

ОЛИМПИАДНЫЕ ЗАДАНИЯ

III тура XIV Всероссийской студенческой олимпиады по дисциплине «Химия и физика полимеров», приуроченной к 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева

Задание 1 (12 баллов).

Какой из мономеров (n -метоксистирол или n -цианстирол) более реакционноспособен при взаимодействии с радикалом стирола? Используя зависимость Гаммета: $\lg k_{ij} = \lg k_{i0} - \rho_i \sigma_j$ (где k_{ij} – константа скорости для мономера j , реагирующего с радикалом i ; k_{i0} – константа скорости для незамещенного стирола j , реагирующего с радикалом i ; ρ_i – реакционная константа, относящаяся к реакции радикала i с замещенными стиrolами; σ_j – константа, относящаяся к заместителю мономера j ; $i, j = 1, 2$), определите количественную меру отношения их реакционных способностей. Известно, что реакционная константа ρ_i при взаимодействии с радикалом стирола равна 0,509, а константа заместителей (по Гаммету) σ_j для n -метоксистирола равна (-0,268), а для n -цианстирола составляет 1,000.

Задание 2 (12 баллов).

Назовите возможные варианты химической модификации полимера природного происхождения целлюлозы. Запишите схемы реакций получения нитрата целлюлозы, ацетата целлюлозы и метилцеллюлозы.

Элементарные звенья какого состава могут присутствовать в неполностью замещенном нитрате целлюлозы, учитывая обратимый характер реакции нитрования целлюлозы и гетерогенность процесса?

Каким образом можно получить смешанные ацетилсодержащие эфиры целлюлозы, например, ацетобутират целлюлозы?

Как изменяется гигроскопичность и растворимость в воде и органических растворителях при переходе от целлюлозы к частично замещенной и далее к трехзамещенной метилцеллюлозе?

Задание 3 (10 баллов).

Производство найлона 6,6 из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. Ряд продуктов производится каждые восемь часов. В каждой серии используются стехиометрические количества реагентов, а конверсия мономеров составляет 98%.

а) Напишите реакцию получения нейлона 6,6 из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты;

б) Рассчитайте среднечисленную молекулярную массу;

в) Оператор дневной команды налил 2 % мол. избытка адипиновой кислоты. Если эта серия производства прекращается при обычной конверсии, какова среднечисленная масса найлона?

г) Оператор ночной смены правильно взвешивал количество реагентов, но отвлекся во время процесса и позволил полимеризации идти до 99 % конверсии. Какова будет среднечисленная молекулярная масса найлона серии?

Задание 4 (10 баллов).

Мы имеем изопреновый, этиленпропиленовый и натуральный каучуки и вулканизирующие системы на основе органических пероксидов, на основе оксидов цинка и магния, на основе алкилфенолформальдегидных смол и обычную серно-ускорительную вулканизирующую систему. Для каждого из представленных каучуков подберите вулканизирующую систему для получения:

- а) более теплостойких резин;
- б) резин с более высокой эластичностью.

Обоснуйте свой выбор.

Задание 5 (12 баллов).

Полимеризация – реакция присоединения нескольких молекул, протекающая без выделения побочных продуктов и без изменения элементарного состава реагирующих веществ. В соответствии с характером активных центров цепная полимеризация подразделяется на радикальную и ионную полимеризацию (катионную и анионную). У каждого способа полимеризации свои достоинства и недостатки. Так, радикальная полимеризация наименее чувствительна к примесям реакционной среды, а ионная полимеризация обладает большей скоростью и может проводиться при низких температурах.

