

**Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования**

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
12-14 ОКТЯБРЯ 2010 г.**

ВСЕРОССИЙСКАЯ СТУДЕНЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

**«ХИМИЯ И ФИЗИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ»**

ОЛИМПИАДНЫЕ ЗАДАНИЯ С РЕШЕНИЯМИ



Казань, 2010

**Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования**

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
12-14 ОКТЯБРЯ 2010 г.**

ВСЕРОССИЙСКАЯ СТУДЕНЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

«ХИМИЯ И ФИЗИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ

СОЕДИНЕНИЙ»

ОЛИМПИАДНЫЕ ЗАДАНИЯ С РЕШЕНИЯМИ

Составители

**Проф. Архиреев В. П., Проф. Степин С.Н.,
Проф. Хакимуллин Ю. Н., Проф. Гарипов Р.М.**

Казань, 2010

Задание № 1 (6 баллов).

Укажите пути регулирования молекулярных масс полимеров, получаемых методом радикальной полимеризации.

Ответ:

1. Одним из способов регулирования молекулярных масс при радикальной полимеризации является изменение концентрации мономера в исходной рецептуре. Согласно кинетике процесса, степень полимеризации полимеров определяется выражением $n = k \cdot [M]^{1/2} \cdot [I]^{-1/2}$, где $[M]$ – концентрация мономера, $[I]$ – концентрация инициатора. Согласно этого выражения, молекулярная масса полимера снижается с увеличением концентрации инициатора.

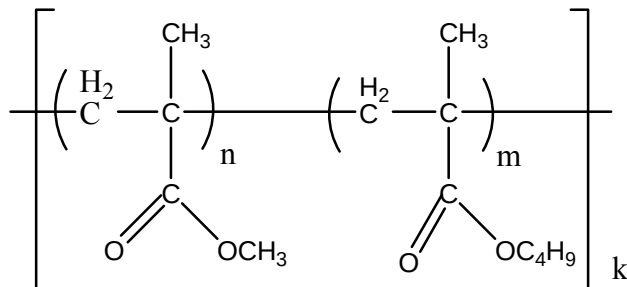
2. Молекулярная масса полимеров при радикальной полимеризации может меняться при изменении температуры реакции. Например, при повышении температуры полимеризации происходит увеличение скоростей стадий процесса полимеризации: образования активных центров, роста и обрыва цепей. Среди них наибольшую энергию активации имеет реакция распада инициаторов (около 150 кДж/моль), поэтому при повышении температуры из всех стадий процесса ускорится стадия образования активных центров. Это приведет к снижению молекулярной массы полимера.

3. При использовании тех методов проведения реакции радикальной полимеризации, где возможно изменение концентрации мономера, повышение концентрации мономера приводит к увеличению молекулярной массы полимера.

4. Использование методов «псевдоживой» полимеризации для получения полимеров позволяет регулировать молекулярную массу полимеров, так как в этом случае появляется зависимость молекулярной массы полимера от конверсии мономеров. Поэтому изменяя продолжительность реакции полимеризации можно изменять молекулярную массу образующего полимера.

Задание № 2 (8 баллов).

Как можно получать блок-сополимер следующего строения:

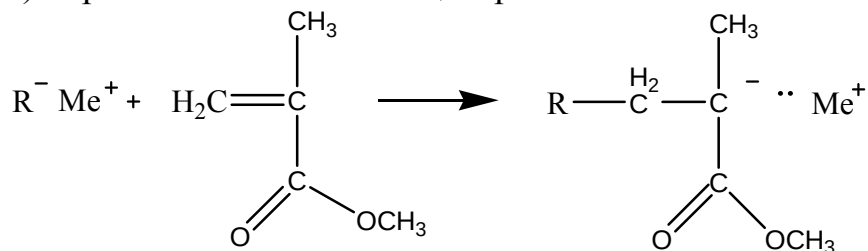


Ответ:

