Задание 1.

Реакционная способность мономеров может быть найдена с помощью зависимости Гаммета:

$$\lg k_{i0} = \lg k_{ij} - \rho_i \sigma_j$$

$$-\lg k_{i0} = -\lg k_{ij} + \rho_i \sigma_j$$

$$\lg k_{ij} - \lg k_{i0} = \rho_i \sigma_j$$

$$\lg \frac{k_{ij}}{k_{i0}} = \rho_i \sigma_j$$

Тогда для п-метоксистирола получим:

$$\lg \frac{k_{01}}{k_{00}} = \rho_0 \sigma_1 \Rightarrow \lg \frac{k_{01}}{k_{00}} = 0{,}509 \cdot (-0{,}268) = -0{,}136 \Rightarrow \frac{k_{01}}{k_{00}} = 10^{-0{,}136} = 0{,}73$$

Для п-цианстирола получим соответственно:

$$\lg \frac{k_{02}}{k_{00}} = \rho_0 \sigma_2 \Rightarrow \lg \frac{k_{02}}{k_{00}} = 0{,}509 \cdot (1{,}000) = 0{,}509 \Rightarrow \frac{k_{02}}{k_{00}} = 10^{0{,}509} = 3{,}23$$

Поскольку активность п-цианстирола больше, он и является более реакционноспособным.

Количественная мера отношения их реакционных способностей:

$$\frac{k_{02}}{k_{01}} = \frac{3{,}23}{0{,}73} \approx 4{,}42$$

Ответ: п-цианстирол в 4,42 раза более реакционноспособен чем п-метоксистирол.

10 баллов

Задание 3.

а) Реакция получения найлона 6,6 из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты:

$$n\, H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + n\, HOOC-(CH_2)_4-COOH \longrightarrow H\left[NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]OH + (2n-1)H_2O$$

б) Произведем расчёт среднечисленной молекулярной массы через среднечисленную степень полимеризации.

Среднечисленная степень полимеризации $\overline{X_n}$ может быть определена по формуле:

$\overline{X_n} = \frac{N_0}{N}$, где

N_0 – число молекул в исходной смеси, N – число молекул в данный момент времени.

Принимая во внимание конверсию мономеров ($\alpha = 0{,}98$), среднечисленная степень полимеризации может найти по формуле:

$$\overline{X_n} = \frac{1}{1-\alpha} \Rightarrow \overline{X_n} = \frac{1}{1-0{,}98} = 50$$

Среднечисленная молекулярная масса $\overline{M_n}$ находится по выражению:

$$\overline{M_n} = M_{э.з.} \cdot n + M_к,$$

где $M_{э.з}$ – масса каждого элементарного звена (г/моль); $M_к$ – масса концевых групп (г/моль); n – число повторяющихся отрезков в макромолекуле.

Т.к. $\overline{X_n} = 2n \Rightarrow n = \frac{\overline{X_n}}{2}$, то

$$\overline{M_n} = M_{э.з.} \cdot \frac{\overline{X_n}}{2} + M_к = M_{э.з} \cdot \left(\frac{1}{2(1-\alpha)}\right) + M_к$$

Тогда среднечисленная молекулярная масса равняется:

$$\overline{M_n} = 226\left(\frac{1}{2(1-0{,}98)}\right) + 18 = 5668 \text{ г/моль}.$$

c) При избытке одного из мономеров среднечисленная степень полимеризации определяется по формуле:

$$\overline{X_n} = (1+r)/(1+r-2rp),$$

где $r = \frac{NY}{NX}$, в нашем случае $r = \frac{[NH_2]}{[COOH]} = \frac{100}{102} = 0{,}98$

Среднечисленная степень полимеризации:

$$\overline{X_n} = \frac{1+0{,}98}{1+0{,}98-2\cdot 0{,}98\cdot 0{,}98} = \frac{1{,}98}{1{,}98-1{,}92} = 33$$

Тогда среднечисленная молекулярная масса равна:

$$\overline{M_n} = M_{э.з.} \cdot \frac{\overline{X_n}}{2} + M_к = 226 \cdot \frac{33}{2} + 18 = 3747 \text{ г/моль}.$$

d) В данном случае среднечисленная молекулярная масса может быть определена по формуле:

$$\overline{M_n} = M_{э.з.}\left(\frac{1}{2(1-\alpha)}\right) + 18 = 226\left(\frac{1}{2(1-0{,}99)}\right) + 18 = 11318 \text{ г/моль}.$$

Ответ: b) $\overline{M_n} = 5668$ г/моль; c) $\overline{M_n} = 3747$ г/моль; d) $M_n = 11318$ г/моль.

Задание 5.

10б

1. Радикальная полимеризация 4б.

ВСО ХФП 2019-Т8

При радикальной полимеризации обрыв цепи может осуществляться двумя путями: диспропорционирование и рекомбинацией. В каждой из этих реакций участвует соответственно $N_0 = 0,5N$ молекул.