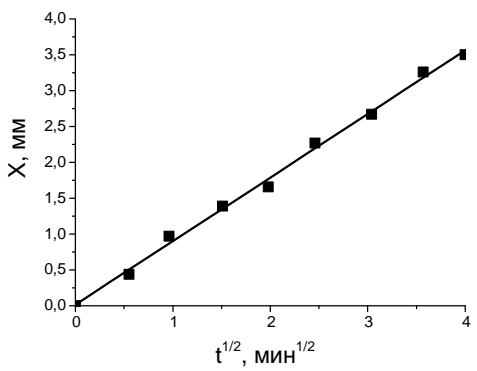
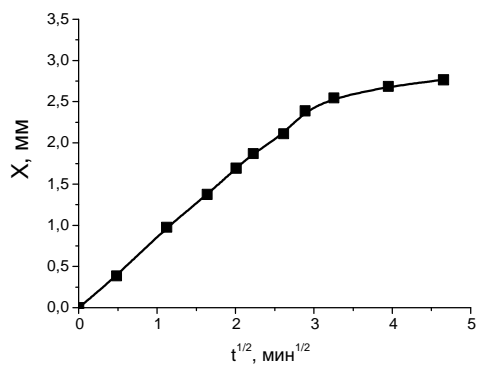
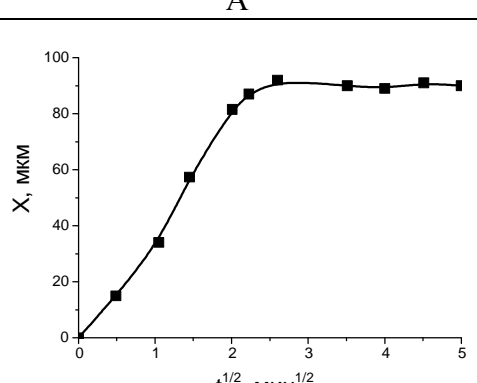
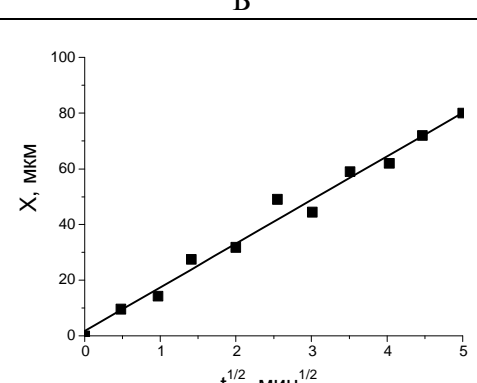
1. Оцените полидисперсность (рассчитайте K_D) полимера, полученного радикальной и ионной полимеризацией если принять, что растущие полимерные цепи имеют одинаковую степень полимеризации, реакции обрыва бимолекулярны и равновероятны, реакции передачи цепи отсутствуют.
2. Для проведения анионной полимеризации в присутствии нафтилинида калия в качестве растворителей были использованы толуол, тетрагидрофуран, 1,4-диоксан и 1-метокси-2-пропанол. Расположите растворители в порядке уменьшения скорости полимеризации в них.
3. Сравните скорости анионной полимеризации при использовании в качестве катализатора алкоголятов различных щелочных металлов (лития, натрия, калия, рубидия и цезия). Расположите ионы металлов в порядке возрастания скорости полимеризации.

Задание 6 (6 баллов).

По каким параметрам полимеры относятся к полярным или неполярным? Количественная характеристика степени полярности. Из нижеперечисленных полимеров выберите, какой из них относится к полярным полимерам, а какой к неполярным: полиэтилен, целлюлоза, политетрафторэтилен, поливинилиденхлорид, поливинилхлорид, полиизобутилен.

Задание 7 (10 баллов).

При непосредственном контакте полимеров или олигомеров с другими полимерами, олигомерами, различными растворителями, пластификаторами, отвердителями и модификаторами в определенных условиях в результате процесса диффузии происходит проникновение одного компонента в другой. Исследование кинетики движения изоконцентрационных плоскостей при различных температурах позволяет получать информацию о взаимодействии компонентов между собой в процессе их диффузионного смешения. По характеру изменения скорости движения фронта диффузии добавки в матрицу полимера или олигомера в координатах $X - \sqrt{t}$ можно однозначно судить о химических процессах, сопровождающих процесс диффузии или об их отсутствии. Установите соответствие между парами диффундирующих компонентов Компонент 1/ Компонент 2 и графиками кинетики движения фронта компонента 2 в матрицу компонента 1. Обоснуйте свой выбор.

