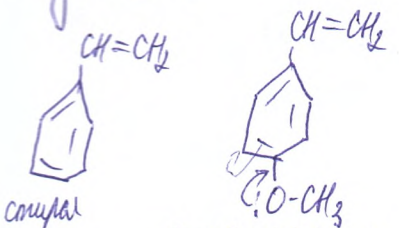
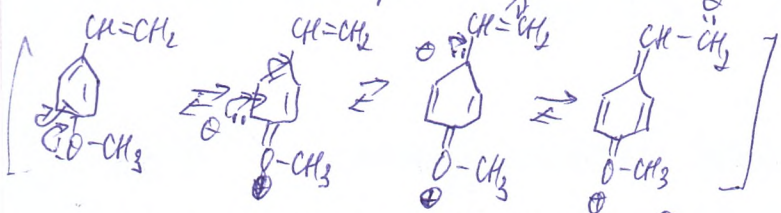
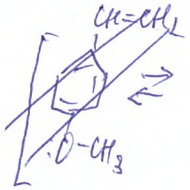
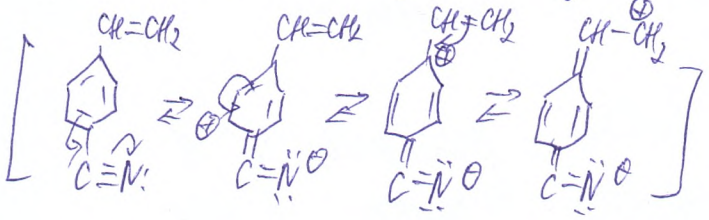
Задание 1 (1) (2)

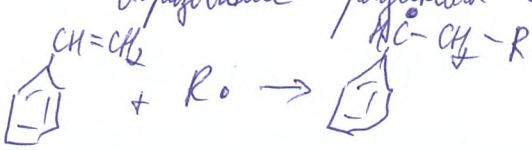




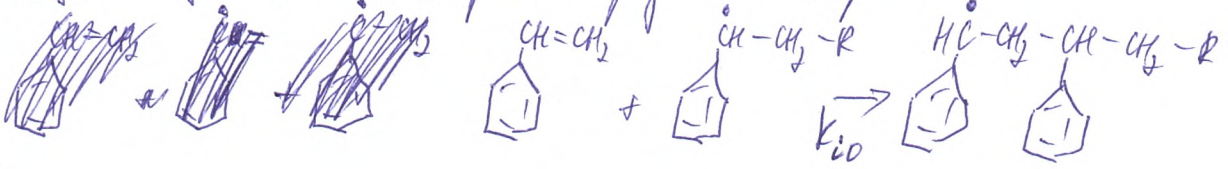




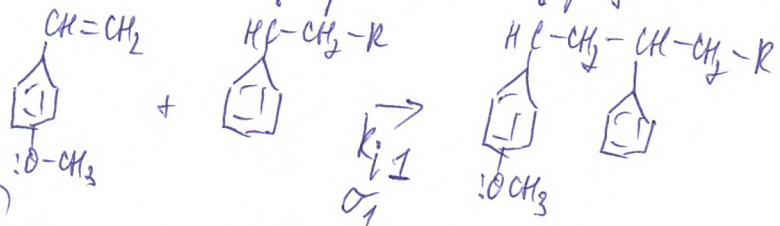
Образование радикала стирола:



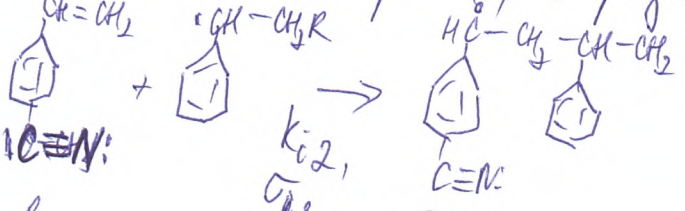
Реакция незамещенного стирола с радикалом стирола:



Реакция п-метоксистирола (1) с радикалом стирола:



Реакция п-цианостирола (2) с радикалом стирола:



Запишем уравнения Гаммета для этих случаев:

1) $\lg k_{i0} = \lg k_{i1} - \rho_i \sigma_1$

2) $\lg k_{i0} = \lg k_{i2} - \rho_i \sigma_2$

Количественная мера соотношения реакционных способностей мономеров с данным радикалом – отношение их констант скорости: $\frac{k_{i1}}{k_{i2}}$