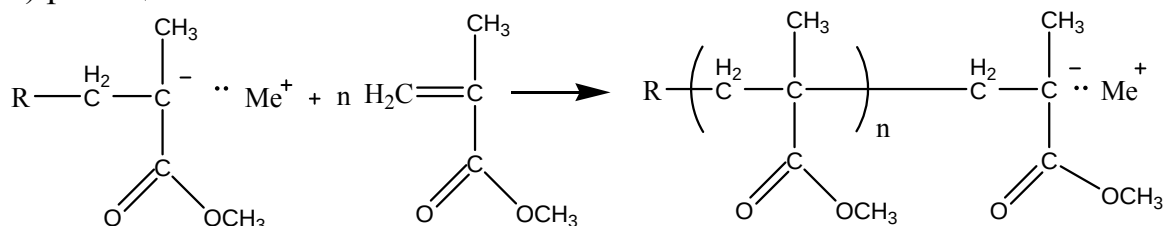
Синтез блок сополимеров такого строения возможно при использовании анионной полимеризации в присутствии металлоорганических катализаторов (бутил лития,

этил натрия и др.) и при использовании сверхчистых мономеров (метилметакрилат и бутилметакрилат). На первой стадии происходит образование первого блока:

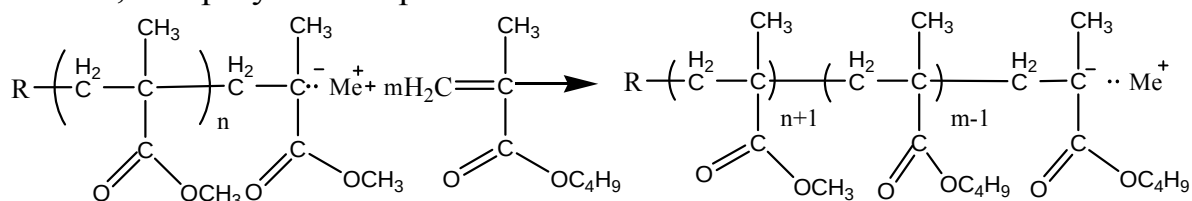
а) образование активного центра



б) рост цепи



Так как используются сверхчистые компоненты, то реакции обрыва цепи отсутствуют. Тогда после полной конверсии ММА в реакционную смесь можно ввести БМА, и образуется второй блок:



Такую операцию необходимо повторить k раз.

Задание № 3 (10 баллов).

Рассчитать константы сополимеризации винилацетата с винилхлоридом, если установлен состав сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией при различных соотношениях мономеров при 5 % конверсии исходных мономеров. 10 баллов

Состав мономеров, мас. %		Состав сополимеров, мас. %	
[BA]	[BX]	[BA] _n	[BX] _n
10	90	5	95
30	70	16	84
50	50	26	74
70	30	44	56
90	10	76	24

Ответ:

Константы сополимеризации можно определить, используя метод М. Файнмана и С. Росса. Введем параметры F и f , определяемые как $F = [BA]_n / [BX]_n$ и $f = [BA] / [BX]$. Тогда при малых степенях конверсии дифференциальный состав сополимера отождествляют интегральным и записывают:

$$\frac{[BA]_n}{[BX]_n} = \frac{[BA]}{[BX]} \cdot \frac{r_1 [BA] + [BX]}{r_2 [BX] + [BA]}$$

Используя параметры F и f , получим:

