

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Томский политехнический университет

В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Методические указания, программные вопросы и
контрольные задания для студентов направления 240100
«Химическая технология и биотехнология»

Издательство ТПУ
Томск 2005

ББК 24.7

УДК 541.6:[54+53](075.8)

Химия и физика полимеров: Методические указания, программные вопросы и контрольные задания для студентов направления 240100 / Сост. В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005 – 72 с.

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры технологии основного органического синтеза 25 октября 2004 г.

Зав. кафедрой,

доцент, канд. хим. наук _____ В.Г. Бондалетов

© Томский политехнический университет, 2005

© Оформление. Издательство ТПУ, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Общие указания к темам курса «Химия и физика полимеров».....	5
1.1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений..	5
1.2. Строение и свойства синтетических полимеров.....	5
1.3. Полимеризация.....	6
1.4. Поликонденсация.....	7
1.5. Сополимеризация.....	7
1.6. Химические превращения высокомолекулярных соединений.....	7
Глава 2. История развития химии и физики высокомолекулярных соединений.....	8
Глава 3. Программные вопросы самоподготовки.....	17
Глава 4. Закономерности стадий полимеризации.....	35
4.1. Радикальная полимеризация.....	36
4.2. Ионная полимеризация.....	44
4.2.1. Ионная полимеризация при «быстром» инициировании.....	44
4.2.1.1. Полимеризация без обрыва цепи.....	44
4.2.1.2. Полимеризация с обрывом цепи.....	46
4.2.2. Ионная полимеризация при «медленном» инициировании.....	48
4.2.2.1. Полимеризация без обрыва цепи.....	48
4.2.2.2. Полимеризация с обрывом цепи.....	49
4.3. Бинарная сополимеризация.....	51
Глава 5. Контрольные задания по темам курса.....	54
5.1. Сополимеризация.....	54
5.2. Химические превращения полимеров. Поликонденсация....	57
5.3. Физические и фазовые состояния полимеров.....	60
5.4. Радикальная полимеризация.....	61
5.5. Ионная полимеризация.....	66
Литература.....	70

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Химия и физика полимеров» принадлежит к числу теоретических специальных предметов, преподаваемых студентам на кафедре технологии основного органического синтеза Томского политехнического университета. Она имеет целью подготовку бакалавров направления «Химическая технология и биотехнология».

Задачами изучения дисциплины являются освоение основных понятий и законов химии и физики высокомолекулярных соединений (ВМС), знакомство с представителями различных классов ВМС, их строением, методами синтеза, кинетическими закономерностями и механизмами реакций полимеризации, сополимеризации, поликонденсации, полимераналогичных превращений, фазовыми и физическими состояниями полимеров, надмолекулярной структурной организацией полимеров, применением современных идей статистической физики и термодинамики к изучению поведения полимеров и их растворов.

После изучения дисциплины «Химия и физика полимеров» студент **должен знать:**

основные теоретические положения, связывающие строение и реакционную способность мономеров и активных частиц в процессе радикальной и ионной полимеризации;

кинетические закономерности и механизмы различных процессов получения полимеров из низкомолекулярных веществ;

основные закономерности химии ВМС, положенные в основу различных технологических методов получения полимеров;

способы регулирования скорости химических реакций получения полимеров и величины их молекулярной массы;

пути повышения эффективности процессов получения полимеров с заданными свойствами;

современные представления о фазовых и физических состояниях полимеров;

надмолекулярную структурную организацию полимерных систем;

применение идей статистической физики и термодинамики к изучению полимеров и их растворов.

После изучения данной дисциплины студент **должен уметь:**

определять кинетические и термодинамические параметры реакционной способности мономеров;

рассчитать константы сополимеризации;

выбирать оптимальные условия проведения полимеризации и поликонденсации;

владеть рациональными приемами совершенствования процессов синтеза полимеров;

проводить исследования в области получения полимеров с заданными свойствами в лабораторных и заводских условиях, обрабатывать и анализировать полученные результаты;

организовать на научной основе технологические процессы получения полимеров и материалов с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

ГЛАВА 1

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ТЕМАМ КУРСА «ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ»

При изучении курса необходимо соблюдать строгую последовательность, особое внимание уделить специфическим особенностям в строении полимеров с точки зрения современных представлений.

Студент должен знать, что полимеры в зависимости от структуры макромолекул подразделяются на линейные, разветвленные, гребнеобразные, лестничные, звездообразные, трехмерные сшитые.

Необходимо усвоить, что по составу макромолекулярной цепи полимеры подразделяются на карбоцепные, гетероцепные, элементоорганические.

Следует обратить внимание на свойства полимеров, которые зависят не только от строения макромолекул, но и от химической структуры и количества составных звеньев.

Большое внимание также следует уделить теоретическим вопросам, связанным с реакциями полимеризации, поликонденсации и реакциями химических превращений полимерных молекул.

1.1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений

При изучении курса «Химия и физика полимеров» необходимо усвоить, какие вещества относятся к высокомолекулярным соединениям, а также их строение и свойства. Особое внимание следует обратить на отличие ВМС от соответствующих им мономеров.

1.2. Строение и свойства синтетических полимеров

При изучении химического строения полимеров необходимо уяснить принципы их классификации, рассмотреть номенклатуру полимеров.

При изучении строения и структуры макромолекул необходимо уяснить, в чем отличия надмолекулярных структур кристаллических и аморфных полимеров, а также отличия линейных, пространственных и сетчатых полимеров, знать, как зависит структура образующихся полимеров от строения исходных мономеров.

Необходимо иметь представление о полидисперсности макромолекул, знать, от каких факторов она зависит.

Следует обратить внимание на различные фазовые состояния полимеров, на переход одного фазового состояния в другое.

Кристаллическое фазовое состояние характеризуется наличием трехмерного «дальнего порядка» в расположении цепей и звеньев. В аморфном состоянии наблюдается «ближний порядок». Следует усвоить, что такой порядок соблюдается на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул.

Следует обратить внимание на поведение полимеров в силовых, тепловых и других полях.

Необходимо обратить внимание на поведение полимеров в растворах, так как это имеет большое практическое значение как при переработке полимеров, так и при эксплуатации полимерных изделий.

Следует иметь представление о набухании макромолекул полимеров в растворителе, о формах макромолекул в растворах, о вязкости растворов полимеров и о методах определения молекулярных масс.

1.3. Полимеризация

При изучении данной темы студент должен хорошо уяснить закономерности цепной и ступенчатой полимеризации. Следует подробно разобраться в механизме реакций радикальной и ионной полимеризации. Необходимо четко уяснить, из каких промежуточных стадий слагаются цепные реакции.

Особое внимание надо обратить на реакции инициирования – образование активного центра, реакции роста и обрыва цепи. Также нужно знать, в чем заключаются реакции передачи цепи.

Изучая радикальную полимеризацию, следует обратить внимание на факторы, влияющие на скорость и молекулярную массу полимера, на способы образования свободных радикалов.

Далее необходимо изучить особенности ионной полимеризации, отличие ее от радикальной полимеризации, влияние различных факторов на скорость и молекулярную массу образующегося полимера. Надо хорошо уяснить, что активными центрами в ионной полимеризации являются ионы, содержащие положительно или отрицательно заряженный углеродный атом, находящийся в поле противоиона.

Следует обратить внимание на то, что катионная полимеризация протекает под влиянием сильных протонных и апротонных кислот, т.е. катализаторов, которые являются сильными акцепторами электронов. При изучении катионной полимеризации необходимо уяснить, как протекает реакция в присутствии сокатализаторов. Нужно разобраться в реакциях обрыва цепи, которые могут протекать или с регенерацией катализаторного комплекса или с выделением галогенида металла.

При изучении анионной полимеризации следует обратить внимание на то, что реакция протекает под влиянием катализаторов, являющихся

донорами электронов (щелочные металлы, амиды и гидриды щелочных металлов, металлоорганических соединений).

По ионно-координационному механизму протекает реакция полимеризации в присутствии катализаторов Циглера-Натта, получаемых сочетанием алкилов металлов и галогенидов металлов. Здесь следует обратить внимание на возможность образования стереорегулярных полимеров. Необходимо усвоить строение изотактического и атактического полимеров, уяснить процессы ступенчатой полимеризации (полимеризация формальдегида, ϵ -капролактама, диизоцианата с диолами и др.).

Студент, изучающий курс, должен усвоить особенности реакций полимеризации в блоке, суспензии, растворе и в эмульсии. Следует обратить внимание на полимеризацию мономеров в эмульсии.

1.4. Поликонденсация

При изучении этого раздела необходимо обратить внимание на то, что реакция поликонденсации является ступенчатым и обратимым процессом. При этом следует учитывать, что состав элементарного звена полимера, полученного поликонденсацией, отличается от исходных мономеров.

