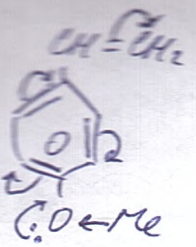
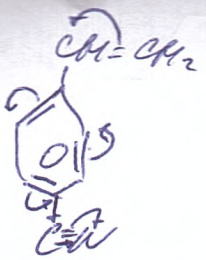
№1





ВСО ХФП 2019-Т31

ХР - химическая реакция

М - мономер.

$\lg k_{io} = \lg k_{ij} - \rho_i \sigma_j$; $\lg k_{ij} = \lg k_{io} + \rho_i \sigma_j$ - тем $> \lg k_{ij}$ =>

=> тем $> \lg k_{ij}$ => тем более реакционноспособен мономер (М).

$\lg k_{ij} = const + \rho_i \sigma_i$

$\lg k^{k}_{ст,\ n\text{-метокси}} = const + 0{,}509 \cdot (-0{,}268) \approx const - 0{,}136$

$\lg k^{k}_{ст,\ на} = const + 0{,}509 \cdot 1 = const + 0{,}509$ } =>

=> $\lg k_{ст,\ оме} < \lg k_{ст,\ ст}$ => $k_{ст,\ ст} > k_{ст,\ оме}$ => п-цианостирол более реакционноспособен в ХР с радикалом стирола

$\begin{cases} \lg k_{ст,\ п\text{-}оме} = const - 0{,}136 \\ \lg k_{ст,\ п\text{-}ст} = const + 0{,}509 \end{cases}$

$\lg k_{ст,\ п\text{-}оме} - \lg k_{ст,\ п\text{-}ст} = \cancel{const} - 0{,}136 - \cancel{const} - 0{,}509$

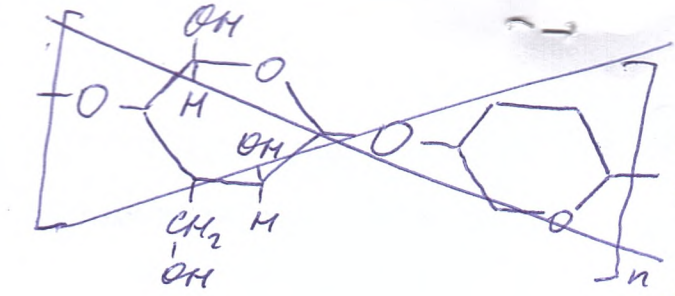
$\lg \frac{k_{ст,\ пме}}{k_{ст,\ пст}} = -0{,}645$

$\lg \frac{k_{ст,\ пст}}{k_{ст,\ пме}} = 0{,}645$

$\frac{k_{ст,\ пст}}{k_{ст,\ пме}} = 10^{0{,}645} = 4{,}416$

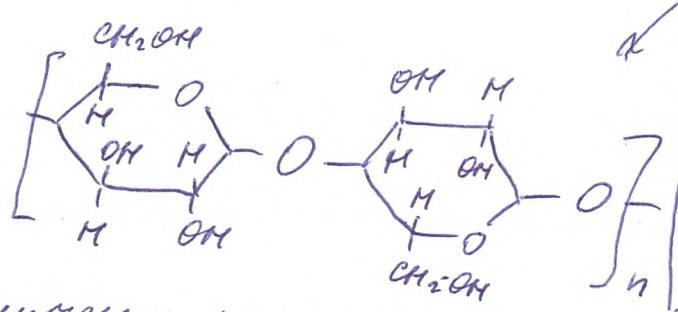
Ответ: $4{,}416 = \frac{k_{ст,\ ст}}{k_{ст,\ оме}}$.

№2



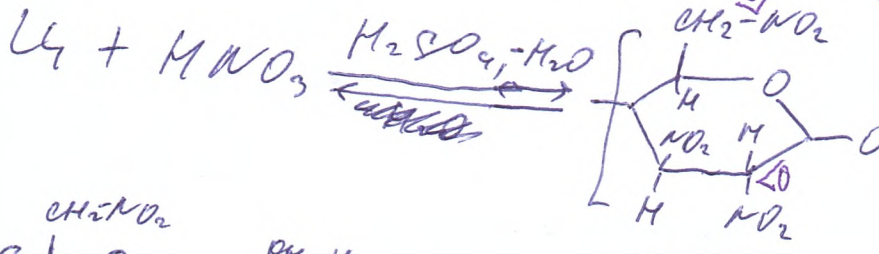
✓ нитрование,
✓ ацетилирование,
✓ метилирование,
✓ этилирование,