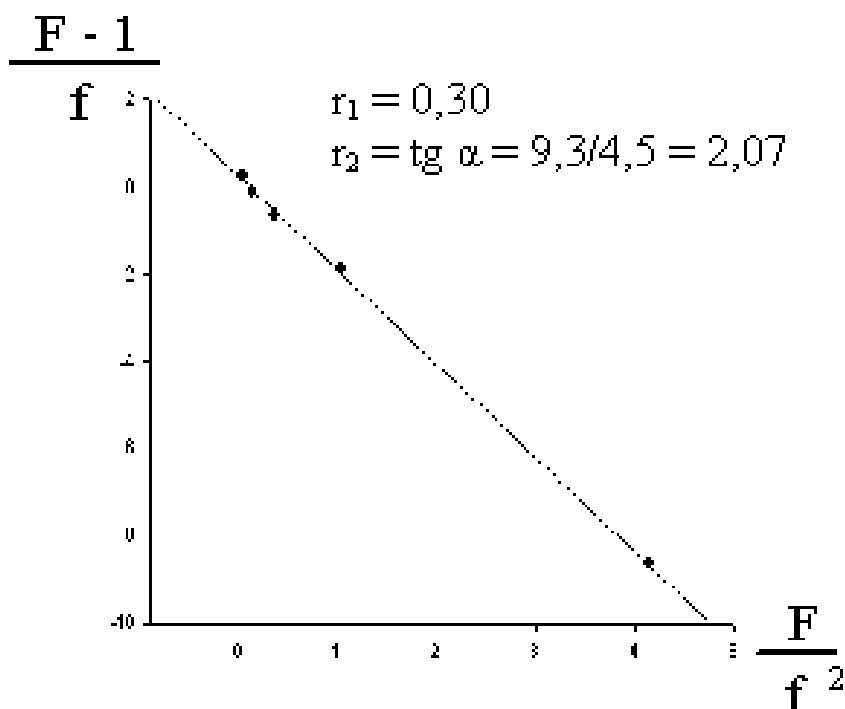
$$r_2 = f \left[\frac{1}{F} (f r_1 + 1) - 1 \right]$$

После преобразования получаем:

$$\frac{F - 1}{f} = r_1 + \frac{F}{f^2} r_2$$

Построим график в координатах $\frac{F - 1}{f}$ и $\frac{F}{f^2}$, тогда отрезок, отсекаемый на оси ординат, даст величину r_1 , а наклон прямой r_2 .

№	F	f	$\frac{F - 1}{f}$	$\frac{F}{f^2}$
1	0,05	0,11	-8,64	4,13
2	0,19	0,43	-1,88	1,03
3	0,35	1	-0,64	0,35
4	0,78	2,33	-0,09	0,14
5	3,17	9	0,24	0,04



Задание № 4 (6 баллов).

Определите соответствие веществ и их назначения

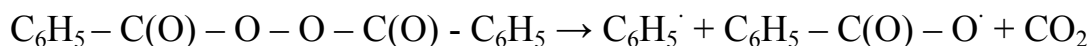
Химическое соединение	Назначение
кислота Льюиса+промотор	инициатор
четырёххлористый углерод	катализатор
перекись бензоила	ингибитор
гидрохинон	регулятор

Дайте краткую характеристику по использованию указанных соединений.

Ответ:

Перекись бензоила	– инициатор
кислота Льюиса+промотор	– катализатор
гидрохинон	– ингибитор
четырёххлористый углерод	– регулятор

Для химического инициирования радикальной полимеризации используют химические вещества – инициаторы, легко распадающиеся при нагревании или освещении на свободные радикалы. Распад инициатора на свободные радикалы и активация ими молекулы мономера составляют два акта стадии химического инициирования радикальной полимеризации. Распад перекиси бензоила происходит по схеме:



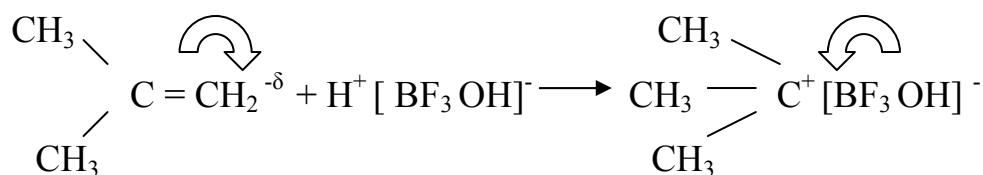
Ингибиторы полимеризации (в частности, гидрохинон) – вещества, вызывающие прекращение или замедление реакций. Используются в основном для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров, например, в процессе хранения и транспортировки. Они непосредственно участвуют в реакции рекомбинационного обрыва цепи или передачи цепи с обязательным образованием неактивных радикалов. Ингибитор добавляется от 0,1 до 1%.

Регуляторы действуют аналогично ингибиторам, однако, образующиеся в результате передачи цепи радикалы являются такими же активными, как и предшествующие. Небольшое количество регуляторов или модификаторов (от 2 до 6%) могут отрегулировать молекулярную массу, полидисперсность и степень разветвленности полимера.

