

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В. М. Сутягин, А. А. Ляпков



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**



В. М. СУТЯГИН, А. А. ЛЯПКОВ

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие



Издание третье, исправленное



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2022

ББК 35.71я73

С 90

Сутягин В. М., Ляпков А. А.

С 90 Физико-химические методы исследования полимеров: Учебное пособие. — 3-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2022. — 140 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2712-3

В пособии кратко рассматриваются физико-химические методы исследования полимеризации, структуры, фундаментальных и технологических свойств полимеров и их растворов. Приводятся сведения об используемой аппаратуре и возможностях применения каждого метода.

Предназначено для бакалавров направления «Химическая технология». Кроме того, оно может быть полезно магистрам и аспирантам, а также инженерно-техническим работникам отраслей промышленности, связанных с производством и переработкой полимерных материалов.

ББК 35.71я73

Рецензенты:

Е. О. КОВАЛЬ — кандидат химических наук, руководитель проекта ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр» (г. Томск);

Н. А. БАУМАН — кандидат технических наук, начальник лаборатории синтеза и переработки полиолефинов дирекции химии и переработки полимеров Научно-исследовательской организации «Сибур-Томскнефтехим» (г. Томск).



Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2022

© В. М. Сутягин,
А. А. Ляпков, 2022

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2022

Оглавление

Предисловие.....	6
Глава 1. Ультрафиолетовая спектроскопия	7
1.1. Общие положения.....	7
1.2. Примеры применения УФ-спектроскопии в исследованиях макромолекулярной химии	10
1.3. Изучение кинетики химической реакции.....	16
1.4. Заключение.....	17
Глава 2. Инфракрасная спектроскопия полимеров	18
2.1. Идентификация полимерных материалов.....	18
2.2. Определение микроструктуры полимеров	22
2.3. Изучение кинетики полимеризации.....	23
2.4. Определение и изучение межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей	27
2.5. Определение степени кристалличности полимеров	27
2.6. Связь энергий активации радикальной полимеризации алкенов с поглощением винильной связи в их ИК-спектрах	28
2.7. Заключение.....	29
Глава 3. Метод ядерного магнитного резонанса.....	30
3.1. Основы метода.....	30
3.2. Области применения ЯМР-спектроскопии в макромолекулярной химии	32
3.3. Примеры применения метода ЯМР.....	32
3.4. Заключение.....	41
Глава 4. Рентгеновская спектроскопия	42
4.1. Общие положения.....	43
4.2. Примеры применения рентгеноструктурного анализа	45
4.3. Определение степени кристалличности полимеров	46
4.4. Заключение.....	48
Глава 5. Полярографический метод в химии полимеров.....	49
5.1. Общие положения.....	49
5.2. Области применения полярографии в химии полимеров.....	50
5.3. Качественная идентификация полимеров.....	50
5.4. Контроль синтеза макромолекул	50
5.5. Связь параметров реакционной способности винильных соединений в радикальной полимеризации с их величинами потенциала полувольты восстановления в полярографии.....	51
5.6. Заключение.....	54
Глава 6. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса	55
6.1. Краткие основы метода	55
6.2. Области применения ЭПР-спектроскопии в макромолекулярной химии	56
6.3. Исследование структуры радикалов и молекулярных движений.....	57
6.4. Исследование химических процессов в полимерах	58
6.5. Заключение.....	59

Глава 7. Флуоресценция полимеров	60
7.1. Суть метода	60
7.2. Области применения флуоресценции	61
7.3. Флуоресценция полимеров	61
7.4. Различение полимеров и добавок	63
7.5. Определение молекулярной массы	64
7.6. Заключение	65
Глава 8. Масс-спектрометрия полимеров	66
8.1. Общие положения	66
8.2. Использование масс-спектрометрии для решения структурных задач макромолекулярной химии	67
8.3. Масс-спектры карбазолов	68
8.4. Заключение	69
Глава 9. Диэлектрические методы исследования строения полимеров	70
9.1. Термины и их определение	70
9.2. Зависимость диэлектрических свойств от строения полимерных материалов	71
9.3. Диэлектрические свойства поливинилкарбазолов	72
9.4. Применение метода измерения диэлектрических потерь для изучения полимеризации	74
9.5. Электрофотографический метод	74
9.6. Фоточувствительные свойства поливинилкарбазола	76
9.7. Заключение	78
Глава 10. Хроматографические методы в химии полимеров	79
10.1. Общие положения	79
10.2. Гельпроникающая хроматография	79
10.3. Тонкослойная хроматография полимеров	82
10.4. Пиролитическая газовая хроматография	84
10.5. Заключение	85
Глава 11. Определение некоторых параметров полимеризации	86
11.1. Методы определения скорости полимеризации	86
11.2. Расчет состава сополимеров	92
11.3. Заключение	93
Глава 12. Методы термического анализа полимерных материалов	94
12.1. Термогравиметрический метод	94
12.2. Методы дифференциального термического анализа	95
12.3. Заключение	97
Глава 13. Методы определения физических состояний полимеров	98
13.1. Термомеханический метод	98
13.2. Частотно-температурный метод определения физических состояний аморфных линейных полимеров	101
13.3. Другие методы определения физических состояний полимеров	103
13.4. Заключение	105