| | |
|---|---|
| 1) ЭД-20 / ПК эпоксидный олигомер / поликарбонат | 3) ПЭВД / ПДМС полиэтилен высокого давления / полидиметилсилоксан |
| 2) 1,4-ТДИ / ТЭТА 1,4-толуиленидиизоцианат / триэтилентетрамин | 4) ПВХ / ДОФ поливинилхлорид / диоктилфталат |
|  <p>Температура эксперимента 25°C</p> <p style="text-align: center;">А</p> |  <p>Температура эксперимента 220°C</p> <p style="text-align: center;">Б</p> |
|  <p>Температура эксперимента 50°C</p> <p style="text-align: center;">Г</p> |  <p>Температура эксперимента 140°C</p> <p style="text-align: center;">Д</p> |

Задание 8 (8 баллов).

Назовите основные задачи пластификации полимеров и основные требования к пластификаторам. Для каждого из полимеров в таблице 2 выберите один или два наиболее подходящих пластификатора внутримолекулярного типа из таблицы 3. Обоснуйте выбор.

Таблица 2 – Характеристики полимеров

| Название полимера | Температура стеклования, °С | Параметр растворимости δ , (МДж/м ³) ^{1/2} |
|---------------------|----------------------------------|--|
| Полистирол | 93 | 17,6-18,7 |
| Динитрат целлюлозы | выше $T_{\text{разл}}$ (150-170) | 21,6 |
| Поливиниловый спирт | 85 | 32,5 |
| Бутилкаучук | -69 | 15,7 |

Таблица 3 – Характеристики пластификаторов

| Название пластификатора | ММ, г/моль | Парциальное давление пара, мм. рт. ст. | Температура кипения, °С (Р) | Параметр растворимости δ , (МДж/м ³) ^{1/2} | Температура плавления, °С | Коэффициент вязкости $\eta^{20^\circ\text{C}}$, мПа·с | ПДК паров в воздухе рабочей зоны, мг/м ³ |
|-----------------------------|------------|--|-----------------------------|--|---------------------------|--|---|
| Дибутилфталат | 273,4 | 1,0-1,2 | 340 | 19,2 | -40 | 19-23 | 0,5 |
| Ди-(2-этилгексил)-фталат | 390,6 | 0,05-0,16 | 231 (5 мм. рт. ст.) | 17,9 | -46 | 77-82 | 1,0 |
| Ди-(2-этилгексил)-адипинат | 370,6 | <0,15 | 214 (5 мм. рт. ст.) | 17,4 | -70 | 13-15 | не токсичен |
| Ди-(2-этилгексил)-себацинат | 426,7 | $2,8 \times 10^{-6}$ | 248 (4 мм. рт. ст.) | 17,2 | -40 | 18-24 | 10 |
| Трикрезилфосфат | 368,4 | 0,04 | 265 (5 мм. рт. ст.) | 19,8 | -36 | 110-120 | 0,1 |
| Трифенилфосфат | 326,3 | 0,15 (150°С) | 245 (11 мм. рт. ст.) | 21,3 | +49 | 8,6 (60 °С) | 0,1 |
| Вазелиновое масло | - | - | >250 | 15,3 | 35-50 (заст.) | ~30 (50 °С) | 300 |
| Глицерин | 92,1 | 0,03 | 290 | 43,8 | 18 | 1499 | не токсичен |

Задание 9 (10 баллов).

Как изменяются физические свойства (прочность, плотность, вязкость, температура плавления) атактического полипропилена (АПП) при его окислении? Предположите сферы применения окисленного АПП.

Задание 10 (10 баллов).

Физическую модификацию кристаллического полимера осуществляют твердыми добавками неорганической природы. Как по Вашему мнению модификатор и его концентрация будут оказывать влияние на:

- кристаллизацию полимера;
- конечные размеры кристаллов в структуре полимеров;
- температуру и температурный диапазон плавления полимера?