

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

*Учебник Воронежского
государственного университета*

В. А. Кузнецов

**ПРАКТИКУМ
ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ
СОЕДИНЕНИЯМ**

Учебное пособие

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2014

УДК 544.777.057(076.5)+66.095.26(076.5)

ББК 24.7

К89

Р е ц е н з е н т ы:

доктор химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова *Е. В. Черникова*;
доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии, профессор базовой кафедры технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, проректор по учебной работе Воронежского государственного университета инженерных технологий *П. Т. Суханов*

Кузнецов В. А.

К89 Практикум по высокомолекулярным соединениям : учебное пособие / В. А. Кузнецов ; Воронежский государственный университет. – Воронеж : Издательский дом ВГУ, 2014. – 166 с. : ил. – (Учебник Воронежского государственного университета).

ISBN 978-5-9273-2141-4

Учебное пособие, созданное на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидов химического факультета Воронежского государственного университета, включает описание лабораторно-практических работ по синтезу мономеров, их полимеризации, исследованию физико-химических свойств растворов полимеров, а также описывает возможности современных физических методов исследования структуры полимеров. Каждая глава состоит из теоретической и практической частей.

Практикум предназначен для студентов химических факультетов, а также студентов других специальностей, изучающих курс физики и химии полимеров.

УДК 544.777.057(076.5)+66.095.26(076.5)

ББК 24.7

© Кузнецов В. А., 2014

© Воронежский государственный университет, 2014

© Оформление, оригинал-макет. Издательский дом ВГУ, 2014

ISBN 978-5-9273-2141-4

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение | 6 |
| Глава 1. СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ..... | 7 |
| 1.1. Теоретическая часть | 7 |
| 1.1.1. Методы синтеза N-виниловых мономеров..... | 7 |
| 1.1.2. Синтез аллильных производных | 15 |
| 1.1.3. Синтез ненасыщенных ацильных производных..... | 17 |
| 1.2. Экспериментальная часть | 18 |
| 1.2.1. Синтез N-винилкапролактама | 18 |
| 1.2.2. Синтез N-винилпирролидона | 21 |
| 1.2.3. Синтез N-винильных производных фталазонов..... | 22 |
| 1.2.4. Синтез N-винильных производных 4-хиназолонов | 25 |
| 1.2.5. Синтез аллильных производных | 29 |
| 1.2.6. Синтез ненасыщенных ацильных производных фталазонов..... | 29 |
| Глава 2. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ..... | 32 |
| 2.1. Теоретическая часть | 32 |
| 2.1.1. Полимеризация | 32 |
| 2.1.1.1. Радикальная полимеризация | 32 |
| 2.1.1.2. Радикальная сополимеризация | 42 |
| 2.1.1.3. Способы проведения полимеризации | 46 |
| 2.1.1.4. Стереорегулирование при радикальной полимеризации | 48 |
| 2.1.1.5. Ионная полимеризация | 52 |
| 2.1.1.6. Катионная полимеризация..... | 53 |
| 2.1.1.7. Анионная полимеризация..... | 56 |
| 2.1.1.8. Ионная сополимеризация | 58 |
| 2.1.1.9. Стереорегулирование при ионной полимеризации | 59 |
| 2.1.2. Поликонденсация..... | 64 |
| 2.1.2.1. Разновидности поликонденсации | 66 |
| 2.1.2.2. Термодинамические аспекты поликонденсации..... | 67 |