Ц прививки по ОН-гр

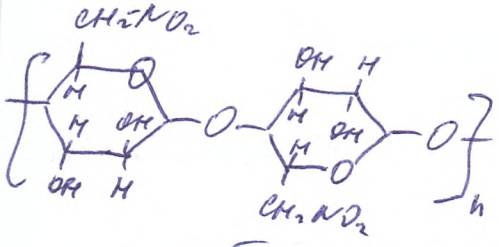


Ц целлюлоза (в отличие от крахмала) соседние звенья повёрнуты друг относительно друга на 180°, поэтому я привела 2 звена, а не 1-но. ✓

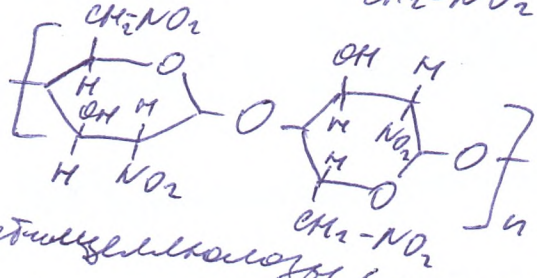
Получение нитрата целлюлозы:



полное замещение.



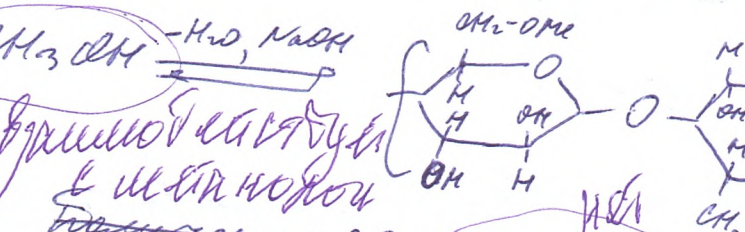
,



, сама Ц. ✓

Такие возможны:

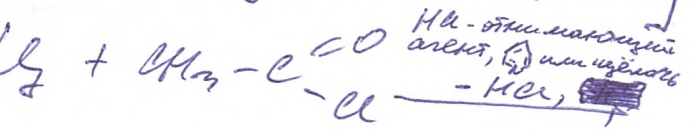
Получение метилцеллюлозы (монозамещённой)

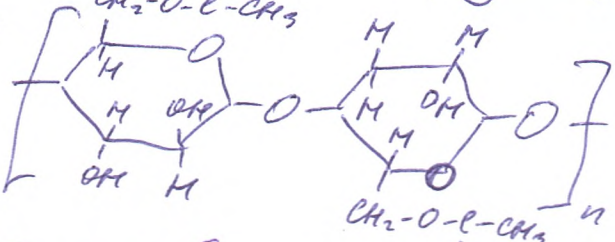


не удаляется с метанолом

При переходе от целлюлозы к метилцеллюлозе ↓ гигроскопичность, ↑ растворимость в воде, => ↑ растворимость в спиртах, кетонах, некоторых других органических растворителях.

Получение ацетатцеллюлозы (через триацетат)





✓

10 баллов

№3 | 1) ~~Бимолекулярного обрыва~~ 9б !!

Реакции обрыва - рекомбинация и диспропорционирование. Т.к. сказано, что они все бимол-ны, то обрыва в ИП (полной полимеризации) через присоединение противоиона (целого или части) а также обрыва примесями нет. Т.к. сказано, что КР обрыва равновероятны, примем, что поэтому половина цепей в РП (радикальной П) обрывается диспроп-ем, а половина — рекомбинацией (также, т.к. обрыв - бимол-ный — $n_{по}R^{\cdot} = 2$ б)

РП: ~~$\bar{P}_n = \frac{[R^{\cdot}][M]k_p}{[R^{\cdot}]}$~~ $\bar{P}_n$ всех $R^{\cdot}$ равны $\Rightarrow$ n - кол-во всех цепей

для РП половина всех цепей соединится в 2-ые $\Rightarrow$ в РП будет $\frac{n}{2}\cdot\bar{P}_n\cdot M + \frac{n}{4}\cdot 2\bar{P}_n\cdot M$, где M - это молекулярная масса 1-го звена. В ИП: $n\cdot\bar{P}_n\cdot M$ (нет рекомбинации)

$$K_D^{РП} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}; \quad \bar{M}_n = \frac{\frac{n}{2}\cdot M\cdot\bar{P}_n + \frac{n}{k_2}\cdot 2\bar{P}_n\cdot M}{\frac{n}{2}+\frac{n}{4}} = M\cdot 4\cdot\frac{\bar{P}_n}{3} = \frac{4}{3}M\bar{P}_n$$