Студент должен знать основные закономерности реакции поликонденсации. Следует различать два типа реакций поликонденсации: гомополиконденсация и гетерополиконденсация. Необходимо знать особенности этих реакций и уметь написать уравнения реакций.

1.5. Сополимеризация

Студент должен разобраться в выводе уравнения бинарной сополимеризации. Он должен хорошо усвоить, что в зависимости от взаимного расположения мономерных звеньев в макромолекуле, сополимеры подразделяются на следующие группы: статистические, чередующиеся, блок-сополимеры, привитые сополимеры.

Необходимо обратить внимание на методы расчета констант сополимеризации, на условия, в которых осуществляются синтезы перечисленных выше сополимеров, уметь написать уравнения реакции получения сополимеров и знать их свойства.

1.6. Химические превращения высокомолекулярных соединений

При изучении данного раздела необходимо обратить внимание на особенность химических превращений высокомолекулярных соединений. Надо знать, что путем химических превращений полимерам могут придаваться ценные физико-химические свойства, отсутствующие у исходных полимеров. Следует обратить внимание на методы деструкции и стабилизации полимеров.

ГЛАВА 2

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХИМИИ И ФИЗИКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Понятие о макромолекуле, как об основной структурной единице полимеров, рождалось в жестоких спорах. Слишком непривычным и противоречивым установившимся представлениям оно казалось в 20-30-е годы XX столетия. Физикам и химикам, занимавшимся изучением полимеров, приходилось отказываться от многих установившихся взглядов и методов работы. Дело в том, что полимеры, как правило, не кристаллизуются и не могут быть выделены и очищены перекристаллизацией и перегонкой.

У химика-аналитика тех времен существовал универсальный термин «осмоление». Это означало, что в результате химической реакции получился не кристаллизующийся и не перегоняемый продукт. Такое вещество обычно не поддается изучению. Подобные и осмолившиеся продукты чаще всего были различными полимерами.

Первоначальные теоретические представления о полимерах были сформулированы в 1921 г. Поляни. Эти представления носили название теории «малых блоков». Авторы полагали, что такие известные в то время природные вещества, как целлюлоза, крахмал, каучук, белки, а также некоторые синтетические вещества, сходные по свойствам (полиизопрены, полиоксиметилены, полистиролы), состоят из малых молекул, обладающих необычной способностью ассоциировать в растворе в комплексы коллоидной природы благодаря нековалентным связям. Так, растворы полимеров в различных жидкостях считались лиофильными коллоидами, т.е. предполагалось, что они состоят из мелких частичек (мицелл) с большой развитой поверхностью раздела, взвешенных в жидкости.

Известно, что коллоидные растворы являются термодинамически неустойчивыми системами, склонными к коагуляции, т.е. укрупнению частиц и уменьшению поверхности раздела между твердой и жидкой фазами. Лيوфильность коллоидов проявляется в хорошем смачивании частиц окружающей дисперсной средой, в хорошем сцеплении между частицами и жидкостью. Это обстоятельство приводит к сольватации поверхности частичек жидкостью и служит причиной относительной устойчивости таких коллоидов.

На чем основывалась в то время научная аргументация сторонников теории «малых блоков»? Сказалось то обстоятельство, что для растворов полимеров многие простые общеизвестные законы не справедливы. Например, для полимеров растворы с концентрацией порядка процента, обычно используемые в экспериментах, являются чрезвычайно концентрированными, т.е. весьма далекими от идеальных. Поэтому и все возможные осмотические эффекты (например, понижение точки плавления

или повышение точки кипения растворителя) в них являются чрезвычайно преувеличенными. Подобные качественные отличия растворов полимеров в начале XX века не были известны.

Основной аргумент Гесса в пользу теории «малых блоков» основывался на опытах по изучению комплексообразования целлюлозы с ионами меди в медноаммиачном растворителе. Измеряя по оптическому вращению количество комплекса, Гесс нашел, что концентрация комплекса подчиняется закону действующих масс, если подставить в него попросту количество глюкозных колец, из которых состояла растворенная целлюлоза. Отсюда Гесс делал неверный вывод о том, что при растворении в медноаммиачном растворителе целлюлоза распадается на отдельные глюкозные остатки. Найденная автором закономерность свидетельствует о том, что все глюкозные звенья целлюлозы способны реагировать независимо друг от друга и с равной вероятностью. Вывод же о том, что они существуют в растворе как отдельные «малые блоки» логически ничем не оправдан.

Одним из аргументов сторонников «малых блоков» была неправильная интерпретация рентгенограмм целлюлозы. Так, из рентгенограмм удалось установить строение звена цепи, т.е. целлюлозного остатка, заполняющего элементарную ячейку кристалла (дисахарид целлюлозы состоит из двух сконденсированных молекул глюкозы).

Отсюда делается незаконный вывод о том, что частички целлюлозы представляют собой агрегаты молекул целлюлозы, т.е. состоят из дисахаридов.

Теория «малых блоков» встретила серьезные возражения со стороны Г. Штаудингера, который рассматривал полимеры как новый класс веществ с макромолекулярной нитевидной структурой – класс высокомолекулярных соединений. Для доказательства существования высокомолекулярных соединений Штаудингер изучил полимеризацию формальдегида, окиси этилена, стирола и получил при этом соответствующие полимеры: полиоксиметилен, полиоксиэтилен, полистирол. Он впервые показал, что процесс заключается в соединении малых молекул олефина по двойным связям в нитевидные макромолекулы, длина которых может быть неограниченно большой, и предложил для них новое название «макромолекулы». Для характеристики числа молекул олефина или цикла, соединенных в макромолекулу, Штаудингер ввел понятие степени полимеризации. Позже он установил связь молекулярной массы полимера с вязкостью его раствора и показал, что размер частицы полимера в растворе в несколько сот раз превышает размер молекул низкомолекулярных веществ.

Подобрав для химических превращений такие условия, которые исключали возможность деструкции макромолекул, Штаудингер провел замещение гидроксильных групп целлюлозы на ацетатные. Одновременно с этим в синтетическом поливинилацетате он заменил гидролизом ацетатные группы на гидроксильные и получил поливиниловый спирт, а затем гидроксильные группы в нем заменил ацетатными, получив поливинилацетат.

Этот новый тип реакций, заключающихся в замене функциональных групп, обрамляющих основную цепь макромолекулы, с сохранением длины макромолекул, был назван им «полимераналогичным превращением».

Методом дробного растворения Штаудингеру удалось разделить полимеры на фракции с различной молекулярной массой и показать, что полимеры не являются химически индивидуальными веществами, а представляют собой очень сложную смесь полимергомологов, т.е. являются молекулярно-полидисперсными веществами.

Макромолекулярная теория Штаудингера была вскоре подтверждена работами Шульца, применившего к раствору полимеров методы исследования коллоидных растворов. Шульцу удалось определить среднюю молекулярную массу полимера, а впоследствии методом фракционирования степень молекулярной полидисперсности.

В 1929 г. Карозерс опубликовал свои работы по исследованию реакции поликонденсации бифункциональных соединений и условий образования из них линейных полимеров. Эти работы окончательно подтвердили справедливость теории макромолекулярного строения полимеров, а следовательно, и существование класса высокомолекулярных природных и синтетических веществ.

В 1915-1935 г.г. происходило интенсивное накопление фактического материала о синтезе полимеров и сополимеров, получаемых по реакциям полимеризации и поликонденсации.

К концу XIX века реакция полимеризации становится одной из наиболее интересных реакций синтеза органических соединений. В начале 60-х годов XIX века был предложен способ получения целлулоида как заменителя слоновой кости пластифицированием камфорой нитрата целлюлозы – продукта полимераналогичного превращения хлопковой целлюлозы.

В 1870 г. А.М. Бутлеров описал реакцию полимеризации диметилвинилового эфира, а в 1877 г. исследовал полимеризацию непредельных углеводородов. В 1880 г. Кальбаум, а затем в 1883 г. Вегер описали полимеризацию метилового, этилового и аллилового эфиров акриловой кислоты. К этому же периоду относится исследование полимеризации винилэтилового эфира Висли и ряда простых виниловых эфиров – А.П. Эльтековым и А.Е. Фаворским.

Открытие реакции поликонденсации позволило использовать для синтеза полимеров и полифункциональные соединения. Одним из первых примеров получения полимеров методом поликонденсации явился синтез полигликоля, проведенный Вюрцем в 1863 г. В 1872 г. Байер получил полимер из фенола и формальдегида. Байер назвал его новолаком. В 1905 г. Г.С. Петровым и независимо от него Бакеландом в Германии был осуществлен синтез неплавкой смолы поликонденсацией фенола и формальдегида. Это открытие положило начало практическому применению феноло-формальдегидных смол.

В 1908 г. С.В. Лебедев предложил использовать для получения синтетических каучуков диолефины с сопряженными связями. Полимеризацией таких диенов, как бутадиев-1,3, изопрен, хлоропрен и др. были получены высокомолекулярные ненасыщенные полимеры линейного строения, способные к вулканизации.