Распространенными катализаторами катионной полимеризации наряду с протонными кислотами являются апротонные кислоты (кислоты Льюиса, катализаторы Фриделя – Крафтса) – общей формулы Me X_n , где: Me - металл, X – чаще всего галоген: BF_3 , Al Cl_3 , Sn Cl_4 , Ti Cl_3 , Fe Cl_3 и др.

Катализаторы этой группы активны в присутствии сокатализаторов (промоторов) – H_2O , HCl - с которыми они образуют комплекс типа

$\text{H}^+(\text{BF}_3 \text{ OH})^-$ и становятся также донорами протонов. На стадии инициирования протон присоединяется к молекуле мономера и образуется ионная пара:



Задание № 5 (8 баллов).

Назовите отличия ступенчатых процессов синтеза полимеров от цепных по следующим параметрам:

А	Характер промежуточных продуктов
Б	Изменение молекулярной массы по ходу реакции
В	Скорость расходования исходных мономеров
Г	Присутствие высокомолекулярных продуктов в реакционной системе
Д	Исходные, промежуточные и конечные продукты

Ответ:

А: в ступенчатых процессах это устойчивые, стабильные молекулярные продукты; в цепных – неустойчивые (свободные радикалы, ионы с малым временем жизни).

Б: в ступенчатых – постепенный рост со степенью превращения во времени; в цепных – практически мгновенное образование конечных по размеру макромолекул, которые остаются неизменными по ходу реакции.

В: в процессах поликонденсации мономер быстро расходуется на образование димеров, тримеров и т. д. , т.е. низкомолекулярных устойчивых продуктов, которые реагируют друг с другом с образованием олигомеров и высокомолекулярных соединений (при $n = 10$, остается 1 % мономера).

В цепных процессах мономер постепенно расходуется по ходу реакции и присутствует на любой ее стадии в достаточных количествах до полной глубины превращения.

Г: в ступенчатых процессах высокомолекулярные продукты появляются лишь при высоких степенях превращения функциональных групп (уравнение Карозерса), т.е. при большом времени реакции. В цепных процессах полимер присутствует на любой стадии реакции, и увеличение времени реакции приводит лишь к более полной конверсии мономера.

Д: в ступенчатых процессах можно определить содержание всех этих продуктов на любой стадии реакции, т.к. они устойчивы. Их размер, т.е. молекулярно-массовое распределение непрерывно меняется по ходу реакции.

В цепных процессах на любой стадии реакции в системе присутствуют только мономер и полимер. Количество промежуточных продуктов неизмеримо мало

(концентрация $\approx 10^{-8} \%$) Молекулярно – массовое распределение практически не меняется.

Задание № 6 (10 баллов).

Используя уравнение Карозерса, рассчитайте глубину превращения реакции поликонденсации адипиновой кислоты со следующими мономерами:

Этиленгликоль, при $x=100$
Диэтиленгликоль, при $x=20$
Глицерин
Пентаэритрит

С помощью уравнения Карозерса докажите, что при конденсации монофункциональных соединений образование полимера невозможно.

Ответ:

Степень завершенности реакции ступенчатого синтеза полимеров характеризуется количеством прореагировавших групп за определенный период их взаимодействия. Связь между степенью поликонденсации x и степенью завершенности (или глубиной превращения) P описывается уравнением Карозерса. Оно справедливо только при эквимолекулярном соотношении реагирующих групп.

$$P = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f} \cdot \bar{x}},$$

где $\bar{f}$ – средняя функциональность мономеров, участвующих в поликонденсации;

$\bar{x}$ – средняя степень полимеризации продукта реакции.

Средняя функциональность мономеров в процессе поликонденсации определяется выражением:

$$\bar{f} = \frac{(\sum n_i \cdot f_i)}{(\sum n_i)},$$

где n_i – число молекул i -го мономера с функциональностью f_i .

В случаях А и Б в поликонденсации участвуют бифункциональные мономеры, поэтому средняя функциональность их равна 2.

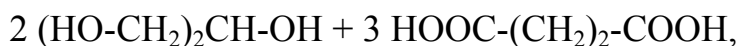
Для А - $P = 2 / 2 - 2 / (2 * 100) = 0,99$.