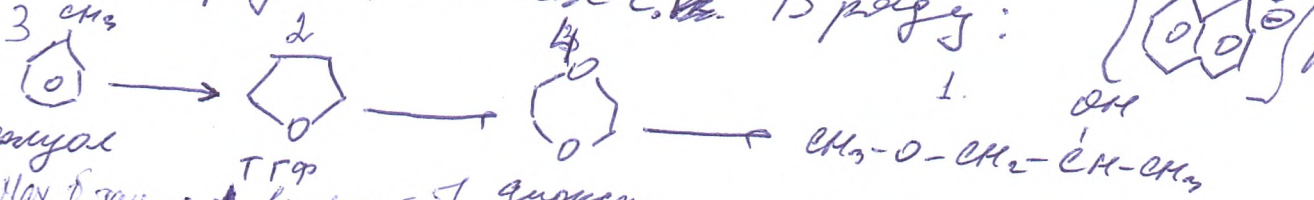
$$\bar{M}_w = \frac{\frac{n}{2}\cdot M\cdot\bar{P}_n^2 + \frac{n}{4}\cdot 4\bar{P}_n^2\cdot M}{1\frac{n}{2}\cdot\bar{P}_n + \frac{n}{k_2}\cdot 2\bar{P}_n} = \frac{0{,}5M\bar{P}_n + \bar{P}_nM}{0{,}5+0{,}5} = 1{,}5M\bar{P}_n$$

$$K_D^{РП} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{1{,}5M\bar{P}_n}{\frac{4}{3}M\bar{P}_n} = 1{,}125; \quad \underline{K_D^{РП} = 1{,}125}$$

В случае ИП в данных условиях полимер получится монодисперсным, т.к. все $\bar{P}_n$ равны, а рекомбинации не

$K_D^{ИП} = 1$.

2) (18) Скорость анионной полимеризации зависит от полярности среды, а она, в свою очередь, от диэлектрической проницаемости среды (ε). => нужно расположить р-ли в порядке ↑-ия их ε. В ряд:

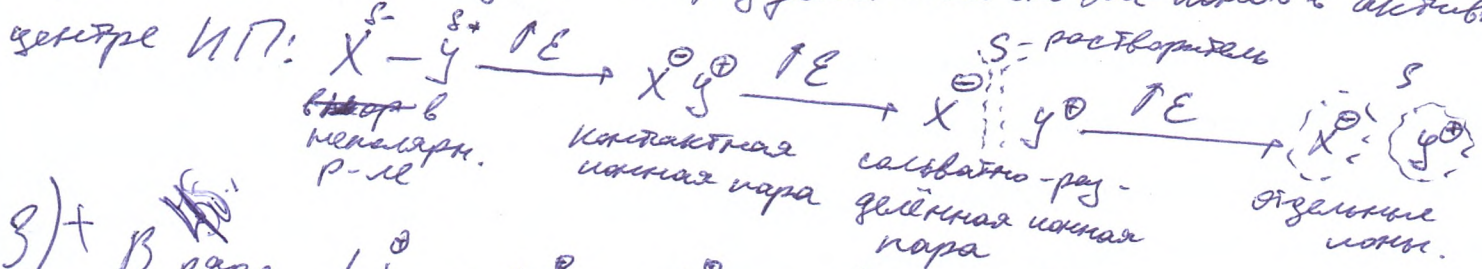


(Нах. в тан ур-ях взаимодействие диоксан карбонила с противоионом, т.е. 3-Т сольбатация проявляется)

1-метокси-2-пропанол

ε увеличивается => в этом ряду растет и скорость полимеризации.