В 1918 г. Клатте синтезировал винилацетат из ацетилена и уксусной кислоты, и вскоре была осуществлена термическая полимеризация этого мономера. Впервые при этом было исследовано иницирующее действие перекисей в реакции полимеризации ненасыщенных соединений.

В 1927 г. Герман и Генел показали возможность получения поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата, а в 1934 г. действием на поливиниловый спирт альдегидами были получены полимерные ацетали (поливинилформаль, поливинилбутираль). На примере химических превращений поливинилацетат Штаудингер показал идентичность реакционной способности функциональных групп макромолекул и тех же групп в молекулах низкомолекулярных веществ.

Структура и реакционная способность поливинилового спирта были детально изучены С.Н. Ушаковым, создавшим много новых технически ценных производных этого полимера.

Особенно бурно развивается химия полимеров, начиная с 40-х годов. Флори и Хаггинсом, Тобольским и Каргиным была изучена термодинамическая устойчивость растворов полимеров, наличие которой служило неопровержимым доказательством их молекулярного, а не мицелярного строения. Было детально изучено тепловое движение макромолекул, особенность которого заключается в непрерывной смене конформаций. Исследованиями Флори и Хаггинса было опровергнуто первоначальное представление Штаудингера о макромолекулах как о вытянутых жестких палочках. Эти работы положили начало современной теории о макромолекуле в растворе как о статистически неупорядоченном клубке.

С развитием микроскопических и электронноскопических методов исследования стало возможно детально изучить полимеры, находящиеся в твердом состоянии. Было показано, что комплекс аномальных свойств полимеров является следствием цепочечного строения макромолекул, исключительно высокой гибкости их и в то же время малой скорости смены конформаций, различий в прочности связи вдоль макромолекулы и прочности межмолекулярного взаимодействия. Исследования показали, что макромолекулы агрегируются в пачки, имеющие флуктуационную природу, и что процесс кристаллизации заключается в возникновении упорядоченных участков из нескольких макромолекул и структурировании их в сложные образования – фибриллы, пластины, сферолиты.

В 80-х годах XX века начала бурно развиваться еще одна область химии полимеров – синтетические макромолекулы как реагенты и промежуточные вещества в органическом синтезе. Речь идет не только о функционализированных полимерных системах (полиэлектролитах,

реакционноспособных олигомерах и т.п.), но и о линейных или сшитых системах, которые способны катализировать реакции тонкого органического синтеза (конденсацию, восстановление, алкилирование) с большей скоростью, селективностью, чем это делают аналогичные по строению низкомолекулярные реагенты фактически.

Методом ионно-цепной полимеризации осуществлена полимеризация гетероциклов – окиси этилена, окиси пропилена, лактамов, а также олефинов (пропилен, изобутилен, бутадиен, изопрен).

Исключительно эффективными катализаторами полимеризации олефинов и циклов оказались элементоорганические комплексы. Так, с помощью катализаторов Циглера-Натта удалось синтезировать стереорегулярные полимеры (полимеры линейного строения с определенным расположением в пространстве заместителей).

В начале 40-х годов был открыт новый вид реакции полимеризации, получившей название ступенчатой полимеризации или реакции полимерного присоединения. Методом ступенчатой полимеризации были получены полимеры, в том числе полиуретаны, представляющие собой продукты взаимодействия ди- и триизоцианатов с ди- или триолами или многоатомными фенолами.

Работы Карозерса положили начало многочисленным исследованиям процесса поликонденсации различных классов бифункциональных соединений. Были получены полиамиды, простые и сложные полиэфиры, поли-тио-эфиры, полимочевины и др. Эти работы совпали с исследованием Кипли, также изучавшего поликонденсацию полифункциональных соединений.

В 1929 г. Кипли и Ховой описали поликонденсацию глицерина с фталевым ангидридом, использованную в дальнейшем для получения глифталевых лаков.

В 1958-1959 гг. был предложен новый способ поликонденсации на границе раздела фаз, а затем метод получения полимеров полимеризацией в матрицах и совместная поликонденсация различных мономеров с регулируемой последовательностью их присоединения.

С расширением областей применения полимеров увеличивается и число тех требований, которым они должны удовлетворять. Первоначально это стимулировало создание новых мономеров и новых методов их превращения в полимеры. В последние годы такая тенденция в развитии химии полимеров постепенно уступает место тенденции к совершенствованию методов получения уже известных полимеров (стереоспецифическая полимеризация, радикальная низкотемпературная полимеризация, межфазная поликонденсация, полимеризация и поликонденсация олигомеров) и созданию новых видов сополимеров на основе известных мономеров и полимеров. Все большее значение приобретают процессы химических превращений полимеров.

В конце XX века процессы полимеризации по-прежнему привлекали внимание различных исследователей. Прежде всего, ионная полимеризация

вошла в новый важный этап своего развития, когда богатейший арсенал структурных представлений и механизмов стал реально использоваться в современной молекулярной инженерии. Развитие этой области принципиально важно для разработки новых полимеров и их композиций.

В ионно-координационной стереоспецифической полимеризации диенов широкое применение каталитических систем на основе соединений редкоземельных элементов позволило получить полибутадиен и полиизопрен исключительно высокой стереорегулярности. Механизм действия этих систем является спорным.

В области полимеризации олефинов и винильных мономеров продолжалось углубленное исследование высокоэффективных алюмоксановых катализаторов Каминского, синтез новых стереорегулярных полиолефинов с использованием гомогенных координационных катализаторов.

Заметный прогресс наблюдался в синтезе металлоорганических полимеров. При этом большое внимание уделялось металлоорганическим комплексам, в которых металлы связаны с органической частью макромолекул σ - и π -связями. Получаемые при этом системы могут обладать каталитическими свойствами, фотооптической активностью, проводимостью и т.д.

Оформилось и интенсивно развивается направление, которое называли химией самоорганизующихся систем или «надмолекулярной» химией. Типичными самоорганизующимися системами являются молекулы с мезогенными группами либо поверхностно-активные и липидоподобные вещества. Последние образуют мицеллы, ориентированные моно- и полислои, липосомы, которые представляют собой высокоорганизованные надмолекулярные системы коллоидных размеров, структурно подобные биологическим мембранам.

Какие направления в науке о полимерах будут доминировать в первой четверти XXI века?

По мнению специалистов можно выделить следующие направления.

В физике полимеров остаются задачи, связанные со структурой полимеров и динамикой сложных полимерных систем. Их решение позволит построить концептуально более широкую картину современной физики твердого тела, в которой макромолекулярные системы и объекты занимают соответствующее им место в общей картине природы. К этому кругу вопросов тесно примыкает изучение структуры межфазных границ, а также особенностей структуры наполненных и армированных полимеров.

Остаются актуальными проблемы структуры и динамики аморфной фазы в кристаллизующихся полимерах, границ полимерных кристаллов. Решение этого вопроса особенно важно в связи с появлением новых частично кристаллических инженерных пластиков.

В физико-механике полимеров продолжают исследования по выяснению природы ударной прочности и вязкости, многоциклового

усталости конструкционных полимерных материалов, а также природы пластичности стеклообразных и частично кристаллических полимеров.

И, наконец, продолжается синтез суперрешеток, не созданных природой, типа полупроводниковых веществ и исследование электрических свойств полимерных суперрешеток.

В области полимерного материаловедения несомненно будет продолжаться рост объемов и расширение номенклатуры полимерных материалов, прежде всего теплостойких, а также специальных полимеров. В этой связи поиск новых мономеров, усовершенствование существующих процессов получения полимеров, улучшение качества продуктов будут оставаться важными в работе полимерщиков. Сохранят, вероятно, свое большое значение крупнотоннажные полимеры.

В связи с развитием новейших отраслей современной техники по-прежнему остается актуальной разработка более совершенных методов синтеза элементоорганических и неорганических олигомеров и полимеров (полисилоксанов, кремнийорганических полимеров с линейным, циклолинейным, циклоцепным (лестничным) строением повторяющихся звеньев). Такие олигомеры и полимеры находят все возрастающее применение в качестве связующих для термостойких композиционных материалов, клеев, покрытий.

Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) является важным сегодня и станет еще более существенным направлением в химии, физике и технологии полимеров в будущем. Современная специальная техника немыслима без конструкционных высокопрочных ПКМ, армированных стеклянными, углеродными, керамическими и полимерными органическими волокнами. Научные задачи, возникающие в этой области, весьма разнообразны. Вот некоторые из них.

1. Влияние морфологии гетерогенных смесей на их механическое поведение, в первую очередь пластичность, ударные и усталостные характеристики и т.п.

2. Не менее важны вопросы адгезионной связи на границе раздела фаз. Умение измерить прочность адгезионной связи и оптимизировать ее, умение управлять фазовой морфологией гетерогенных смесей – вот те задачи, которые ждут своего решения в будущем.