Выразим данные константы

$$\left.\begin{aligned} \lg k_{i1} &= \lg k_{i0} + \rho_i \sigma_1 \\ \lg k_{i2} &= \lg k_{i0} + \rho_i \sigma_2 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \lg \frac{k_{i1}}{k_{i2}} = \lg k_{i0} + \rho_i \sigma_1 - \lg k_{i0} - \rho_i \sigma_2 =$$

$$= \rho_i (\sigma_1 - \sigma_2) = 0{,}509 (-0{,}168 - 1) =$$

$$\simeq -0{,}645$$

$$\frac{\text{п-метокси-стирол } k_{i1}}{\text{п-циано стирол } k_{i2}} = 10^{-0{,}645} \approx 0{,}23 \;, \Rightarrow k_{i2} = 4{,}35\, k_{i1}$$

Вывод: реакция п-метоксистирола с радикалом стирола протекает в 4,35 раз медленнее, чем аналогичная реакция с п-цианостирола.

Константа Гаммакера показывает как влияние заместителей в ароматическом кольце на смещение электронной плотности в нём.

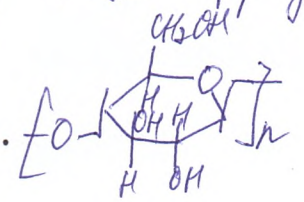
10 баллов

Задание 2 — 8 баллов

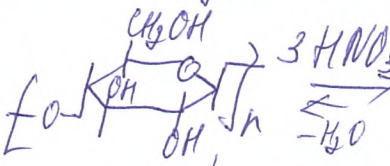
ВСО ХФП 2019-Т35

Целлюлоза – полимер природного происхождения, ~~вещество~~ содержащаяся в тканях растений

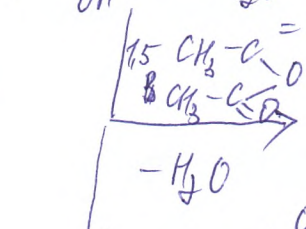
Общая формула целлюлоза:



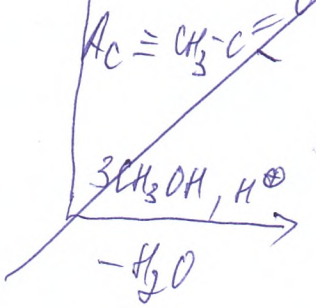
Возможные варианты модифицирования



тринитроцеллюлоза

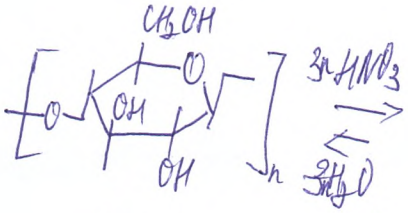


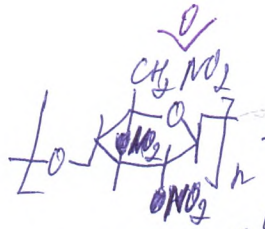
триацетатцеллюлоза



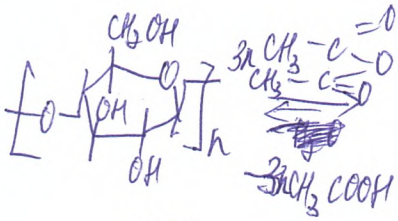
триметилцеллюлоза

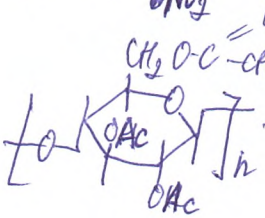
~~диметилцеллюлоза~~



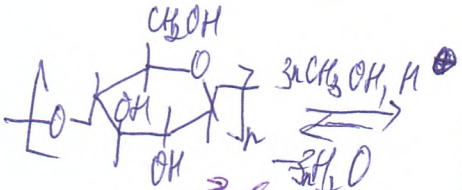


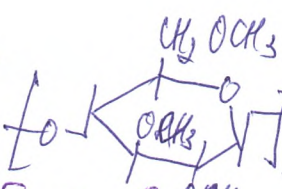
– тринитроцеллюлоза ✓





– триацетатцеллюлоза ✓

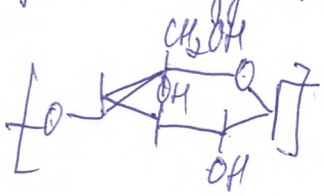


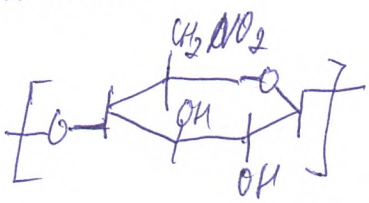


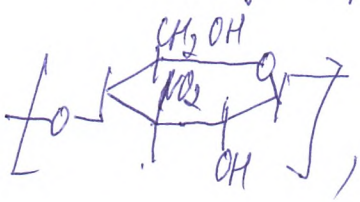
– триметилцеллюлоза ✓

~~не взаимодействуют с щёлочью~~.

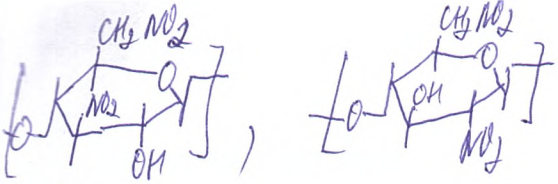
В неполностью замещённом нитрате целлюлозы могут присутствовать звенья следующего состава







✓



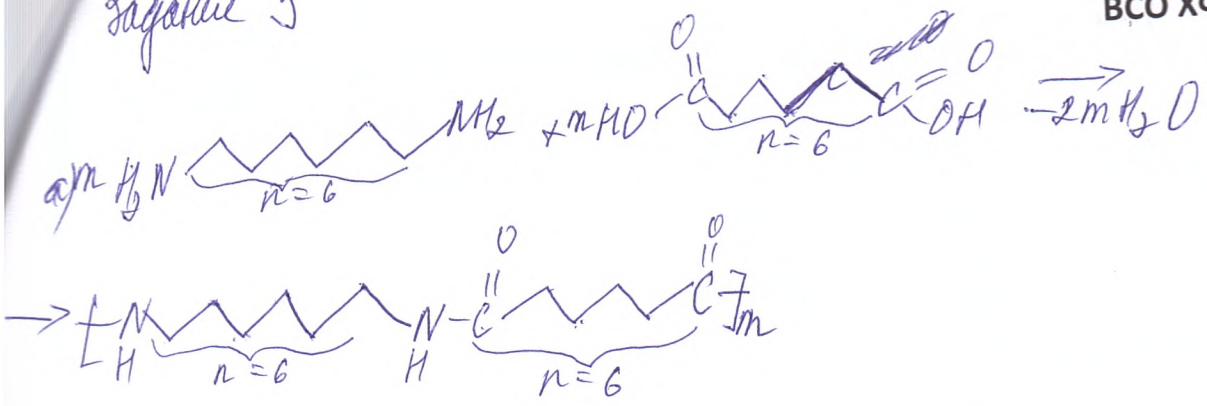
и т.п.

✓ Получить смешанные ацетилбутанные эфиры целлюлозы можно проводя реакцию ацетилирования целлюлозы не полностью, т.е. беря на начальном этапе недостаток уксусной кислоты или уксусного ангидрида, а затем к полученному соединению добавить избыток бутановой кислоты. В результате получили целлюлозу со статистическим расположением ацето- и бутирил-групп.

✗ Чистая целлюлоза нерастворима в воде, но гигроскопична (набухает). При переходе к метилцеллюлозе –OH группы частично замещаются на менее полярные $-OCH_3$ -группы. Это значит, что растворимость и гигроскопичность метилцеллюлозы снижается, но аналогично по сравнению с метилцеллюлозой триметилцеллюлоза обладает еще меньшими показателями растворимости и гигроскопичности.

✓ Но в органических неполярных растворителях растворимость метилцеллюлозы увеличивается с увеличением числа замещенных на $-OCH_3$ –OH-групп, Вода

Задание 3



б) Среднечисловая молекулярная масса определяется соотношением:

$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i n_i}{N_i}$, где M_i – молекулярная масса i-й полимерной цепи

n_i – число i-х полимерных цепей

$N_i = \sum_{i=1}^{n} n_i$ – суммарное число полимерных цепей.