| | |
|--|-----|
| 2.1.2.3. Кинетика поликонденсации..... | 69 |
| 2.1.2.4. Совместная поликонденсация..... | 75 |
| 2.1.2.5. Трехмерная поликонденсация..... | 75 |
| 2.1.2.6. Побочные реакции при поликонденсации..... | 76 |
| 2.1.2.7. Способы проведения поликонденсации..... | 78 |
| 2.2. Экспериментальная часть..... | 80 |
| 2.2.1. Кинетика радикальной полимеризации в блоке (в массе)..... | 80 |
| 2.2.2. Кинетика радикальной полимеризации в эмульсии..... | 86 |
| 2.2.3. Радикальная сополимеризация стирола с метилметакрилатом..... | 90 |
| 2.2.4. Радикальная сополимеризация стирола с метакриловой кислотой в суспензии..... | 94 |
| 2.2.5. Катионная полимеризация стирола..... | 96 |
| 2.2.6. Полиэтерификация..... | 97 |
| 2.2.7. Полиамидирование..... | 99 |
| 2.2.8. Неравновесная поликонденсация на границе раздела фаз..... | 101 |
| Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ..... | 104 |
| 3.1. Теоретическая часть..... | 104 |
| 3.1.1. Природа растворов полимеров..... | 104 |
| 3.1.2. Особенности термодинамики растворов полимеров..... | 109 |
| 3.1.3. Молекулярно-массовые характеристики полимеров..... | 121 |
| 3.1.4. Гидродинамические свойства макромолекул в разбавленных растворах..... | 128 |
| 3.2. Экспериментальная часть..... | 141 |
| 3.2.1. Определение коэффициента набухания макромолекулы..... | 141 |
| 3.2.2. Определение параметров К и α уравнения Марка – Куна – Хаувинка..... | 144 |
| 3.2.3. Определение молекулярной массы полимера до и после облучения ультрафиолетовым светом ... | 145 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.4. Оценка полидисперсности макромолекул полимера вискозиметрическим методом | 146 |
| 3.2.5. Оценка полидисперсности макромолекул полимера методом турбидиметрического титрования | 147 |
| 3.2.6. Определение θ -температуры раствора полимера по критическим температурам растворения полимера..... | 149 |
| Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА | |
| ПОЛИМЕРОВ..... | 152 |
| 4.1. Теоретическая часть | 152 |
| 4.1.1. ЭПР-спектроскопия | 152 |
| 4.1.2. ЯМР-спектроскопия | 154 |
| 4.1.3. ИК-спектроскопия | 157 |
| 4.1.4. Возможности метода масс-спектрометрии | 159 |
| 4.1.5. Метод рентгеноструктурного анализа | 159 |
| 4.1.6. Химические методы | 161 |
| 4.2. Экспериментальная часть | 162 |
| 4.2.1. Качественный анализ сополимеров ПБМА-ПФГ методом ИК-спектроскопии | 162 |
| Литература | 165 |

ВВЕДЕНИЕ

Общий теоретический курс «Высокомолекулярные соединения» знакомит студентов с основами науки о полимерах и дает представление о ее важнейших практических приложениях. Эти знания необходимы каждому современному химику независимо от его специализации. В общем курсе рассматриваются наиболее существенные аспекты химии, физикохимии и физики полимеров в их единстве, привносимом макромолекулярностью и цепным строением. Предлагаемое учебное пособие – руководство к практическим занятиям по общему курсу, естественно, исходит из тех же принципов преподавания этой дисциплины. Главная задача предлагаемого учебного пособия – закрепление у студента полученных им в общем курсе знаний о химических и физических особенностях полимерного состояния вещества, а также развитие у студента навыков работы в области синтеза, химической модификации, изучения физико-химических свойств и структуры полимеров различных классов.

Данное учебное пособие обобщает опыт преподавания на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидов химического факультета Воронежского государственного университета. В его основе лежат отдельные методические разработки кафедры, а также кафедры высокомолекулярных соединений Московского государственного университета, представляющие важнейшие разделы науки о полимерах, которые несколько раз публиковались в качестве внутривузовских пособий. Практикум содержит оригинальные лабораторные работы, многократно апробированные, выполнявшиеся в разные годы многими студентами. Каждой из четырех глав практикума предпослано краткое теоретическое введение, содержащее минимум информации, необходимой для выполнения экспериментальных задач.