Глава 14. Методы измерения внутреннего трения	106
14.1. Способы измерения внутреннего трения	106
14.2. Терморелаксационные кривые полимеров	107
14.3. Заключение	109
Глава 15. Методы измерения акустических характеристик полимеров	110
15.1. Методы измерения акустических характеристик	110
15.2. Области применения	113
15.3. Заключение	114
Глава 16. Методы определения вязкости расплавов и растворов полимеров	115
16.1. Капиллярная вискозиметрия	115
16.2. Ротационная вискозиметрия	116
16.3. Измерение вязкости разбавленных растворов полимеров	118
16.4. Заключение	120
Глава 17. Методы определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров	121
17.1. Методы определения молекулярных масс полимеров	121
17.2. Определение молекулярной массы по концевым группам	122
17.3. Методы определения молекулярно-массового распределения полимеров ...	122
17.4. Области применения молекулярно-массового распределения в исследовательской практике	124
17.5. Влияние конверсии мономера на молекулярно-массовое распределение	125
17.6. Температура полимеризации и ее связь с молекулярной массой.	125
17.7. Вязкость расплавов полимеров	127
17.8. Заключение	128
Глава 18. Механические свойства полимерных материалов и методы их определения	129
18.1. Области применения механических свойств	129
18.2. Методы определения важнейших механических показателей полимерных материалов	129
18.3. Заключение	134
Список литературы	136



Предисловие

В настоящее время ни одно исследование в области химии и физики полимеров не обходится без использования физико-химических методов. Они позволяют выполнять широкую программу исследований химических и физических процессов в полимерах. С их помощью получают важную информацию о кинетике полимеризации и других реакций, о молекулярной и надмолекулярной структурах полимеров, о физических состояниях полимеров и их поведении в различных силовых полях (электрическом, механическом, тепловом и т. д.).

Знание этих физико-химических методов должно оказать существенную помощь бакалаврам направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» и студентам специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» при выполнении ВКР как в области синтеза полимеров, так и в области исследования их структуры и свойств в широком диапазоне воздействия на них различных полей.

Предлагаемое учебное пособие имеет целью в краткой форме ознакомить читателя с наиболее доступными и эффективными физико-химическими методами исследования полимеров. В этом пособии нет исчерпывающих методик и описаний конструкций приборов, которые позволяют определить соответствующие параметры полимеризационных процессов и свойств полимеров, наибольшее внимание уделено возможностям физико-химических методов и областям их практического применения с конкретными примерами.

Хотя настоящая книга как учебное пособие предназначена для бакалавров направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» и студентов специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений», она может быть полезна и более широкому кругу читателей, связанных с синтезом и переработкой полимеров (магистрам, аспирантам, научным и инженерно-техническим работникам).

Авторы будут благодарны за все отзывы и пожелания читателей.

*Владимир Михайлович Сутягин
Алексей Алексеевич Ляпков*

Список литературы

1. Аналитическая химия полимеров. Т. 2 / под ред. Г. Клайна. – М.: Мир, 1965. – 472 с.
2. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса / под ред. Я.С. Лебедева, В.В. Воеводского. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.
3. Безуглый В.Д. Полярография в химии и технологии полимеров. – Л.: Химия, 1968. – 380 с.
4. Березин В. Г. Газовая хроматография в химии полимеров. – М.: Наука, 1972. – 286 с.
5. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. – М.: Высш. шк., 1987. – 367 с.
6. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.
7. Горфинкель М. И. Метод масс-спектрометрии в структурных исследованиях: метод. пособие. – Новосибирск.: Изд-во НГУ, 1969. – 68 с.
8. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмельке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров: пер. с нем. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
9. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1. – М.: Мир, 1981. – 424 с.; Т.2. – М.: Мир, 1981. – 456 с.
10. Жилевич И.И., Немировский Е.Л. Электрофотография. – М.: Искусство, 1961. – 257 с.
11. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
12. Калинина Л.С. Качественный анализ полимеров. – М.: Химия, 1975. – 248 с.
13. Киреев В.В. Основы физики полимеров: учеб. пособие. – М.: Изд-во МХТИ, 1970. – 160 с.
14. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. – СПб: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2001. – 261 с.
15. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов: учеб. пособие. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
16. Кузнецов Е. В., Дивгун С. М., Бударина Л. А., Авакумова Н. И., Куренков В. Ф. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1977. – 256 с.