Получит дальнейшее развитие идея получения совместимых смесей, основанная на «включении» сильных, часто специфических взаимодействий, таких как водородная связь или поликомплексы, например, между смешиваемыми макромолекулами за счет введения в последние соответствующих химических группировок.

Поиск и организация наиболее эффективных взаимодействий между сегментами макромолекул смеси, количественный анализ этих взаимодействий, предсказание взаиморастворимости, синтез макромолекул с нужными группами и изучение свойств взаиморастворимых смесей – бурно развивающееся направление современной полимерной науки.

Среди приоритетных направлений в области науки о полимерах следует назвать создание новых биоматериалов, моделирование отдельных функций организма с помощью биометрических подходов, изучение системы «синтетический полимер – живой организм», а также активное вторжение полимерных материалов в фармакологию и медицину.

Наиболее впечатляющие успехи в этой области – это первые успешные попытки создания искусственных вакцин, разработка биоспецифических полимерных сорбентов для детоксикации организма, создание специфических полимерных матриц и покрытий для разделения иммунокомпетентных клеток, специальных полимеров и покрытий, совместимых с кровью и тканями живого организма, разработка систем дозирования лекарственных препаратов, работающих с обратной связью (полимерные дозаторы инсулина, чувствительные к уровню сахара в крови). Нет сомнения в том, что это далеко не полный перечень успехов и будем надеяться на более впечатляющие успехи в области медико-биологических полимеров в XXI веке.

Говоря о физико-химии полимеров, нужно отметить, что среди активно развиваемых направлений в этой области получили и получают развитие в дальнейшем исследования, связанные с созданием и изучением жидкокристаллических полимеров.

Область полимеров с сопряженными связями будет привлекать внимание исследователей во всех промышленно развитых странах мира в связи с синтезом высокомолекулярного полиацетилена и его производных с хорошо организованной структурой, с проводимостью после донирования на уровне меди и серебра.

Заслуживает внимание исследователей бурное развитие плазмохимической технологии нанесения тонких слоев с регулируемой структурой и функциональными группами. Переход к плазмополимеризованным органическим и металлоорганическим полимерным слоям дает совершенно новые возможности для микроэлектроники и гетерогенного катализа.

Мембранотехнология – весьма перспективное направление в полимерной технологии. Мембраны находят широкое применение в газоразделении, электрохимических источниках тока, в биомедицинской промышленности (искусственные почки, системы сердце – легкие) и других. Перспективной представляется разработка новых полимеров для мембран и новых комбинаций полимеров для композиционных мембран.

Таким образом, химия и физика полимеров представляет собой важный фундамент современной технологии высокомолекулярных соединений, обеспечивающей производство пластмасс, каучуков, волокон, лаков, а также композиционных материалов. Она решает фундаментальные и прикладные проблемы науки о полимерах, достигнув высокого уровня мультидисциплинарности и интеграции. Развитие этой науки весьма важно для разработки новых полимеров и их композиций, объемной и поверхностной модификации традиционных материалов, стабилизации

полимерных смесей, создания материалов и изделий биомедицинского назначения. На этом пути возникают еще практически неразработанные вопросы, и химия и физика полимеров будет их решать.

Развитию полимерной науки способствовали и некоторые полезные «несчастные случаи». Вот некоторые из них.

Так, швейцарец Кристиан Шонбайн однажды разбил пробирку, содержащую смесь серной и азотной кислот. В панике он схватил фартук жены и вытер им лужу на полу. Затем бедняга быстренько выстирал фартук и оставил его сушиться у огня. Однако вскоре на фартук попал огонь, он вспыхнул и растворился в воздухе. Жена принялась утешать Шонбайна, но он внезапно осознал суть происшедшего. Хлопок, текстильный материал, из которого был сшит фартук, превратился в легко воспламеняемый «ружейный» хлопок – нитропроизводное обычной полимерной целлюлозы.

Другой инцидент произошел в середине XIX века, т.е. в то время, когда бивни слонов, используемые, кроме всего прочего, и для изготовления бильярдных шариков, становились редкостью. Появилась необходимость в хорошем заменителе для слоновой кости. А необходимость приходится родной матерью изобретательности. Джон Весли Хайет из Нью-Йорка принял вызов, создав материал, напоминающий слоновую кость – способный формоваться под действием тепла в изделия разнообразной формы. Хайет назвал материал «целлулоид». Однако позже выяснилось, что англичанин Паркес открыл целлулоид раньше, запатентовав его в 1856 г..

Третья история связана с открытием нейлона. У колыбели открытия стояла случайность. Его Величество Случай опустил в колбу стеклянную палочку при температуре 130 °С, а не при 125 °С, когда масса была вязкой, как застоявшийся мед, и не при 135 °С, когда она превратилась в легкую подвижную жидкость. Исследователь, а им был Карозерс, опустил палочку на дно колбы и нетерпеливо покрутил тягучий полимер: «Когда же он, в конце концов, станет жидким?». Вслед за палочкой потянулась тонкая упругая нить, она немедленно застыла на воздухе и ничуть не удивила ученого. «Обычная история, вечно они тянутся из вязкой массы», – подумал Карозерс. Пытаясь оторвать нить, он отвел палочку в сторону, потом потянул ее вдоль лаборатории и остановился у противоположной стены. Прозрачная нитка, чуть вздрагивая, висела в воздухе. В этот день началась история синтетического волокна.

Прочная нить сама по себе ничего не открыла. Она подсказала идею. Два с половиной года понадобилось Карозерсу, чтобы после описанного события, подобрать молекулы стойких полимерных соединений, скрепить их прочными связями и вытянуть нить, которая имела законное право называться волокном – нейлоном.

Открытие и исследование цепных реакций явилось большим успехом химической теории и практики полимеризации. Автором был Н.Н. Семенов, удостоенный Нобелевской премии по химии. Вместе с ним был награжден и

Сирил Хиншелвус, также внесший большой вклад в изучение цепных реакций. Однако путь к открытию этих реакций был длинным и не простым.

Н.Н.Семенов работал в физико-химическом институте, которым руководил А.Иоффе. К нему в аспирантуру поступила З.Ф. Валта. Она стала заниматься исследованием реакций между парами фосфора и кислородом. В 1926 г. Ю.Б. Харистон и З.Ф. Валта опубликовали результаты своих исследований в одном из журналов. Как при низком, так и при высоком давлении эта реакция не проходила, а в интервале средних давлений происходил взрыв. Результат был настолько неожиданным, что некоторые специалисты считали его ошибочным. С этими результатами познакомился известный химик Макс Боденштейн, открывший цепную реакцию и разгромил статью в пух и в прах. Это обстоятельство побудило Н.Н. Семенова вплотную заняться явлением, происходящим при взрывных реакциях и процессах горения. Он показал, что наблюдается разветвленная реакция, и написал в 1934 г. монографию, где изложил теорию цепных процессов, которая стала краеугольным камнем в теории полимеризационных процессов.

ГЛАВА 3

ПРОГРАММНЫЕ ВОПРОСЫ САМОПОДГОТОВКИ

Вопрос 1. Что такое полимер?

Ответ:

1. Полимер – это высокомолекулярное соединение, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых повторяющихся группировок.

2. Полимер – это вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления свойств, которые остаются практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

3. Полимер – это высокомолекулярное соединение, молекулы которого состоят из повторяющихся структурных единиц (звеньев), подчиняющихся определенной закономерности строения.

4. Полимер – это сложная, гигантская молекула, отличающаяся от низкомолекулярных веществ.

5. Полимер – это соединение, построенное из многократно повторяющихся (одного или более) составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями, число которых достаточно для проявления свойств, остающихся практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких звеньев.

Вопрос 2. Что такое олигомер?

Ответ:

1. Это смеси индивидуальных веществ одинаковой химической природы, отличающиеся друг от друга числом составляющих их молекулы звеньев.

2. Это вещества, занимающие промежуточное положение между полимерами и низкомолекулярными веществами.

3. Это вещества, состоящие из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов (звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом, физические свойства которых изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы.

4. Это группа веществ, обладающая свойствами как низкомолекулярных соединений, так и полимеров.

Вопрос 3. Что такое составное звено?

Ответ:

1. Это группа атомов, с помощью которых можно описать строение полимера.

2. Это атом или группа атомов, входящих в состав цепи молекулы полимера или олигомера.

3. Это выделяемая группа атомов, с помощью которой можно описывать строение цепи макромолекулы.

4. Это группа атомов, входящих в макромолекулу.

Вопрос 4. Что такое мономер?

Ответ:

1. Это вещество, состоящее из молекул, каждая из которых может образовывать одно или несколько составных звеньев.

2. Это вещества, из которых образуются полимеры.

3. Это низкомолекулярные вещества, способные к многократному соединению друг с другом в результате химической реакции синтеза.