Для Б - $P = 2 / 2 - 2 / (2 * 20) = 0,95$.

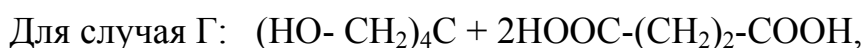
Т.е. образование поликонденсационного полимера с большим количеством элементарных звеньев возможно только при очень большой степени превращения.

В случае $\bar{f} > 2$, когда образуется сетчатый полимер, полная конверсия всех функциональных групп даже теоретически невозможна. Если допустить, что $\bar{x} \rightarrow \infty$, то значением $2 / (f * x)$ в уравнении Карозерса можно пренебречь. Тогда для любого случая при $\bar{f} > 2$ можно вычислить P критическую $= 2 / \bar{f}$, при которой начинается образование трехмерного полимера.

В соответствии у условиями эквимолекулярности для случая В, левая часть реакции будет выглядеть следующим образом:



тогда $\bar{f} = (2*3 + 3*2)/(2+3) = 2,4$ и $P_{\text{крит}} = 2 / 2,4 = 0,83$.



тогда $\bar{f} = (1*4 + 2*2)/(1+2) = 2,7$ и $P_{\text{крит}} = 2 / 2,7 = 0,74$.

Уравнение Карозерса можно представить в форме $\bar{x} = 2 / (2 - p\bar{f})$;

Если реагируют монофункциональные соединения, т.е. $f = 1$, тогда даже при максимально возможной степени превращения $P = 1$:

$\bar{x} = 2 / (2-1) = 2$, т.е. в лучшем случае мы получим димер, а образование полимера невозможно.

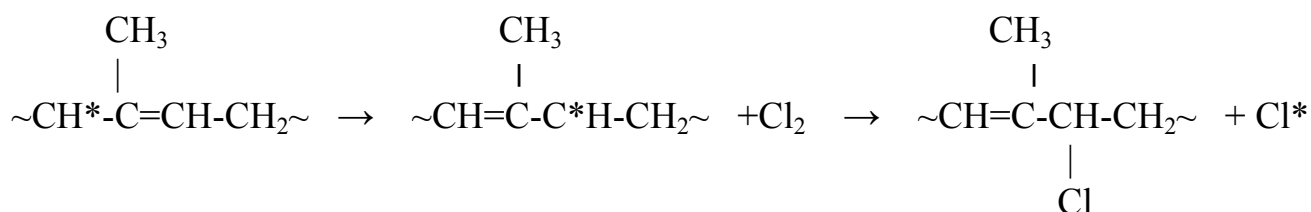
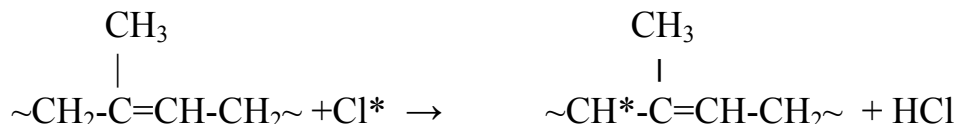
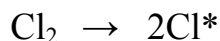
Задание № 7 (6 баллов).

Перечислите какие из полимеров в промышленном масштабе получают в результате химических реакций полимеров (полимераналогичные превращения). Напишите реакции получения таким способом промышленных синтетических каучуков.

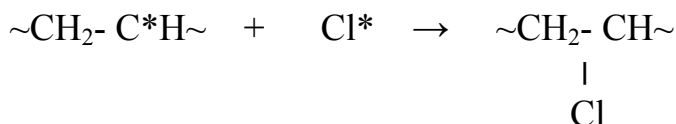
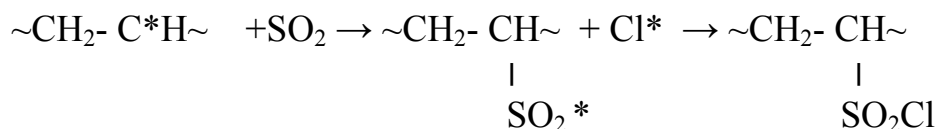
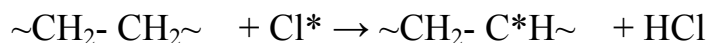
Ответ:

Полимераналогичные превращения – это реакции, в которых реагирующей единицей является звено полимерной цепи, при этом изменяется состав или строение звеньев, но их число в цепи, т.е. степень полимеризации, не меняется. Такие реакции используются для химической модификации природных (нитраты и ацетаты целлюлозы) и синтетических полимеров (эпоксидирование, гидрирование, взаимодействие с малеиновым ангидридом, нитрозосоединениями, меркаптанами), получения полимеров, которые невозможно получить из мономеров ввиду их отсутствия (поливиниловый спирт, поливиниламин).