В данном случае определим $\bar{M}_n$ – среднечисловую молекулярную массу

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i n_i}{N_i} \qquad N_i = \sum_{i=1}^{n} n_i$$

M_i – молекулярная масса i-й полимерной цепи

n_i – число i-х полимерных цепей

$N_i = \sum_{i=1}^{n} n_i$ – суммарное число полимерных цепей.

$M_{ГМДА} = 116$ г/моль

$M_{адип.к-та} = 146$ г/моль

$M_{капрон\ звено} = 226$ г/моль

Для ~~этого~~ ~~некоторого~~ отношение реагентов 1:1, для конверсии мономеров 98%, пренебрегаем концевыми группами полимерных цепей капрона

$$\bar{M}_n = \frac{0{,}98\,m\,(M_{капрон}^{звено}) + 0{,}02\,m\,(M_{ГМДА} + M_{адип.к-та})}{0{,}98\,m + 0{,}04\,m} =$$

$$= \frac{0{,}98 \cdot 226 + 0{,}02\,(116 + 146)}{1{,}02} = 222{,}27 \text{ г/моль}.$$

c) Избыток адипиновой кислоты: 2%, конверсия 98%

тогда:

$$\overline{M_n} = \frac{0{,}98m(M_{\text{звено капрон}}) + 0{,}02m\,M_{\text{ГМДА}} + \cancel{\quad}(1{,}02m - 0{,}98m)M_{\text{адип. к-та}}}{0{,}98m + \underbrace{0{,}02m}_{\substack{\text{число ост.} \\ \text{ГМДА}}} + \underbrace{0{,}04m}_{\substack{\text{число ост.} \\ \text{адип. к-та.}}}} =$$

$$= \frac{0{,}98 \cdot 226 + 0{,}02 \cdot 116 + 0{,}04 \cdot 146}{1{,}04} = 220{,}88 \text{ г/моль.}$$

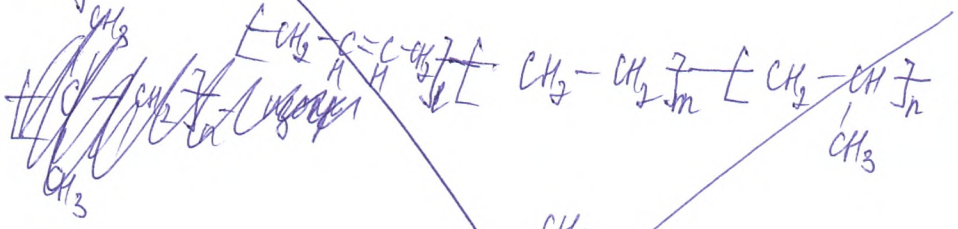
d) конверсия – 99%

$$\overline{M_n} = \frac{0{,}99m M_{\text{звено капрон}} + 0{,}01m(M_{\text{ГМДА}} + M_{\text{адип. к-та}})}{1{,}01m} =$$

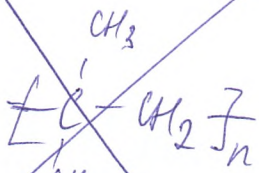
$$(0{,}99 + 0{,}01 + 0{,}01)$$

$$= \frac{0{,}99 \cdot 226 + 0{,}01 \cdot (116 + 146)}{1{,}01} = 226{,}33 \text{ г/моль.}$$

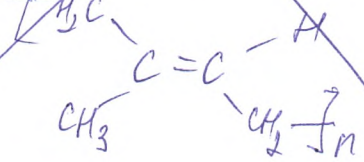
Задание 4



– этиленпропиленовый каучук.

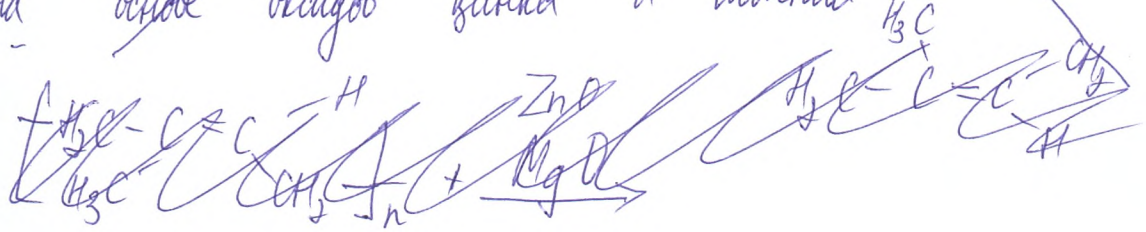


– изопреновый каучук



– натуральный каучук.