Вопрос 5. Что такое составное повторяющееся звено?

Ответ:

1. Это наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение регулярного полимера.

2. Это составное звено, которое многократно повторяется.

3. Это мономерная молекула, повторенная несколько раз в цепи полимера.

Вопрос 6. Дайте определение структуры полимера.

Ответ:

1. Это устойчивое взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними.

2. Это определенное расположение макромолекул в пространстве.

3. Это распределение по длинам и молекулярным массам.

Вопрос 7. Перечислите физические взаимодействия между макромолекулами.

Ответ:

1. Дисперсионные.

2. Индукционные.

3. Ориентационные.

4. Все перечисленные выше.

Вопрос 8. Каким показателем характеризуют энергию когезии полимеров?

Ответ:

1. Величиной поверхностного натяжения.

2. Параметром растворимости.

3. Величиной теплоты испарения.

Вопрос 9. Что такое конфигурация макромолекул?

Ответ:

1. Устойчивое взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов.

2. Строго определенное пространственное расположение атомов, составляющих молекулу и не изменяющееся при тепловом движении.

3. Пространственное расположение атомов в молекуле, которое может меняться под действием теплового движения без разрыва химических связей между соседними атомами или группами атомов.

Вопрос 10. Что такое конформация макромолекул?

Ответ:

1. Строго определенное пространственное расположение атомов, составляющих молекулу и не изменяющееся при тепловом движении.

2. Устойчивое взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов.

3. Это размеры и конкретные формы, которые макромолекула принимает в результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил.

Вопрос 11. Назовите основные конфигурационные изомеры звена полимеров.

Ответ:

1. *Цис*- и *транс*- изомеры.

2. *l*-, *d*- изомеры.

3. Все перечисленные выше.

Вопрос 12. Какой полимер является структурно регулярным?

Ответ:

1. Такой, в котором звенья в цепи присоединяются по типу «хвост к хвосту».
2. Такой, в котором звенья в цепи присоединяются по типу «голова к голове».
3. Такой, в котором звенья в цепи присоединяются по типу «голова к хвосту».

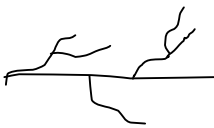
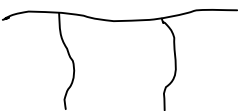
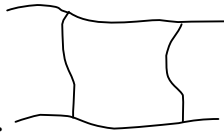

Вопрос 13. Выберите структуру изотактического полимера.

Ответ:

1. RHHHHRRHHH
HHHHRRHHHH
2. RHRHRHRHRH
HHHHHHHHHH
3. RHHHRHHHHRH
HHRHHHHHHRH

Вопрос 14. Выберите структуру разветвленного полимера.

Ответ:

1. 
2. 
3. 
4. 

Вопрос 15. Что называют потенциальным барьером внутреннего вращения?

Ответ:

1. Энергию, необходимую для перехода молекулы из конформации с минимальной потенциальной энергией в конформацию с максимальной энергией.
2. Разность энергий двух конформаций с минимальной потенциальной энергией.
3. Энергию межмолекулярного притяжения.

Вопрос 16. Какими показателями оценивается термодинамическая гибкость цепи?

Ответ:

1. Персистентной длиной цепи.
2. Длиной термодинамического сегмента.
3. Параметром жесткости и гибкости Флори.
4. Всеми перечисленными факторами.

Вопрос 17. Что такое кинетическая гибкость цепи?

Ответ:

1. Способность цепи изменять свою конформацию под действием внутреннего теплового движения.
2. Скорость перехода макромолекулы в силовое поле из одной конформации с энергией U_1 в другую с энергией U_2 , при котором необходимо преодолеть активационный барьер вращения.
3. Способность цепи изменять свою конформацию под действием внутримолекулярных взаимодействий заместителей в цепи полимера.

Вопрос 18. Что такое кинетический сегмент?

Ответ:

1. Та часть макромолекулы, которая отзывается на внешние воздействия как единое целое.
2. Статистический элемент или отрезок полимерной цепи, положение которого в пространстве не зависит от положения соседних участков.
3. Величина отрезка макромолекулы с небольшой величиной молекулярной массы.

Вопрос 19. От каких факторов зависит кинетическая гибкость цепи?

Ответ:

1. От химического строения.
2. От молекулярной массы.
3. От температуры и размера заместителей.
4. От величины потенциального барьера вращения в цепи.
5. От степени сетчатости полимера.
6. От всех перечисленных выше факторов.

Вопрос 20. В каких фазовых состояниях существуют полимеры?

Ответ:

1. В стеклообразном.
2. В жидком.
3. В кристаллическом и аморфном.
4. В твердом.

Вопрос 21. В каких агрегатных состояниях существуют полимеры?

Ответ:

1. В твердом.
2. В жидком.
3. В газообразном.

4. В твердом и жидком.

Вопрос 22. Назовите физические состояния полимеров.

Ответ:

1. Твердое (или кристаллическое).
2. Стеклообразное (или кристаллическое).
3. Вязкотекучее.
4. Высокоэластическое.
5. Стеклообразное (или кристаллическое), высокоэластическое, вязкотекучее.

Вопрос 23. Какая температура называется температурой стеклования?

Ответ:

1. Температура, при которой обнаруживается заметная деформация вязкого течения.
2. Температура перехода жидкого полимера в твердое стеклообразное состояние.
3. Температура, при которой полимер начинает разрушаться.

Вопрос 24. Что такое температура хрупкости?

Ответ:

1. Температура, при которой обнаруживается заметная деформация вязкого течения.
2. Температура перехода жидкого полимера в твердое стеклообразное состояние.
3. Температура, при которой полимер начинает разрушаться.

Вопрос 25. Дайте определение структурного стеклования.

Ответ:

1. Процесс перехода полимера из аморфного в кристаллический.
2. Процесс, обусловленный высокой подвижностью элементов надмолекулярной структуры.
3. Процесс перехода полимера из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное при охлаждении образца.

Вопрос 26. Что следует понимать под механическим стеклованием?

Ответ:

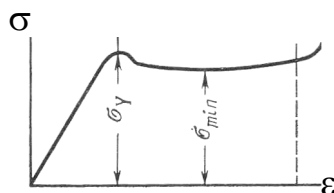
1. Переход полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное при охлаждении.
2. Переход полимера, не связанный со структурным стеклованием, из высокоэластического состояния в упруготвердое в силовых полях.
3. Переход полимера из вязкотекучего состояния в высокоэластическое состояние под действием механических напряжений.

Вопрос 27. Какие факторы влияют на температуру стеклования полимеров?

Ответ:

1. Молекулярная масса, сшивка макромолекул, пластификация полимеров, механическая ориентация.
2. Химическое строение звена, молекулярная масса, сшивка макромолекул, пластикация полимеров, механическая ориентация.
3. Только химическое строение полимеров.

Вопрос 28. Для какого случая характерна зависимость напряжения от деформации полимера, представленная на рисунке?



Ответ:

1. При температуре ниже температуры хрупкости для аморфных полимеров.
2. При температуре выше температуры текучести полимера.
3. При температуре ниже температуры стеклования для аморфных полимеров и температуры кристаллизации для кристаллических полимеров.

Вопрос 29. Напишите уравнение для обратимых деформаций эластомеров.

Ответ:

$$1. f = -T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T,v},$$

где f - внешняя сила, T - температура, dl - удлинение образца, dS - энтропия образца.

$$2. f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_{T,v},$$

где dU – внутренняя энергия образца.

$$3. f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_{T,v} - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T,v}.$$

Вопрос 30. Дайте определение течения полимера.

Ответ:

1. Течение – это необратимое перемещение макромолекул относительно друг друга под влиянием приложенного извне усилия.
2. Течение – это физическое состояние, при котором происходит переход из высокоэластического состояния в вязкотекучее.
3. Течение – это перемещение макромолекул относительно друг друга под влиянием приложенного извне усилия ниже температуры стеклования.

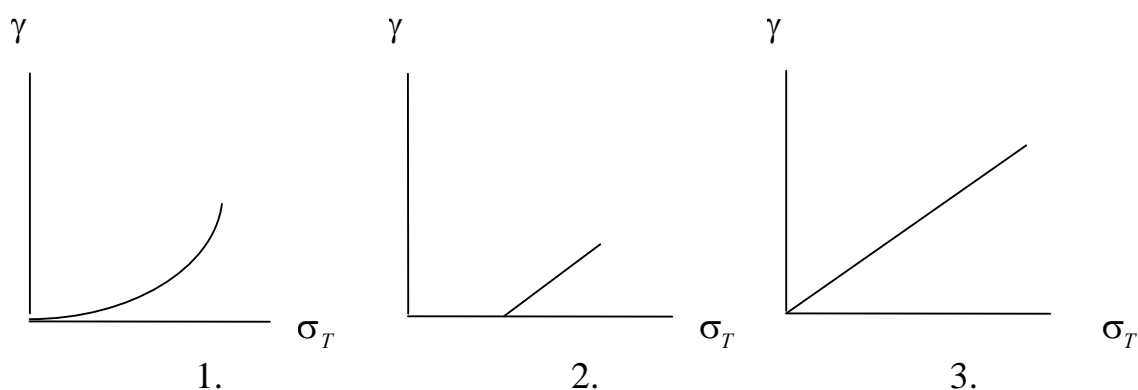
Вопрос 31. Какие жидкости называют псевдопластичными?