При диспропорционировании из одного макрорадикала образуется одна макромолекула. Т.е. в процессе диспропорционирование образуется $N_1 = 0,5N$ макромолекул с молекулярной массой $M_1 = nm$.

При рекомбинации одна макромолекула образуется уже из двух макрорадикалов. Т.е. при рекомбинации образуется $N_2 = 0,5N_0 = 0,25N$ молекул с молекулярной массой $M_2 = 2nm$.

Тогда среднечисленная молекулярная масса $\bar{M}_n$ может быть найдена по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \frac{M_1N_1 + M_2N_2}{N_1 + N_2} = \frac{nm \cdot 0,5N + 2nm \cdot 0,25N}{0,5N + 0,25N} = \frac{N \cdot nm}{0,75N} = 1,333nm$$

Средневесовая молекулярная масса $\bar{M}_w$ находится по формуле:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = \frac{M_1^2N_1 + M_2^2N_2}{M_1N_1 + M_2N_2} = \frac{n^2m^2 \cdot 0,5N + 4n^2m^2 \cdot 0,25N}{nm \cdot 0,5N + 2nm \cdot 0,25N} = \frac{n^2m^2 \cdot 1,5N}{nm \cdot N} = 1,5nm$$

Коэффициент полидисперсности K_D:

$$K_D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{1,5}{1,333} = 1,125$$

Ионная полимеризация

При ионной полимеризации реакции обрыва цепи отсутствуют. Поскольку реакции передачи цепи отсутствуют, то протекает, так называемая, "живая" полимеризация. В результате образуется монодисперсный образец, коэффициент полидисперсности $K_D = 1$.

Таким образом, коэффициент полидисперсности для радикальной полимеризации $K_D = 1,125$, а для ионной $K_D = 1$. Т.е. коэффициент полидисперсности больше при радикальной полимеризации.

2. Скорость ионной полимеризации зависит от силы взаимодействия между карбанионом и противоионом. Сила этого взаимодействия, в свою очередь, зависит от сольватирующей эффективности растворителя по отношению к противоиону. Чем больше эффективность растворителя к сольватации, тем меньше сила взаимодействия между карбанионом и катионом щелочных металлов, тем выше скорость.

Сольватирующая способность растворителей уменьшается в ряду: тетрагидрофуран, толуол, 1,4-диоксан. Соответственно в том ряду уменьшается и скорость ионной полимеризации.

3. При использовании алкоголятов щелочных металлов скорость ионной полимеризации напрямую зависит от радиуса катиона. Чем больше радиус катиона, тем меньше скорость ионной полимеризации. Таким образом, скорость полимеризации будет увеличиваться в ряду: цезий, рубидий, калий, натрий, литий.

Молодец!!

2.

Задание 6. 6 б.

ВСО ХФП 2019-Т8

В зависимости от полярности связей в макромолекуле полимеры делятся на полярные и неполярные. Количественной характеристикой степени полярности является дипольный момент μ_0.

Для неполярных полимеров дипольный момент равен или близок к 0. Для полярных полимеров дипольный момент отличен от 0. Их молекуле имеются полярные связи. Кроме того полярность определяется симметричностью расположения полярных связей в молекуле (при симметричном расположении дипольный момент равняется 0).

Из перечисленных полимеров к неполярным относятся: полиэтилен, полиизобутилен, политетрафторэтилен, полистирол.

Полярные полимеры: целлюлоза, поливинилиденхлорид, поливинилхлорид.

Задание 4. 10 б.

При вулканизации различными вулканизующими системами образуется пространственная сетка с различными типами связей: -C-C-, -C-S-C-, -C-S-S-C-, $-C-(S)_n-C-$, -C-O-C- и т.д. Именно тип этих связей определяет свойства конечного полимера.

Так, -C-C- и -C-S-C-, -C-S-S-C- связи имеют высокую энергию активации, обеспечивая тем самым высокую теплостойкость резин. Однако они характеризуются ограниченной подвижностью, что ухудшает эластичность резины.

Длинные полисульфидные связи напротив имеют низкую энергию активации и при повышенных температурах быстро разрушаются. Этот факт оказывает негативное влияние на теплостойкость резин, ухудшая её. Однако эта эластичность таких резин увеличивается.

а) Для получения теплостойких резин могут быть использованы следующие системы:

Изопреновый каучук – вулканизующая система на основе фенолических пероксидов;

Этиленпропиленовый каучук – вулканизующая система на основе фенолических пероксидов

Натуральный каучук – вулканизующая система на основе фенолических пероксидов.

Для вулканизации непредельных каучуков (изопренового и натурального) можно использовать также алкилфенолформальдегидные смолы.

б) Для получения резин с более высокой эластичностью используется вулканизующая система обычная серно-ускорительная.

Изопреновый каучук – обычная серно-ускорительная вулканизующая система;

Натуральный каучук – обычная серно-ускорительная вулканизующая система.

Задание 9.