а) Для натурального каучука используем вулканизирующую систему на основе оксидов цинка и магния



1+1+2 = 4 б.

Задание 5

K_D – кодим. полидисперсность

1. Радикальная полимеризация

1) Инициирование $I_n \xrightarrow{k_и} I_n^\bullet$ – лимитир.

$I_n^\bullet + M \to I_n M^\bullet$

2) Рост цепи $I_n M^\bullet + M \xrightarrow{k_р} I_n \overset{(R^\bullet)}{M} M^\bullet$

$I_n M_n M^\bullet + M \to I_n M_{n+1} M^\bullet$

3) Обрыв цепи

$2R^\bullet \xrightarrow{k_{o1}} R-R$ – рекомбинация

$2R^\bullet \xrightarrow{k_{o2}} R_1 + R_2$ – диспропорционирование

$k_o = k_{o1} + k_{o2}$

условие стационарности $v_и = v_o$

$v_и = k_и [I_n]$

$v_р = k_р [M][R^\bullet]$

$v_o = k_o [R^\bullet]^2$

$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{k_и}{k_o}[I_n]}$

$v_р = \frac{k_р k_и^{0,5}}{k_o^{0,5}} [M][I_n]^{0,5}$, $v_o = \frac{k_и}{k_o}[I_n] \cdot k_o$

$\bar{P}_{лад.} = \frac{v_р}{v_o} = \frac{k_р}{k_и^{0,5} k_o^{0,5}} \frac{[M]}{[I_n]^{0,5}}$

~~средняя длина цепи для радикальной полимеризации~~

Т.е. в случае ионной полимеризации средняя длина цепи не зависит от количества введенного инициатора.

Ионная полимеризация (на примере катионной)

1) Образование активных центров и инициирование

$I_n \to I_n^\oplus$

$I_n^\oplus + M \to I_n M^\oplus$

2) Рост цепи: I_n ($kat^\oplus$)

$I_n M^\oplus + M \to I_n M M^\oplus$

$I_n M_n M^\oplus + M \to I_n M_{n+1} M^\oplus$

3) Обрыв цепи

$I_n M_{n+1} M^\oplus \to I_n M_{n+1} M$

$v_и = k_и [I_n]$

$v_р = k_р [kat^\oplus][M]$

$v_o = k_o [kat^\oplus]$

по условию стационарности

$v_o = v_и$

$v_р = \frac{k_р k_и}{k_o} [I_n][M]$

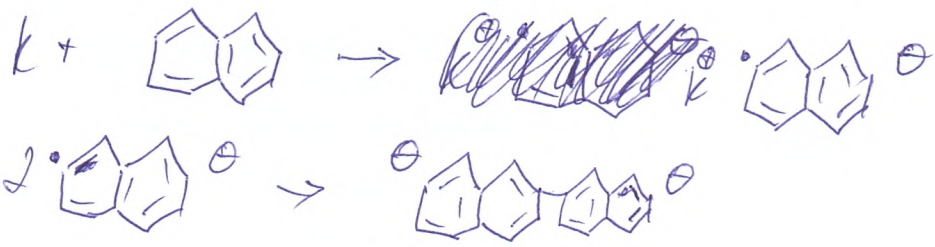
$\bar{P}_{ионн} = \frac{v_р}{v_o} = \frac{k_р k_и}{k_o} [I_n][M] \cdot \frac{1}{k_и [I_n]} = \frac{k_р}{k_o}[M]$

1б. за попытку ответить.

приглушите инициатор.