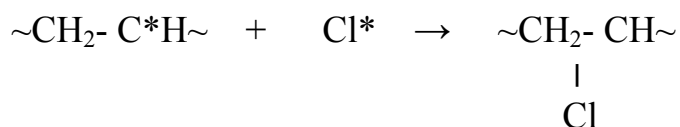
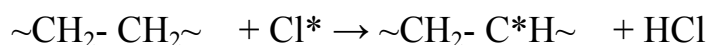
Галогенированием бутадиена получают **хлорбутадиен** (ХБК) и **бромбутадиен** (ББК). Галогенирование БК происходит за счет присоединения хлора по имеющимся в каучуке изопреновым звеньям:



Сульфохлорированием полиэтилена - **хлорсульфополиэтилен** (ХСПЭ):



Хлорированием полиэтилена - **хлорированный полиэтилен** (ХП).



Задание № 8 (8 баллов).

Поясните какими показателями можно охарактеризовать электрические свойства полимеров? Отчего, в первую очередь, зависит диэлектрическая проницаемость полимеров ?

Определите по виду кривых на рисунке, в координатах диэлектрическая проницаемость – температура, какая относится к неполярному, а какая к полярному полимеру и почему?

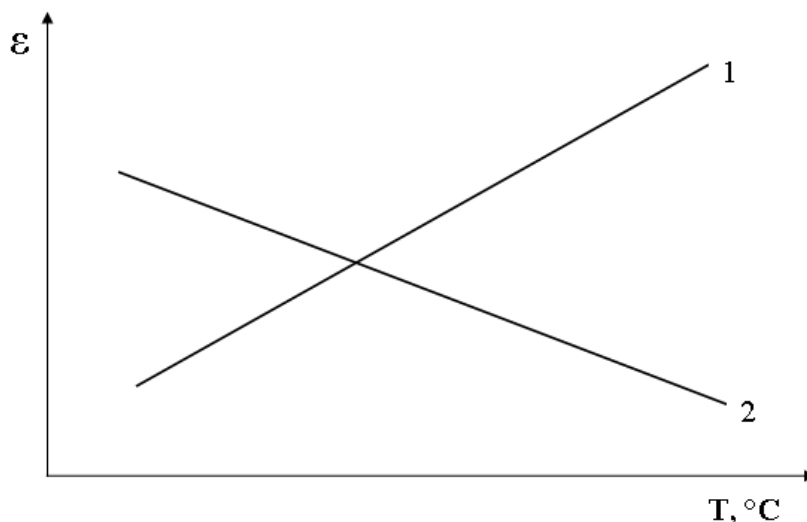


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости полимера от температуры.

Ответ:

Поведение полимеров в электрическом поле характеризуется его электрическими свойствами. К наиболее важным характеристикам электрических свойств полимеров можно отнести удельное объемное и поверхностное электрическое сопротивление, электрическую прочность, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Диэлектрическая проницаемость характеризует степень поляризуемости диэлектрика под действием внешнего электрического поля. В результате поляризации происходит ориентация имеющихся в полимере постоянных диполей и появление наведенных диполей в результате смещения электронной плотности в атоме или неполярной молекуле. Чем больше суммарный дипольный момент постоянных и наведенных диполей тем выше диэлектрическая проницаемость полимера. Диэлектрическая проницаемость - величина, показывающая во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов меньше в среде диэлектрика (полимера) по сравнению с вакуумом.