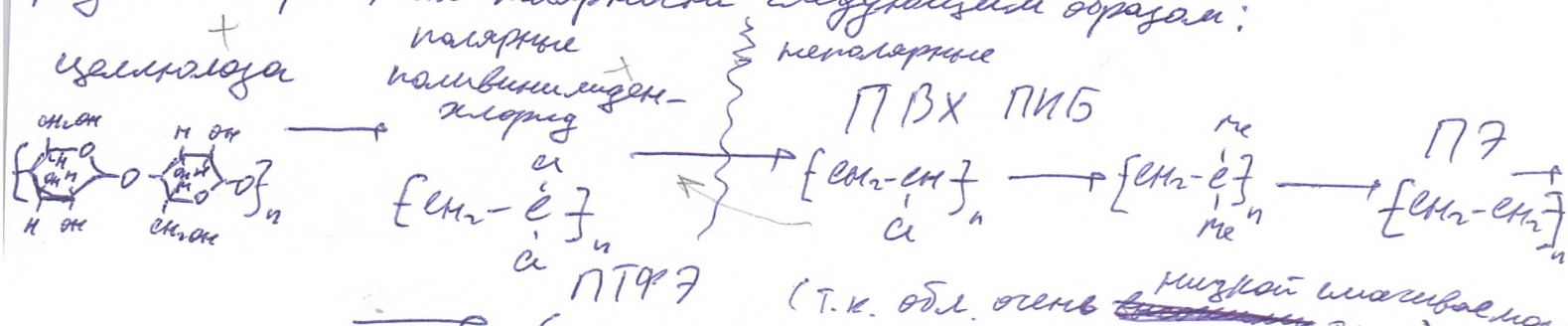
Это явление связано с разделённостью ионов в активном центре ИП:



3) + В ряду $Li^{\oplus} \to Na^{\oplus} \to K^{\oplus} \to Rb^{\oplus} \to Cs^{\oplus}$ ↑ радиус атома, ↑ металлические свойства => ↓ ослабляется связь металл – углерод => ↑↓ стабильность активного центра => ↑ скорость реакции.

№6 Количественной оценкой полярности полимера может служить смачиваемость полимера полярными жидкостями (водой), его растворимость в них, таким можно (полуколичественно) оценивать через полярность мономера (относительную, которая ε из Q-ε-схемы Алфрея-Прайса), его ε. М-но и по параметру р-римости из задания №8.

Предположительно, данные полимеры можно расположить в ряд по мере ↑-ия полярности следующим образом:



№7 2) — А - т.к. оба в-ва низкомолекулярны, а исходя из их строения - смол и жидкости при обычных условиях. Должны диффундировать без нагрева.

— 2) — А ↗ - верно. (идет хим. реакция и поэтому фронт диффузии ТЭДА в ПДИ прекращает свое движение!! поэтому 2Т!!)

— 4) - А - т.к. А уже занят, а ПДХ „кушает" очень много пластификатора. Т-рный диапазон должен быть подходящим

+ 1) - Б, т.к. ПК - жесткоцепной, а этаноды достаточно гибкие, + и тот и тот выдерживают высокие Т. Но обоснование неверное

— 3) - ВГ и ПДМС и ПЭВД - неполярны, ПДМС - жидкий, а ПЭВД - гибкоцепной и не очень плотно упакованный.

№10 Речь идет о наполнителях. Неорганические наполнители снижают способность Пк кристаллизации, уменьшает размеры кристаллитов, Т-ют вязкость расплава (реж самый Т-ая Тпл). Но полностью способность к кристаллизации наполнитель не отбирает. Конкретно для неполярного П останется. Иногда возм - на кристаллизация образца на поверхности наполнитель/полимер.

№8 | Основные задачи пластификации П:

Пластификаторы бывают внешние и внутренние. Внешние – несовместимы с полимерами и являются скорее смазочными материалами, понижающими износ оборудования, на которых его перерабатывают. Внутренние пластификаторы – изменяют ↓ расплава полимера, что позволяет ↑ его перерабатываемость, гибкость, ударную прочность. Ещё одна важная задача пластификаторов (отдельно их вида) – это повышение смешиваемости смеси полимеров. В этом случае они работают как ПАВы.

Требования, предъявляемые пластификаторам:
- низкая стоимость
- нетоксичность
- хорошая смешиваемость с П (полимерами) => низкая выпотеваемость (высокая Т кипения)
- Химическая стойкость
- эффективность ↓-ия вязкости П.

Бутилкаучук – вазелиновое масло (нетоксично, схожие параметры растворимости, Т-рные характеристики друг другу не мешают, дешёвое

ПВС – глицерин (высокое сродство компонентов, нетоксичный, вязкий (не будет выпотевать быстро), дешёвый.

ПС – т.к. полимер используется в быту – токсичность нежелательна =>, учитывая δ – берём ди-(2-этилгексил)адипинат.