Ответ:

1. Жидкость, вязкость которой увеличивается при увеличении скорости сдвига.
2. Жидкость, вязкость которой уменьшается при увеличении скорости сдвига.
3. Жидкость, вязкость которой не зависит от скорости сдвига.

Вопрос 32. Какой вид имеет кривая течения псевдопластичной жидкости в координатах $\gamma - \sigma_T$?

Ответ:



Вопрос 33. Подвижность каких структурных элементов отражает энергия активации вязкого течения?

Ответ:

1. Звеньев макромолекул.
2. Отдельных сегментов.
3. Макромолекул в целом.

Вопрос 34. Течение расплавов полимеров описывается уравнением вида $\sigma_T = \eta \dot{\gamma}^n$, какое значение индекса течения « n » характерно для псевдопластичной жидкости?

Ответ:

1. $n > 1$,
2. $n < 1$,
3. $n = 1$.

Вопрос 35. Что такое температура текучести полимеров?

Ответ:

1. Это температура, выше которой при любых малых напряжениях наблюдается вязкое течение.
2. Это температура, при которой начинает плавиться полимер.
3. Это температура, при которой начинает плавиться полимер под действием собственной массы.

Вопрос 36. Что такое индекс расплава полимера?

Ответ:

1. Это показатель в уравнении кривой течения.
2. Количество расплавленного полимера, прошедшего через капилляр определенной высоты и диаметра за определенное время при определенных температуре и давлении.
3. Это показатель способности полимеров переходить в вязкотекучее состояние.

Вопрос 37. Как может происходить кристаллизация?

Ответ:

1. При синтезе полимеров.
2. При растяжении аморфного полимера и охлаждении расплавов.
3. При охлаждении расплавов, охлаждении из растворов, непосредственно в ходе получения полимера, при растяжении аморфного полимера.

Вопрос 38. Какие условия необходимо соблюдать для осуществления процесса кристаллизации?

Ответ:

1. Чтобы макромолекулы полимера обладали линейным строением с определенным чередованием звеньев и однотипным расположением заместителей в пространстве относительно главной цепи.
2. Чтобы макромолекулы обладали определенной подвижностью, чтобы цепи могли перемещаться и укладываться в кристаллическую структуру.
3. Чтобы макромолекулы полимера были регулярными, чтобы взаимная укладка сегментов макромолекул происходила по принципу плотной упаковки и чтобы макромолекулы обладали определенной подвижностью.

Вопрос 39. Перечислите факторы, влияющие на кристаллизацию полимеров.

Ответ:

1. Регулярность структуры полимера.
2. Молекулярная масса и скорость охлаждения расплава.
3. Регулярность структуры полимера, сополимеризация, вулканизация, пластификация, наполнители, скорость охлаждения расплава полимера.

Вопрос 40. Какова величина показателя n в уравнении радикальной полимеризации $V_p = K[V][In]^n$?

Ответ:

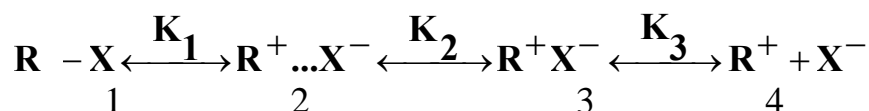
1. $n=1$
2. $n=0,5$
3. $n=0,75$.

Вопрос 41. Почему показатель n в уравнении радикальной полимеризации равен 0,5.

Ответ:

1. Имеет место мономолекулярный обрыв.
2. Имеет место бимолекулярный обрыв цепей.
3. Имеет место передача цепи на растворитель и другие вещества.

Вопрос 42. Ионный инициатор $R - X$ в реакционной среде может находиться в различных формах:



Порядок реакции по инициатору колеблется от $1/n$ до n , где n - целое число. Какими причинами обусловлен дробный порядок по инициатору?

Ответ:

1. Его ассоциированным состоянием.
2. Диссоциацией на свободные ионы.
3. Все названные причины.

Вопрос 43. Какие реакции обрыва и передачи цепи протекают в катионной полимеризации?

Ответ:

1. Переход ионной связи в ковалентную.
2. Захват фрагмента противоиона.
3. Передача протона на мономер.
4. Передача протона на противоион.
5. Все названные реакции.

Вопрос 44. Укажите основные факторы, влияющие на скорость взаимодействия полимерный радикал – мономер.

Ответ:

1. Сопряжение в мономере или радикале (резонансный эффект).
2. Стерические затруднения.
3. Полярность субстратов.
4. Все перечисленные факторы.

Вопрос 45. Перечислите реакции передачи цепи в радикальной полимеризации.

Ответ:

1. На мономер.
2. На мономер и растворитель.
3. На полимер.
4. Все перечисленные реакции.

Вопрос 46. Какие факторы влияют на скорость радикальной полимеризации?

Ответ:

1. Температура.
2. Концентрация инициатора.
3. Концентрация мономера.
4. Время реакции.
5. Вязкость среды.
6. Все перечисленные факторы.

Вопрос 47. Напишите схему реакции рекомбинации растущих макрорадикалов друг с другом $R-(M)_n-M\cdot$.

Ответ:

1. $R-(M)_n-M\cdot + R-(M)_m-M\cdot \xrightarrow{K_o} R-(M)_n-M-M-(M)_m-R$
2. $R-(M)_n-M\cdot + \cdot SH \xrightarrow{K_o} R-(M)_n-M-SH$
3. $R-(M)_n-M\cdot + R-(M)_m-M\cdot \xrightarrow{K_o} R-(M)_n-MH + R-(M)_m-M_{(-H)}$

Вопрос 48. Укажите соединения, способные к полимеризации.

Ответ:

1. Соединения, содержащие несколько функциональных групп.
2. Перекисные соединения.
3. Ненасыщенные соединения и циклические вещества.

Вопрос 49. Какие способы инициирования характерны для радикальной полимеризации?

Ответ:

1. Химический.
2. Фотохимический.
3. Радиационно-химический.
4. Термический.
5. Все названные способы инициирования.

Вопрос 50. Что является активным центром при полимеризации виниловых мономеров в присутствии иницирующей системы $Fe^{2+} + H_2O_2$?

Ответ:

1. Катион.
2. Анион.
3. Свободный радикал.
4. Полимеризация не протекает.

Вопрос 51. Какие соединения являются катализаторами катионной полимеризации?

Ответ:

1. Металлоорганические соединения, хлористый алюминий, хлористый титан, протонные кислоты.

2. Щелочные металлы, их амиды, металлоорганические соединения щелочных металлов.

3. Катализаторы Циглера-Натта.

4. Все названные соединения.

Вопрос 52. Какие соединения являются инициаторами анионной полимеризации?

Ответ:

1. Протонные и апротонные кислоты.

2. Диазосоединения.

3. Щелочные металлы, их амиды и соединения щелочных металлов.

4. Все перечисленные соединения.

Вопрос 53. В присутствии какого инициатора можно получить полиметилметакрилат полимеризацией метилметакрилата?

Ответ:

1. Перекиси бензоила.

2. н-Бутиллития.

3. Кислорода воздуха при 100 °С.

4. Во всех трех случаях.

Вопрос 54. Во сколько раз изменится скорость полимеризации метилметакрилата в массе при 70 °С, если концентрацию инициатора увеличить в 4 раза?

Ответ:

1. Не изменится.

2. Увеличится в 2 раза.

3. Уменьшится в 2 раза.

4. Увеличится в 4 раза.

Вопрос 55. Чем обусловлено возрастание общей скорости радикальной полимеризации метилметакрилата в массе при глубоких степенях превращения?

Ответ:

1. Увеличением скорости инициирования.

2. Увеличением скорости роста цепи.

3. Уменьшением скорости обрыва полимерной цепи.

4. Одновременным действием всех трех факторов.

Вопрос 56. Какой из полимеров нельзя синтезировать из соответствующего мономера, название которого получается отбрасыванием частицы поли- ?

Ответ:

1. Полиакрилонитрил.

2. Поливинилацетат.

3. Поливиниловый спирт.
4. Полибутадиен.

Вопрос 57. При каком способе проведения полимеризации получается полимер с наибольшей молекулярной массой?

Ответ:

1. В массе.
2. В суспензии.
3. В эмульсии.
4. В растворе.

Вопрос 58. Как влияет реакция передачи цепи на процессе полимеризации?