Диэлектрическая проницаемость зависит в основном от химического строения полимера и определяется в основном наличием и числом несимметричных полярных групп в молекуле и степенью смещения в них электронной плотности, а также зависит от конфигурации, конформации макромолекул и их надмолекулярной структуры. По величине диэлектрической проницаемости (ϵ) полимеры делятся на:

неполярные	$2,0 < \epsilon < 2,5$
полярные	$3,0 < \epsilon < 4,0$

В неполярных полимерах ϵ обусловлена упругой поляризацией электронных оболочек. Увеличение подвижности цепей в полимере (например, повышение температуры) приводит к дезориентации наведенных полей что приводит к снижению ϵ . В случае полярных полимеров повышение подвижности ведет как правило к большей ориентации постоянных диполей что приводит к повышению ϵ . Поэтому кривая 1 относится к полярному полимеру а кривая 2 к неполярному.

Задание №9 (10 баллов).

Какие показатели характеризуют параметры сетки сшитых полимеров? В каких случаях для сшитых полимеров возможно проявление высокоэластических свойств?

Ответ:

Для характеристики трехмерных сетчатых полимеров используют следующие параметры:

- f - функциональность узлов (число цепей, сходящихся в узле);
- N_c - число цепей между узлами в единице объема;
- n_c - число узлов в единице объема;
- γ_c - коэффициент сшивания - число поперечных связей на одну макромолекулу;
- v_c - плотность или концентрация цепей сетки, их содержание в единице объема;
- β_c - степень сшивания (доля сшитых звеньев на одну макромолекулу);
- s - доля полимера находящегося в золе, т.е. доля полимера не вошедшего в процессе сшивания в состав сетки;
- M_c - молекулярная масса основной цепи полимера между двумя поперечными связями;
- $W_a = 1 - 2 M_c / M_n$ - активная часть сетки.

$$v_c = \rho / M_c = N_c / N_A; \quad \gamma_c = M_n / M_c; \quad \beta_c = M_{зв} / M_c; \quad \gamma_c = \beta_c n; \quad s + \sqrt{s} = 1 / \gamma_c$$

$s + \sqrt{s} = 1 / \gamma_c + \beta / \alpha$; (уравнение Чарлсби), где β –вероятность разрыва; α – вероятность сшивания;

N_A – число Авогадро; M_n и $M_{зв}$ – средняя молекулярная масса полимера и молекулярная масса звена; n –степень полимеризации;

Сшитый полимер будет проявлять высокоэластические свойства если значения M_c будут **больше** длины сегмента Куна (A) - термодинамического сегмента.

Задание №10 (6 баллов).

Укажите какие существуют способы оценки полидисперсности полимеров.

Ответ:

Количественной характеристикой полидисперсности является *показатель полидисперсности*: $K_D = (\overline{M}_w / \overline{M}_n)$. Если образец монодисперсен, то $K_D = 1$ (редкий случай). Для большинства полидисперсных полимеров $K_D = 2 \div 20$. Для характеристики полидисперсности полимеров, кроме показателя полидисперсности, используются также кривые *молекулярно-массового распределения* (ММР). Различают интегральные и дифференциальные функции ММР (рис. 1), которые могут быть числовыми и массовыми. Интегральная кривая ММР – это зависимость между ММ и интегральной массовой (или числовой) долей фракций полимера.

Дифференциальная кривая ММР представляет собой зависимость ММ от массовой доли фракции (рис. 2, кривая 2)] или числовой доли фракции (МЧР) (рис. 2, кривая 1)]. Кривые МЧР и ММР не совпадают, т.к. на числовое распределение большее влияние оказывают низкомолекулярные фракции, а на массовое распределение влияют высокомолекулярные фракции. Абсцисса центра тяжести площади, ограниченной кривой ММР, равна $\overline{M}_w$, а абсцисса центра тяжести площади, ограниченной кривой МЧР, равна $\overline{M}_n$ (см. рис. 2). Кривые распределения могут иметь один (унимодальные), два (бимодальные) или несколько максимумов (полимодальные).

При одинаковой средней ММ полимеры могут иметь различное ММР – узкое (на рис. 3, кривая 2) и широкое (рис. 3, кривая 1).