Основными задачами пластификации являются: увеличение пластичности, снижение вязкости и облегчение смешения всех ингредиентов композиционной системы; уменьшение температуры переработки композиционного материала; увеличение морозостойкости.

При пластификации увеличивается гибкость макромолекул, снижается подвижность надмолекулярной структуры, что оказывает влияние на весь комплекс свойств конечного материала.

Пластификаторы внутриструктурного типа должны быть термодинамически совместимыми с полимером. Молекула пластификатора должна иметь определенный размер для её проникновения и внедрения в макромолекулярное пространство полимера. Пластификатор должен иметь низкую летучесть, высокую температуру кипения и низкую токсичность.

Наиболее лучшими вариантами пластификатора для полистирола являются ди-(2-этилгексил)-адипинат и ди-(2-этилгексил)-себацинат. (6 основных НЕТ)

Для диметрата целлюлозы подходит дибутилфталат, трикрезилфосфат и трифенилфосфат. Одного из последних пластификатора являются токсичными, имеют высокую вязкость. Т.е. для диметрата подходит дибутилфталат.

Для поливинилового спирта (водорастворимый полимер) подходит глицерин, который образует межмолекулярные связи с ОН-группами полимера.

Для бутилкаучука (неполярный полимер) подходит неполярный пластификатор – вазелиновое масло. 7 баллов

Задание 10.

Введение модификатора в полимер оказывает влияние как на процесс кристаллизации, так и на свойства конечного продукта.

Наличие модификатора способствует образованию частичек, частично распределенных в объеме, являющихся центрами зародышеобразования (и гетерогенная + кристаллизация). Концентрация добавки оказывает влияние на размеры кристаллов: чем больше концентрация, тем меньше размеры кристаллов. Добавка способствует образованию полимера с более узким распределением кристаллов по размерам.

Наличие кристаллов размерного размера определяет диффузность плавления. Кроме того на диффузность оказывает влияние термическая предыстория (чем ниже $T_{кр}$, предшествующая плавлению, тем ниже $T_{пл}$).

Таким образом введение добавок неорганической природы в полимер способствует снижению температурного диапазона плавления полимера. Но на саму $T_{пл}$ не оказывает влияния.

8 баллов

Задание 7. 10б

ВСО ХФП 2019-Т8

1. Для того чтобы происходила диффузия между + поликарбонатом и эпоксидным олигомером, поликарбонат должен быть в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. Т.е. температура процесса выше 150 °С (температура плавления поликарбоната). При повышении температуры между ними начинается химическое взаимодействие. Т.о. фронт диффузии поликарбоната.

1-Б. (сшивания)

2. 1,4-ТДИ является очень реакционноспособным. Уже при комнатной температуре он взаимодействует с аминами, спиртами, водой. С увеличением температуры до 50 °С диффузия прекращается. +

2-Г.

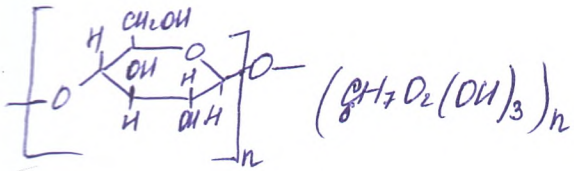
3. Для диффузии полимеров ПЭВД/ПВДС необходимо, чтобы они были в вязкотекучем состоянии. Т.е. температура процесса превышает температуру плавления ПЭВД (105°С). Химическое взаимодействие исключается.

3-Д. +

4. ДОФ является пластификатором для ПВХ. Между ними химического взаимодействия нет.

4-А. +

Задание 2.



$$\left(C_6H_7O_2(OH)_3\right)_n$$

Возможность химической модификации определяется наличием гидроксильных групп в элементарном звене целлюлозы.

Целлюлоза при взаимодействии с неорганическими или органическими кислотами образует сложные эфиры. При этом могут быть замещены все 3 гидроксильные группы, может быть замещена лишь несколько.

Целлюлоза при взаимодействии со щелочами образует алкоголяты.

Могут быть получены простые эфиры целлюлозы при взаимодействии её с алкилгалогенидами.

Схема реакции получения нитрата целлюлозы при взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой в присутствии серной кислоты:

$$\left[C_6H_7O_2(OH)_3\right]_n + nxHNO_3 \rightleftharpoons \left[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x\right]_n + nxH_2O$$

Схема получения ацетата целлюлозы при взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии сильной кислоты:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3x\,(CH_3CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3x\,CH_3COOH$$

Схема получения метилцеллюлозы:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nx\,CH_3Cl + nx\,NaOH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_3)_x]_n + nx\,NaCl + nx\,H_2O$$

В неполностью замещенном нитрате целлюлозы могут присутствовать элементарные звенья 8 типов: исходное звено самой целлюлозы (с 3-мя нитратными группами; 3 звена с 2мя нитратными группами (в положениях 2,3-, 2,4, – 2,6), и 3 звена с одной нитратной группой у второго, третьего и шестого атомов углерода.

8 видов

что это за атомы углерода?