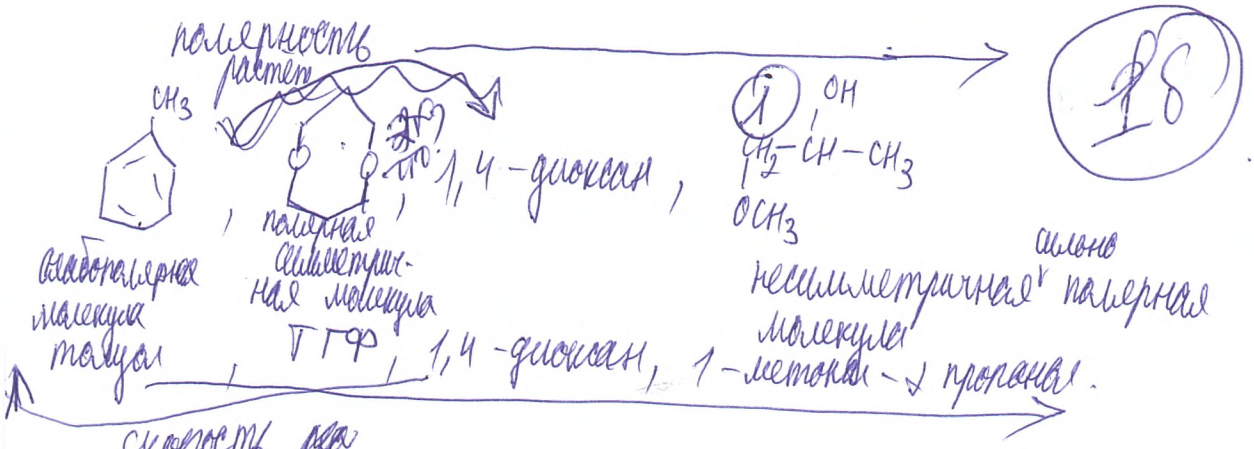
читайте задание

2. Анионная полимеризация в присутствии нафталинида калия



Влияние растворителя на ионную полимеризацию проявляется в участии в реакциях передачи цепи.

Чем полярнее растворитель (т.е. чем выше его диэлектрическая проницаемость), тем интенсивнее он участвует в реакцию передачи цепи



3. Чем больше радиус щелочного металла, тем легче он отдаёт свой электрон. Следовательно:

Это тут причем?

радиус щелочн. металла растёт → Na, K, Rb, Cs

скорость образования алкоголята и склонность алкоголята к диссоциации растёт в ряду: активность алкоголята → $Na^{\oplus}OR$, $K^{\oplus}OR$, $Rb^{\oplus}OR$, $Cs^{\oplus}OR$

скорость анионной полимеризации растёт в ряду → $Na^{\oplus}OR$, $K^{\oplus}OR$, $Rb^{\oplus}OR$, $Cs^{\oplus}OR$

Где метки?

Дз.

Задание 6

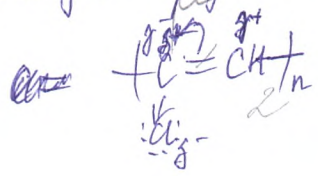
Полимеры делят на полярные и неполярные в свете с такой количественной характеристикой как диэлектрическая проницаемость. Она показывает скорость движения заряженных частиц в среде полимера по сравнению со скоростью их движения в вакууме.

~~Данные полимеры делят на полярные~~

Данные можно оценивать полярность полимера с помощью таких характеристик как – поляризация
– дипольный момент

Полярные полимеры

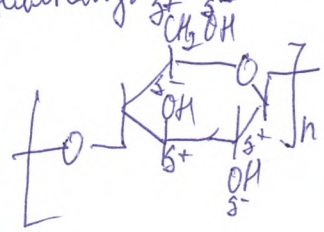
Поливинилиденхлорид



Поливинилхлорид. $+(CH_2-\underset{Cl^{\delta-}}{\overset{\delta+}{CH}})_n+$

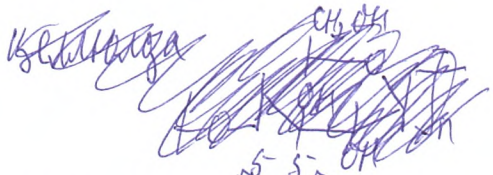
~~Полиизобутилен~~ $+CH_2$

Целлюлоза (слабополярна)

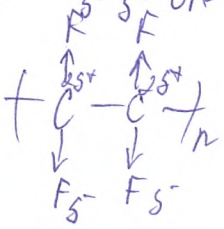


Неполярные полимеры.