Динитрат целлюлозы – трифенил- или трикрезилфосфат. Они хоть и токсичны, зато хорошо смешиваются с П. В случае трифенилфосфата есть некоторое неудобство в температуре по тельности. Также возможно использование дибутилфталата, т.к. П мало контактирует с человеком – токсичность не приоритетный показатель

8 баллов

№9| Видов окисления достаточно много. В ходе одних – мы получим деструкцию, в ходе других – полярные группы, в ходе третьих – сшивание.

В случае деструкции: прочность ↓, плотность почти не изменится или уменьшится, вязкость ↓, $T_{пл}$ ↓.

В случае образования полярных групп: прочность ↑ (т.к. ↑ уровень межцепных взаимодействий), ρ ↑ (↑ межцеп вз-вия => чуть более плотная упаковка), η ↑, $T_{пл}$ ↑.

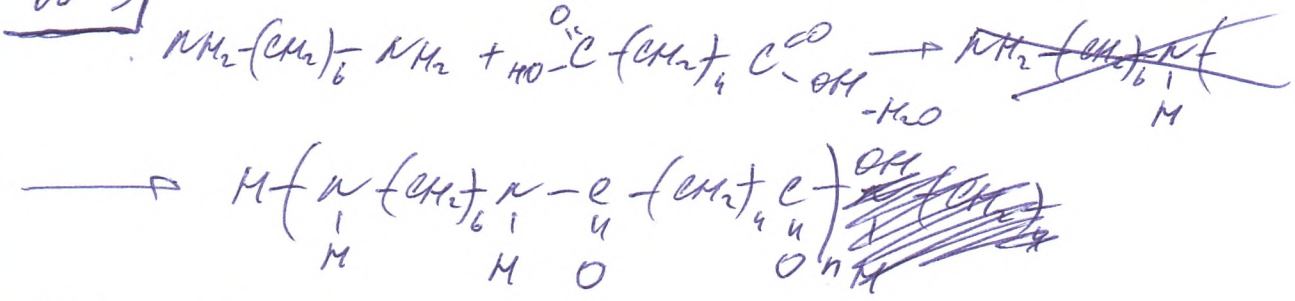
В случае сшивания: прочность ↑ (но не ударная вязкость, она ↓), ρ ↑ (но слабо), η ↑, $T_{пл}$ ↑ (в зависимости от степени сшивки – вплоть до $T_{разложения}$).

Первой годится разве что на смазку (при очень сильной деструкции), но делать её так сильно нет, она будет плохая.

Второй, как модифицированный полимер можно использовать для дальнейшей модификации. Либо грамотно окислять т-ко пов-ть, модифицируя её. Модифицированные пов-ти находят применение, например, в композитах.

Третий – скорее бесполезен.

№3|



$$\overline{ММ_n} = \overline{ММ_{зв.}} \cdot \bar{P}_n = \overline{ММ_{зв.}} \cdot \frac{\bar{P}}{1-\alpha} = 113 \cdot \frac{1}{0{,}02} = \underline{5650\ (\text{при } \alpha = 98\%)}$$

$$\overline{ММ_{зв}} = \frac{226}{2} \left(= \frac{ММ(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH-CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO})}{2} \right) = 113.$$

$$\overline{ММ_n} = 113 \cdot \frac{1}{0{,}01} = \underline{11300\ (\text{при } \alpha = 99\%)}$$

В случае разбаланса ~~$\bar{P}_n = \frac{1-q}{q(1-\alpha)}$~~ забыли формулу...

$q = \frac{X_{изб}}{y_{нед.}} = \frac{4,02}{1,00}$; ~~$\bar{P}_n = 1 - 4,02$~~

Допустим $\bar{P}_n = \frac{2\alpha - q}{q(1-\alpha)}$

$\bar{P}_n = \frac{4,96 - 4,02}{4,02 \cdot 0,02} = 46,1$

$\Pi\Pi_n = 46,1 \cdot 113 = 5209,3$ при изб 2% любого из реагентов.

№4 Для изопренового и натурального каучука в случае использования серной и пероксидной сшивающей системы – мы получим высокоэластичные резины, а с системами на основе стали и металлов – более теплостойкие каучуки (т.к. Металлы ароматические кольца эффективно рассеивают тепло, а серные и пероксидные системы образуют более гибкие связи.

Этилен-пропиленовый каучук сшить из предложенного можно только пероксидной системой

а). СКИ-3 / НК } КООК, ДФФС
СКЭП } КООК

б). СКИ-3 / НК } S