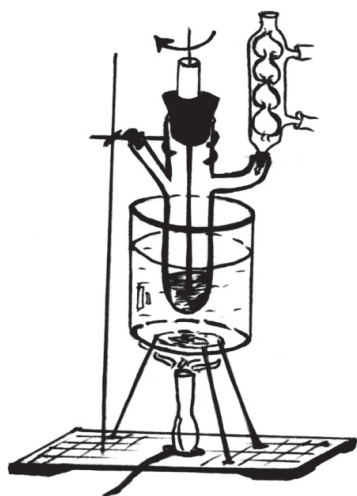


Рис. 1. Прибор для проведения полимеризации в суспензии

После полного растворения диспергатора в воде через свободное горло реактора, не прекращая перемешивания, вводят приготовленный раствор инициатора в стироле и нагревают образовавшуюся дисперсию мономера на горячей водяной бане (60–80 °С) 1,5–2,0 ч, поддерживая постоянное число оборотов мешалки.

По истечении указанного времени реактор, не выключая мешалки, охлаждают до 20–25 °С, сменив горячую воду в бане на холодную (время охлаждения 3–5 мин). Охлажденную смесь переносят на воронку Бюхнера, фильтруют, многократно промывая на фильтре водой. При налипании образовавшегося полимера на мешалку его счищают ножом и также промывают на воронке Бюхнера. Отфильтрованный полимер сушат на воздухе, взвешивают и подсчитывают выход.

## **Работа 2. Определение молекулярной массы полистирола**

**Цель работы:** определение характеристической вязкости раствора полистирола и расчет его средней молекулярной массы.

### ***Реактивы***

Полистирол.

Растворители (толуол, диоксан, ацетон).

### ***Приборы***

Вискозиметр Оствальда – Пинкевича, воронка, цилиндры мерные, пипетки (2–10 см<sup>3</sup>), колбы Эрленмейера (50 см<sup>3</sup>), бюксы, шкаф сушильный, фильтры, секундомер, весы аналитические.

### ***Ход работы***

Для определения вязкости полимерного раствора измеряют время истечения *равных* объемов раствора и растворителя через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре.

Для этого готовят раствор полимера, растворяя 0,3–0,5 г полистирола в 30 см<sup>3</sup> толуола. Раствор фильтруют через складчатый фильтр в колбу емкостью 50–100 см<sup>3</sup>. Колбу с отфильтрованным раствором закрывают пробкой. Концентрацию полученного раствора определяют по методу «сухого остатка». Для этого 2 см<sup>3</sup> раствора мерной пипеткой переносят в предварительно взвешенный на аналитических весах стеклянный бюкс, а затем осторожно нагревают последний на слабо нагретой плитке (под тягой!) до почти полного испарения растворителя, *не допуская сильного нагрева* сухого остатка (это приводит к термодеструкции полимера и ошибкам определения). Затем бюкс переносят в воздушный термостат и доводят до постоянной массы при 80–100 °С. Охлаждение бюкса проводят в эксикаторе. По массе сухого остатка рассчитывают концентрации стартового и всех последующих растворов, выражая их в граммах полимера на 100 см<sup>3</sup> раствора (г/дл).

Измерение времени истечения растворителя и растворов выполняют в вискозиметре Оствальда – Пинкевича (рис. 2) при 20 °С. Перед работой

вискозиметр тщательно промывают органическим растворителем (диоксан, ацетон), просасывая для этого растворитель через капилляр с помощью груши.

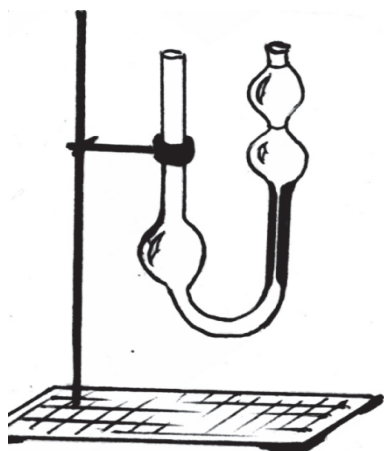


Рис. 2. Вискозиметр  
Оствальда – Пинкевича

Измерения производят следующим образом: отбирают 6 см<sup>3</sup> растворителя *мерной пипеткой с резиновой грушей*, вносят в широкое колено вискозиметра и выдерживают 5–10 мин при 20 °С. С помощью груши растворитель засасывают в нижний шарик прибора так, чтобы жидкостью был заполнен нижний шарик и примерно половина объема верхнего. Убрав грушу, измеряют секундомером время истечения растворителя от верхней метки до нижней с точностью, равной цене деления секундомера (0,2 с). При этом необходимо получить не менее трех одинаковых измерений, отличающихся друг от друга не более чем на 0,2 с. Из полученных результатов вычисляют среднее время истечения растворителя ( $\tau_0$ ) в секундах.

Время истечения ( $\tau$ ) раствора с концентрацией  $C$  измеряют аналогично, помещая в вискозиметр *такой же* объем этого раствора. Относительную вязкость раствора рассчитывают по формуле

$$\eta_{отн} = \frac{\tau}{\tau_0}.$$

Далее рассчитывают удельную вязкость

$$\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \frac{\tau}{\tau_0} - \frac{\tau_0}{\tau_0} = \eta_{отн} - 1$$

и приведенную вязкость

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C},$$

имеющую размерность, обратную размерности концентрации раствора, т.е. дл/г. Все величины рассчитываются с точностью до 0,001.

Для нахождения характеристической вязкости полимерного раствора  $[\eta]$  необходимо определить приведенную вязкость нескольких растворов (не менее четырех) с различными концентрациями. Измерения начинают с более разбавленного раствора и заканчивают исходным раствором. Растворы готовят следующим образом. В вискозиметр помещают 1 см<sup>3</sup> исходного раствора, 5 см<sup>3</sup> толуола и перемешивают их, осторожно просасывая воздух через вискозиметр грушей. Измеряют среднее время истечения этого рас-