17. Кулезнев В. Н., Шершнева В. А. Химия и физика полимеров. – М.: Высш. шк., 1988. – 312 с.
18. Куплетская Н.Б., Казизина Л.А. Применение ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. – 275 с.
19. Ляпков А.А. Полимеризация 9-винилкарбазола в растворе под действием диэтилалюминийхлорида: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 130 с.
20. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова М.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехн. ун-та, 2008. – Т. 313, № 3. – С. 59–64.
21. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола // Известия Томского политехн. ун-та, 2004. – Т. 307, № 4. – С. 108–113.
22. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Кубиц З.Г. ИК-спектроскопический метод наблюдения за кинетикой полимеризации 9-винилкарбазола // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т. А29, № 12. – С. 2670–2672.
23. Новиков В.Т., Ляпков А.А., Кубиц В.В. Установка для изучения кинетики реакций полимеризации методом остановленной струи с регистрацией в ИК-области спектра // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т. А29, № 12. – С. 2673–2674.
24. Олейник Э.Ф. и др. Спектроскопические методы исследования полимеров (Сборник статей). – М.: Знание, 1975. – 64 с.
25. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. – М.: Мир, 2008. – 398 с.
26. Петров А.В., Лопатинский В.П., Сутягин В.М. Исследование диэлектрической релаксации поли-9-винил- и 3-замещенных 9-винилкарбазолов // Информэлектро. Деп. 58-9181 от 2.03.81. – Библ. ВИНТИ. Депонированные рукописи, 1981. – № 6. – С. 152.
27. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1. – М.: Мир, 1983. – 384 с.; Т. 2. – М.: Мир, 1983. – 480 с.
28. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 335 с.
29. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.

30. Сергеев Г.Б., Казанская Н.Ф, Ужинов Б.М. и др. Экспериментальные методы химической кинетики: учеб. пособие / под ред. Н.М. Эммануэля. – М.: Высш. шк., 1971. – 176 с.
31. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. – М.: Химия, 1966. – 340 с.
32. Сутягин В. М. Экспериментальные методы исследования полимеризации и сополимеризации: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 1988. – 95 с.
33. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 448 с.
34. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Исследование реакционной способности некоторых виниловых соединений // Журн. физ. химии. – 1985. – Т. LIX, № 1. – С. 204–206.
35. Сутягин В. М., Ляпков А. А. Определение относительных констант совместной полимеризации винильных мономеров: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 1995. – 100 с.
36. Сутягин В. М., Ляпков А. А. Эмпирический подход к оценке параметров реакционной способности винильных мономеров в радикальной гомо(со)полимеризации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45, вып. 3. – С. 113–123.
37. Сутягин В.М., Ротарь О.В. Физические методы в химии полимеров: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 1992. – 56 с.
38. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановская – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.
39. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / под ред. А. Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1971. – 416 с.
40. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола. – Новосибирск: Наука, 1995. – 534 с.
41. Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров: пер. с нем. – М.: Химия, 1969. – 432 с.
42. Савада Х. Термодинамика полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
43. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
44. Элиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров: пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 150 с.

45. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Ф.Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. – М.: Мир, 1969. – Т. 2. – 546 с.
46. Энциклопедия полимеров. Т.1. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – 1224 с.; Т.2. – М.: Сов. энциклопедия, 1974. – 1032 с.; Т.3. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – 1150 с.
47. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
48. Dall'Asta G., Casalle A. La polimerizzazione dell'N-vinylcarbazolo mediante catalisi cationica coordinata// Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fis., Mat., Nat. – 1965. – V. 39, № 5. – P. 291–297.
49. Dandel R., Lefevr R., Moser C. Quantum Chemistry Methods and Application. – N-Y., 1959. – 572 p.
50. Kimura A., Yoshimoto Sh., Akana Y., Hirata H., Kusabayashi Sh., Mikawa H., Kasai N. Crystallinity of Poly-N-vinylcarbazole. // J. Polym. Sci. – 1970. – V. A28, № 4. – P. 643–648.
51. Sundararajan P.R. Conformational Aspect of Poly(N-vinylcarbazole) // Macromolecules. – 1980. – V.13, № 3. – P. 512–517.



*Владимир Михайлович СУТЯГИН,
Алексей Алексеевич ЛЯПКОВ*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Издание третье, исправленное

Зав. редакцией *М. В. Рудкевич*
Естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Выпускающие *Т. А. Кошелева, С. Ю. Гаганов*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 02.10.17.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 8,75. Тираж 100 экз.

Заказ № 394-17.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.