Ответ:

1. Увеличивает молекулярную массу полимера.
2. Уменьшает молекулярную массу полимера.
3. Увеличивает скорость роста цепи.
4. Увеличивает скорость инициирования.

Вопрос 59. Какие соединения являются ингибиторами полимеризации?

Ответ:

1. Спирты, эфиры.
2. Хиноны, сера, ароматические соединения.
3. Кислоты.
4. Диазосоединения.

Вопрос 60. При увеличении количества инициатора скорость полимеризации стирола увеличивается в 3 раза. Во сколько раз при этом увеличивается скорость инициирования?

Ответ:

1. Увеличится в 3 раза.
2. Увеличится в 9 раз.
3. Не изменится.
4. Уменьшится в 3 раза.

Вопрос 61. От каких факторов зависит состав сополимера при радикальной сополимеризации?

Ответ:

1. От скорости инициирования.
2. От константы скорости обрыва цепи.
3. От способа проведения реакции.
4. От константы скорости роста цепи.

Вопрос 62. Основные отличия ионной сополимеризации от радикальной.

Ответ:

1. Ионная сополимеризация более селективна: число пар мономеров, способных сополимеризоваться по ионному механизму, относительно невелико.

2. У способных к ионной сополимеризации пар мономеров чаще проявляется тенденция к идеальной сополимеризации, а чередующаяся сополимеризация наблюдается в редких случаях.

3. Константы ионной сополимеризации зависят от природы инициатора, полярности среды, температуры.

4. Все перечисленные признаки.

Вопрос 63. Какой структуры образуется сополимер при сополимеризации двух мономеров А и В, если константы сополимеризации мономера $r_A = 55$, $r_B = 0,01$. Состав мономерной смеси 1:1?

Ответ:

1. $-B-B-B-B-A-B-B-B-$
2. $-A-A-A-A-B-A-A-A-$
3. $-B-A-B-A-B-A-B-A-$
4. $-B-B-B-B-A-A-A-$

Вопрос 64. Чем определяется состав сополимера на начальной стадии превращения при радикальной сополимеризации стирола с метилметакрилатом в растворе?

Ответ:

1. Природой и концентрацией растворителя.
2. Концентрацией инициатора и мономера.
3. Константами сополимеризации стирола и метилметакрилата и соотношением концентраций стирола и метилметакрилата.
4. Соотношением концентрации стирола и метилметакрилата.

Вопрос 65. Какой структуры образуется сополимер при реакции двух мономеров А и В, если константы сополимеризации равны:

Ответ:

1. Сополимеризация не протекает, образуется гомополимер А.
2. Сополимер нерегулярной структуры.
3. Сополимер чередующейся структуры.
4. Сополимер, значительно обогащенный мономером А.

Вопрос 66. Какой структуры образуется сополимер при сополимеризации двух мономеров А и В, если $r_A = 0,05$ и $r_B = 0$?

Ответ:

1. Сополимер значительно обогащен мономером В.
2. Сополимер чередующейся структуры.
3. Гомополимер В.

4. Смесь гомополимеров А и В.

Вопрос 67. Какой структуры образуется сополимер при реакции мономеров А и В, если $r_A \rightarrow 0$ и $r_B \rightarrow 0$?

Ответ:

1. Статистический сополимер.
2. Сополимеризация не протекает.
3. Чередующийся сополимер.
4. Смесь гомополимеров А и В.

Вопрос 68. Какое свойство придает введение в основную цепь неполярного полимера сомономера с сильно полярными группами?

Ответ:

1. Увеличение температуры стеклования.
2. Улучшение адгезии.
3. Улучшение эластичности.
4. Увеличение прочностных свойств.

Вопрос 69. Какое свойство придает введение в основную цепь жесткого полимера сомономера с неполярными группами большого объема?

Ответ:

1. Увеличение прочности при растяжении, уменьшении разрывных удлинений.
2. Улучшение адгезии.
3. Увеличение температуры стеклования.
4. Понижение температуры стеклования и текучести, уменьшение прочности при растяжении, увеличение разрывных удлинений.

Вопрос 70. Какое свойство придает введение в неполярный полимер основных звеньев кислотного или основного характера?

Ответ:

1. Снижает температуру стеклования.
2. Улучшает способность полимера к окрашиваемости.
3. Повышает температуру стеклования.
4. Улучшает эластичность.

Вопрос 71. Основные отличия поликонденсации от полимеризации.

Ответ:

1. Ступенчатый процесс, идущий по механизму замещения.
2. Многие процессы являются равновесными.
3. При реакции поликонденсации образуются в большинстве случаев низкомолекулярные вещества, которые нужно удалять из сферы реакции.
4. Строение составного звена отличается от строения исходных веществ.

5. Каждая реакция образования макромолекулы сопровождается гибелью части реакционных центров.

6. Исчезновение молекул мономера на более ранних стадиях.

7. Молекулярная масса увеличивается во времени.

8. Все перечисленные отличия.

Вопрос 72. Что необходимо сделать при проведении поликонденсации для того, чтобы превращение исходных веществ в полимер было максимальным?

Ответ:

1. Необходимо сдвинуть равновесие в сторону образования полимеров.

2. Необходимо удалить из зоны реакции низкомолекулярные вещества реакции.

3. Снизить температуру реакции.

Вопрос 73. Почему реакции равновесной поликонденсации проводятся в большинстве случаев в расплаве?

Ответ:

1. В расплаве достигается максимальная концентрация исходных веществ.

2. В расплаве реакции проводятся при высоких температурах.

3. Во избежание окисления полимеров.

Вопрос 74. Приведите примеры гомополиконденсации.

Ответ:

1. Реакция фенолов с альдегидами.

2. Реакция дикарбоновых кислот с гликолями.

3. Поликонденсация аминокислот.

4. Реакция мочевины с формальдегидом.

5. Поликонденсация дикарбоновых кислот с диаминами.

Вопрос 75. Приведите примеры неравновесной поликонденсации.

Ответ:

1. Образование полиэфиров.

2. Образование полиамидов.

3. Образование фенолоформальдегидных смол.

Вопрос 76. Какие типы полимеров могут быть получены в расплаве?

Ответ:

1. Полиамиды.

2. Фенолоформальдегидные смолы.

3. Карбамидные смолы.

Вопрос 77. Чем обусловлены низкие значения молекулярной массы полимеров, получаемых по реакции поликонденсации?

Ответ:

1. Высокой температурой процессов поликонденсации.
2. Реакциями окисления.
3. Процессами деструкции под действием низкомолекулярных веществ.

Вопрос 78. Почему при проведении равновесной поликонденсации необходимым условием является полное удаление низкомолекулярного вещества?

Ответ:

1. Для получения полимеров с достаточно высокой степенью чистоты.
2. Для получения полимеров с высокой молекулярной массой.
3. Для ускорения процесса поликонденсации.

Вопрос 79. В каких случаях образуются фенолоформальдегидные олигомеры?

Ответ:

1. При небольшом избытке формальдегида.
2. При избытке фенола.
3. При избытке формальдегида в присутствии сильных кислот в качестве катализатора.

Вопрос 80. В каких случаях образуются фенолоформальдегидные смолы резольного типа?

Ответ:

1. При небольшом избытке формальдегида.
2. При избытке фенола.
3. При избытке формальдегида.

Вопрос 81. Какой тип полимера образуется при взаимодействии полиаминов с многоосновными карбоновыми кислотами, их эфирами и хлорангидами?

Ответ:

1. Полиэфир.
2. Полиамид.
3. Эпоксидная смола.
4. Полиуретан.
5. Карбамидный полимер.

Вопрос 82. Каким методом получают полиуретаны и эпоксидные смолы?

Ответ:

1. Полимеризацией.
2. Поликонденсацией.
3. Полиприсоединением.
4. Путем полимераналогичных превращений.

Вопрос 83. Какой тип деструкций полиэфиров происходит под действием карбоновых кислот?

Ответ:

1. Гидролиз.
2. Алкоголиз.
3. Ацидолиз.
4. Аммонолиз.

Вопрос 84. Каким методом получают полиамиды?

Ответ:

1. Полимеризацией.
2. Поликонденсацией.
3. Реакцией в цепях полимеров.
4. Полиприсоединение.

Вопрос 85. Укажите причины прекращения роста макромолекулярной цепи при поликонденсации.

Ответ:

1. Избыток катализаторов.
2. Избыток одного из компонентов.
3. Образованием концевых нереакционноспособных групп.
4. Избыток инициатора.

Вопрос 86. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно ниже, чем у полимеризационных?

Ответ:

1. Вследствие окисления.
2. Вследствие реакции деструкции, происходящих одновременно с процессом поликонденсации под действием низкомолекулярных побочных продуктов.
3. Вследствие высоких температур проведения реакции поликонденсации.

Вопрос 87. От чего зависит скорость поликонденсации?