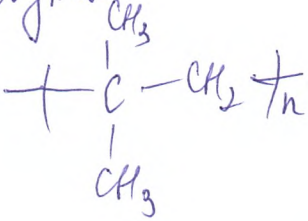
ПЭ $+CH_2-CH_2+_n$



ПТФЭ



Полиизобутилен

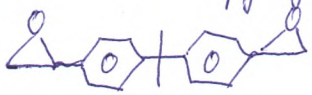


K_{i2}

Задание 7

Проникновение одного компонента в другой обусловливается несколькими факторами

- стерическими
- хим. и физ. свойствами
- полярностью
- температурой эксперимента.
- структурой полимеров и их агрегатным состоянием

1)  $n[R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R-O]_n$

Размеры олигомера значительно меньше клубков полимерной цепи также при ~140° оба компонента находятся в жидкой фазе

значит выбираем график (Д) — кей. (Б)

2) 1,4 ТДИ – ТЭТА – (А) — кей. (Г)

3) ПЭВП / ~~ПВА~~ ПДМС – (Б) — кей (Д)

~~Не создающий полярность~~

4) ПВХ / ДОФ – (Г) — кей. (А)

1 б. за попытку ответа.

Задание 7

Задание 8: 8 баллов

Основные задачи пластификации

- размягчение полимера
- придание ему пластичности, облегчение обработки ✓
- понижение $T_{пл}$ полимера. ✓
- уменьшение вязкости полимера ✓, придание ему упругости ?

~~Пластицид — наиболее подходящее: Ди-(2-этилгексил)-фталат~~

Требования к пластификаторам

- растворимость в полимере ✓
- температура кипения ниже температуры обработки полимера ✓
- температура плавления ниже температур стеклования полимеров ✓
- химически почти не взаимодействуют с полимерами ✓
- нетоксичность, малая токсичность ✓
- относительная дешевизна ✓
- устойчивость при хранении ✓
- устойчивость в рабочем температурном интервале полимера. ✓
- нелетучесть ✓

ПЭС: Ди+2-этилгексил+фталат
+ не растворяется в ПС
+ малотоксичен
+ летучесть высокая.

ПС: Ди+2-этилгексил+фталат
+ хорошая растворимость
+ малотоксичен
± низкая летучесть
– высокая вязкость
Ди+2-этилгексил+адипинат
+ растворим в ПС
+ нетоксичен
+ низкая Тплав.

Динитрат целлюлозы: + Трифенилфосфат
+ гранул + растворим в полимере
+ низкая токсичность
+ низкая летучесть
– высокая Тплавления
+ низкий вол к-т вязкости

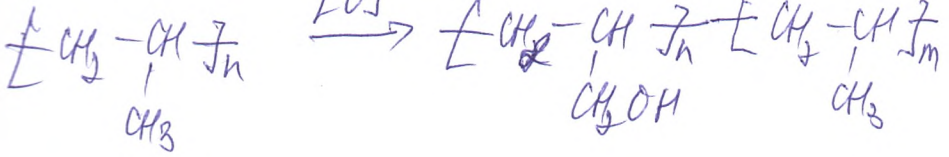
ПВС: Глицерин
+ растворим в ПВС
+ нетоксичен
+ нет низкая летучесть

Бутилкаучук: Вазелиновое масло
+ растворимо в каучуке
+ низкий к-т вязкости
+ температура застывания выше Тстекл каучука.
– высокая токсичность.

Задание 9

Атактический ПП

– структура цепи.



прочность – уменьшается +

плотность – уменьшается +

вязкость – увеличивается –

температура плавления – увеличивается

причина: (возникновение водородных связей)

Сферы применения: +

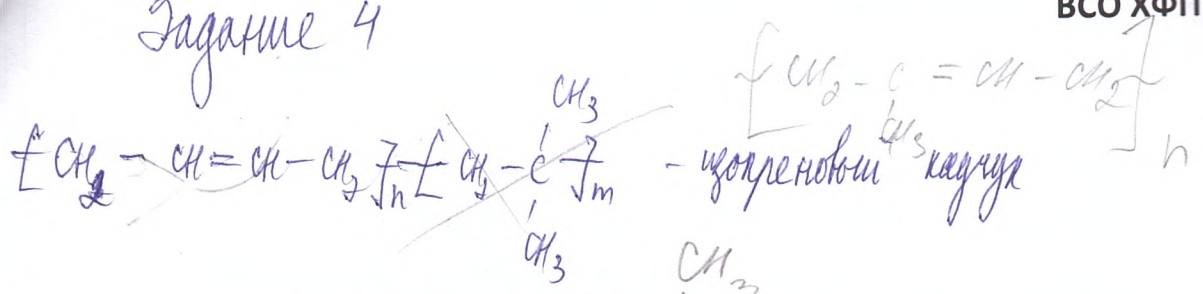
- каркасы теплоизоляция
- смазочное вещество
- пластификатор
- полимерная матрица