можно определить состав сополимера, предварительно построив калибровочные зависимости соответствующих механических смесей различного соотношения. Например, ранее были определены составы сополимеров ПММА-ПФГ, ПНВП-ПФГ и других блок-сополимеров линейно-дендритного строения с использованием калибровочной кривой, построенной по полосам поглощения групп $-C_6F_5$ и полосам поглощения характерных для одной из групп виниловых полимеров. Для построения калибровочной кривой на ИК-спектрах поглощения необходимо выделить полосы, характерные для каждого из полимеров, входящих в состав блок-сополимера. Так, в случае линейно-дендритного блок-сополимера ПНВП-ПФГ состав был определен по полосам поглощения групп $-C_6F_5$ (960 см^{-1} , 1075 см^{-1} , 1220 см^{-1}) и полосам поглощения ПНВП (рис. 4.2).

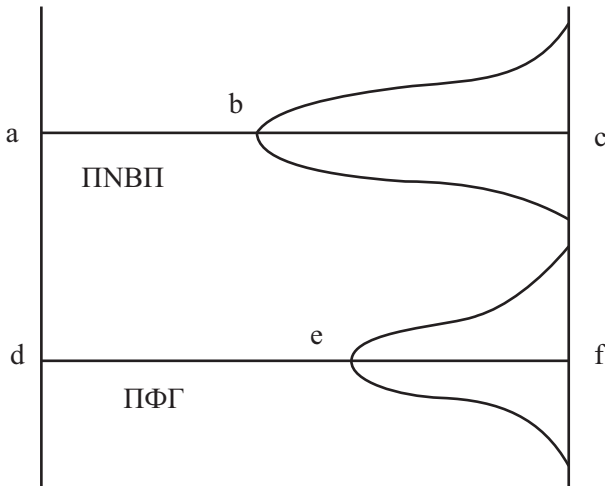


Рис. 4.2. Диаграмма состава сополимеров

$$\lg h_1 = \lg \frac{ac}{ab}, \quad \lg h_2 = \lg \frac{df}{de},$$

откуда находим отношение $\lg h_1 / \lg h_2$ и строим график зависимости:

$$\lg \frac{h_1}{h_2} = f(\omega_{\text{ПФГ}}).$$

Наиболее корректные результаты могут быть получены при построении калибровочной зависимости $\frac{S_1}{S_2} = f(\omega_{\text{ПФГ}})$, где S_1 и S_2 – площади под пиками линейного и разветвленного полимеров в спектрах поглощения механических смесей ПНВП-ПФГ.

В ходе работы необходимо будет снять ИК-спектры ПБМА, ПФГ, выделенных блок-сополимеров ПБМА-ПФГ и проанализировать полученные спектры (соотнести полосы поглощения соответствующим группам линейного и разветвленного полимеров).

В отчете необходимо предоставить проанализированные ИК-спектры с соотнесением характеристических частот группам сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аскадский А. А.* Введение в физикохимию полимеров / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М. : Научный мир, 2009. – 384 с.
2. *Киреев В. В.* Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М. : Юрайт, 2013. – 602 с.
3. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров / Дж. Оудиан. – М. : Мир, 1974. – 614 с.
4. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В. А. Кабанова. – М. : Химия, 1985. – 224 с.
5. *Семчиков Ю. Д.* Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М. : Академия, 2005. – 368 с.
6. *Сутягин В. М.* Физико-химические методы исследования полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. – Томск : Изд-во Томск. политех. ун-та, 2008. – 130 с.
7. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Госхимиздат, 1963. – 536 с.

Учебное издание

Кузнецов Вячеслав Алексеевич

**ПРАКТИКУМ
ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ
СОЕДИНЕНИЯМ**

Учебное пособие

Редактор *О. А. Исаева*

Корректор *М. Г. Щигрёва*

Компьютерная верстка *Е. Е. Комаровой, Е. Н. Комарчук*

Подписано в печать 08.10.2014. Формат 60×84/16
Усл. печ. л. 9,6. Тираж 200 экз. Заказ 210

Издательский дом ВГУ
394000, г. Воронеж, пл. им. Ленина, 10

Отпечатано в типографии Издательского дома ВГУ
394000, г. Воронеж, ул. Пушкинская, 3