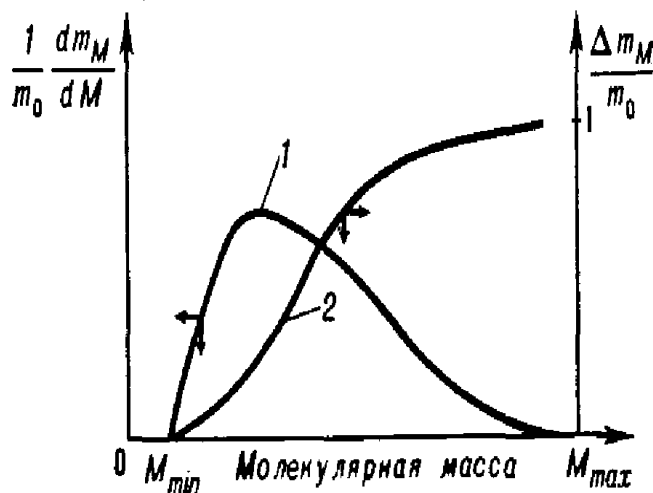


Рис. 2. Кривые интегрального (2) дифференциального (1) массового ММР полимера. Здесь $\Delta m/m_0$ – относительная интегральная доля фракций, $(1/m_0)(dm/dM)$ – массовая доля фракций.

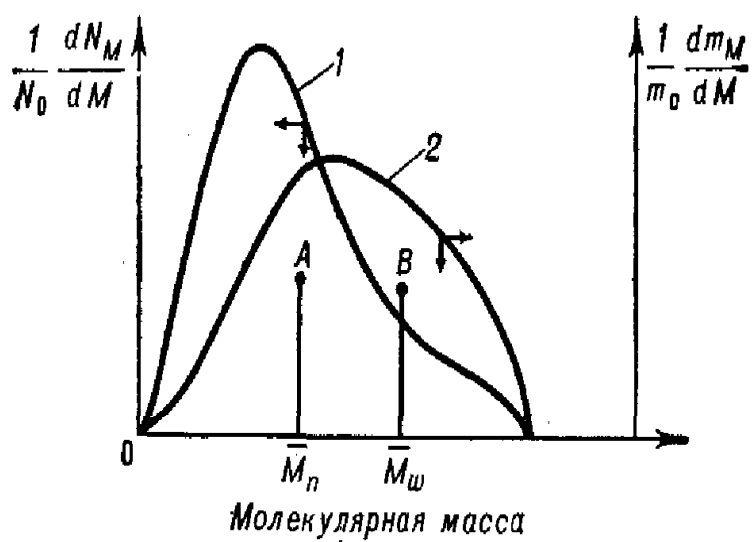


Рис. 3. Дифференциальные кривые МЧР (1) и ММР(2).

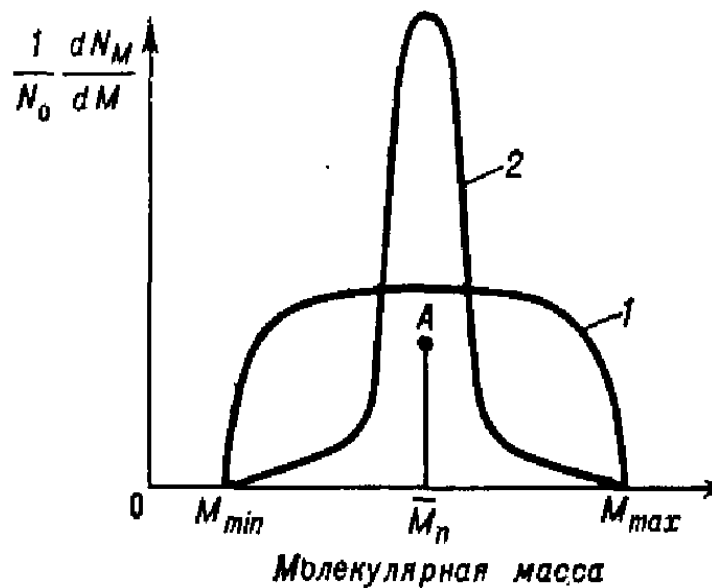


Рис. 4. Кривые ММР с различной полидисперсностью и одинаковым значением средней ММ.