Задание 10

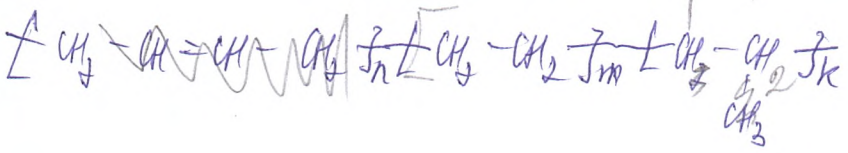
Твердые добавки неорганической природы

- являются центрами (ядрами) кристаллизации полимера
- размер кристаллов увеличивается
- Чем больше добавки, тем меньше кристаллы образуются (увеличение количества центров кристаллизации тоже влечет за собой уменьшение кол-ва кристаллов)
- Температура плавления и диапазон плавления увеличиваются, т.к. увеличивается степень кристалличности полимера)

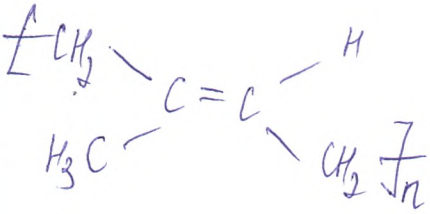
Задание 4



– изопреновый каучук



– этилен-пропиленовый каучук

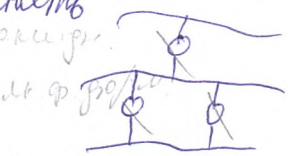


– натуральный каучук.

а) для получения более теплостойкие резин необходимо образовать сетчатую структуру с короткими поперечными связями

поэтому 1) для изопренового каучука можно применять

– системы на основе оксидов цинка и магния

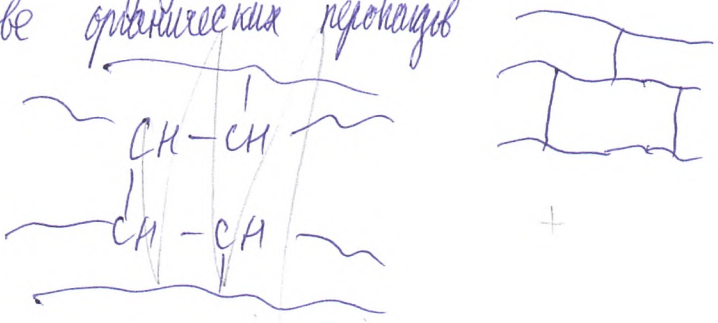


Образуются частые сшивки, повышающие теплостойкость полимера

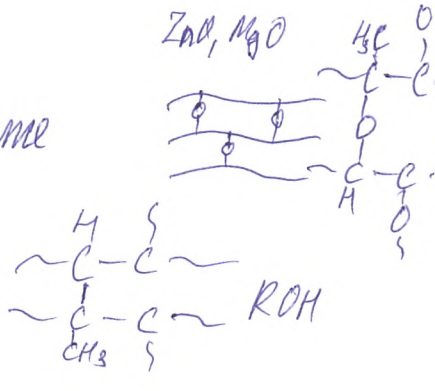
О – атом кислорода

2) для этилен-пропиленового каучука можно применять системы на основе органических пероксидов

Образуются С–С сшивки по двойным связям соседних макр.

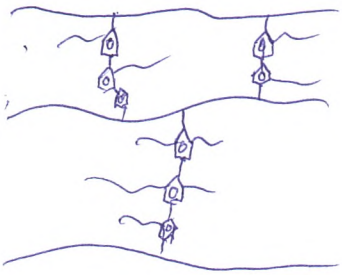


3) для натурального каучука можно также использовать систему на основе органических пероксидов, либо на основе оксидов цинка и магния



7) Для получения высокоэластичных систем нужно образовать сетчатую структуру с "перемычками" ~~длинные~~ длинными (длиннее сегмента Куна)

Поэтому 1) для изопренового и этилен-пропиленового каучука лучше всего использовать системы на основе алкилфенолформальдегидных смол



2) Для натурального каучука используем обычную серно-ускорительную вулканизующую систему.