Ответ:

1. От концентрации реагирующих веществ.
2. От температуры реакции.
3. От концентрации реагирующих веществ, температуры процесса, наличия катализаторов.

Вопрос 88. От каких факторов зависит молекулярная масса полимеров?

Ответ:

1. От соотношения исходных компонентов.
2. От концентрации катализаторов.

3. От температуры процесса.
4. От температуры, давления, соотношения исходных компонентов, содержания низкомолекулярных продуктов реакции.

Вопрос 89. Какими методами можно регулировать молекулярную массу продуктов равновесной поликонденсации?

Ответ:

1. Концентрацией катализатора.
2. Введением в реакционную смесь монофункционального соединения, способного реагировать с концевыми группами растущей макромолекулы.
3. Применением избытка (против стехиометрического количества) одного из реагирующих бифункциональных соединений.
4. Охлаждением реакционной смеси, введением избытка одного из компонентов.

Вопрос 90. Какие реакции протекают одновременно с взаимодействием функциональных групп при проведении равновесной поликонденсации?

Ответ:

1. Реакции деструкции.
2. Окисление.
3. Реакции межцепного обмена, а также гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аммонолиз.

Вопрос 91. Что является характерным признаком неравновесной поликонденсации?

Ответ:

1. Образование наряду с полимером и олигомером низкомолекулярного вещества, не способного реагировать с вновь образующимися связями, соединяющими фрагменты исходных веществ в макромолекулярную цепь.
2. Образование наряду с полимером и олигомером низкомолекулярного соединения, способного реагировать с макромолекулами, разрушая их и превращая в более короткие.
3. Низкие значения молекулярной массы полимеров, полученных по реакции неравновесной поликонденсации.

ГЛАВА 4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАДИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Для свободного владения теоретическими основами химии высокомолекулярных соединений недостаточно пассивного усвоения уравнений и формул. Также необходимы практические навыки при применении полученных знаний для решения конкретных задач. Ниже будут

приведены основные расчетные формулы, которые помогут студентам решить задачи в индивидуальных заданиях по разделам курса.

4.1. Радикальная полимеризация

Скорость инициирования алкенов определяется уравнением вида:

$$\begin{aligned} V_{ин} &= K_{ин} [In], \\ V_{ин} &= 2K_{рас} f [In], \end{aligned} \quad (1)$$

где $[In]$ – концентрация инициатора, $K_{ин}$ – константа скорости инициирования, $K_{рас}$ – константа гомолитического распада инициатора, $2K_{рас} f = K_{ин}$, f – эффективность инициатора.

При фотохимическом инициировании – по уравнению:

$$\begin{aligned} V_{ин} &= 2\Phi I_a, \\ I_a &= I_o (1 - e^{-\varepsilon[M]b}), \end{aligned}$$

где I_a , I_o – интенсивность падающего и поглощенного света, Φ – квантовый выход инициирования, ε – коэффициент экстинкции для определенной длины поглощенного света, b – толщина поглощаемого слоя, $[M]$ – мольная концентрация мономера.

Скорость инициирования можно представить уравнением:

$$V_{ин} = \frac{N_r}{N_A} \quad (2)$$

где N_r , N_A – число радикалов и постоянная Авогадро $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ число молекул в моле.

Концентрацию инициатора с учетом уравнений (1) и (2) можно рассчитать по формуле:

$$[In] = \frac{N_r}{N_A 2fK_{рас}}$$

Кинетика распада инициаторов подчиняется уравнению первого порядка, для которого справедливо соотношение:

$$\ln \frac{[In]_o}{[In]_\tau} = K_{рас} \tau,$$

где τ – продолжительность реакции.

В частном виде, для периода полураспада инициатора уравнение приобретает вид:

$$K_{pac} = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}},$$

где $\tau_{1/2}$ – период полураспада.

Число радикалов, образовавшихся в течение определенного времени τ от начала реакции, составит:

$$N_r = 2 f K_{pac} ([In]_0 - [In]_0 / 2^{\frac{\tau}{\tau_{1/2}}}) N_A.$$

Температурная зависимость констант скорости реакции (например, распада инициатора) выражается уравнением Аррениуса:

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{или} \quad \lg K = \lg A - \frac{E}{RT} \lg e,$$

где K – константа скорости реакции, A – константа в уравнении Аррениуса, E – энергия активации, Дж/моль, R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К, T – температура, К.

Активационные параметры реакции распада инициатора связаны с кинетическими данными следующими уравнениями, вытекающими из сопоставления теории активных соударений и переходного состояния:

$$\Delta H^\ddagger = E - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = 19,158 \lg \frac{A}{T} - 206,028'$$

где ΔH^\ddagger – энтальпия активации, Дж/моль, ΔS^\ddagger – энтропия активации реакции, Дж/моль·К.

Скорость роста цепи равна:

$$V_p = K_p [M][M_n^\bullet],$$

где K_p – константа скорости роста цепи, $[M]$ – мольная концентрация мономера, $[M_n^\bullet]$ – концентрация макрорадикалов.

При выводе кинетических уравнений полимеризации сделано допущение о стационарном состоянии. Это состояние достигается тогда, когда скорость изменения концентрации активных центров в системе во много раз меньше скорости образования и гибели их, т. е. принято, что $V_{ин} = V_0$.

При бимолекулярном обрыве $V_0 = 2K_0 [M_n^\bullet]^2$, отсюда

$$[M_n^\bullet] = \left(\frac{V_{ин}}{2K_0} \right)^{0,5}$$

где K_o – константа скорости обрыва цепи.

Если при распаде инициатора образуется два активных радикала, то скорость роста цепи равна:

$$V_p = K_p[M](fK_{pac}[In]/K_o)^{0.5} = \frac{K_p}{K_o^{0.5}}[M]V_{ин}^{0.5}.$$

Средняя длина кинетической цепи описывается уравнением:

$$\bar{v} = \frac{V_p}{V_{ин}} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{V_p}{K_{ин}[In]}$$

Данное выражение может быть преобразовано в уравнения:

$$\bar{v} = \frac{K_p[M]}{2K_o[M_n^*]},$$

$$\bar{v} = \frac{K_p^2[M]^2}{2K_oK_p},$$

$$\bar{v} = \frac{K_p[M]}{2(fK_{pac}K_o[In])^{0.5}}.$$

Среднее время роста кинетической цепи (время жизни радикала) определяется выражением:

$$\tau = \frac{[M_n^*]}{V_o} = \frac{1}{2K_o[M_n^*]} \quad \text{или}$$

$$\tau = \frac{K_p[M]}{2K_oV_p}.$$

Среднечисловая степень полимеризации \bar{X}_n определяется выражением:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_o} + C_M + C_{In} \frac{[In]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_Y \frac{[Y]}{[M]}.$$

$(\bar{X}_n)_o$ определяется длиной кинетической цепи, а также характером обрыва цепи (количеством актов диспропорционирования по отношению к общему количеству актов обрыва):

$$\frac{1}{(\bar{X}_n)_o} = \frac{1+\lambda}{2\bar{v}} = \frac{1+\lambda}{2} \cdot \frac{K_p^2[M]^2}{K_oV_p},$$

где C_{In} , C_M , C_S , C_Y – относительные константы скорости реакций передачи цепи на инициатор, мономер, растворитель, агент передачи цепи

соответственно; $C_{In} = K_{In} / K_p$, $C_M = K_M / K_p$, $C_S = K_S / K_p$, $C_Y = K_Y / K_p$; K_{In} , K_M , K_S , K_Y – константы скорости реакций передачи цепи на инициатор, мономер, растворитель, агент передачи цепи соответственно; $[In]$, $[M]$, $[S]$, $[Y]$ – мольные концентрации инициатора, мономера, растворителя, агента передачи цепи соответственно; λ – доля радикалов, обрыв которых протекает путем диспропорционирования.

Среднечисловая молекулярная масса полимера равна

$$\bar{M}_n = M\bar{X}_n,$$

где M – молекулярная масса звена.

Если степень полимеризации определяется обрывом цепи путем диспропорционирования и реакциями передачи цепи, то молекулярно-массовое распределение оценивается с помощью следующих уравнений, справедливых для линейной поликонденсации:

$$\begin{aligned} n_x &= p^{x-1}(1-p), \\ w_x &= X(1-p)^2 p^{x-1}, \\ \bar{X}_n &= 1/(1-p) \\ \bar{X}_w &= (1+p)/(1-p) \\ \bar{X}_w / \bar{X}_n &= 1+p \end{aligned}$$

где n_x , w_x – числовая и массовая доля полимера, X – степень конверсии при гополимеризации, \bar{X}_w , \bar{X}_n – среднемассовая и среднечисловая степени конверсии при гополимеризации.

При радикальной полимеризации величина p представляет собой не степень завершенности реакции (как в линейной поликонденсации), а вероятность того, что радикал продолжает расти, и определяется уравнением:

$$p = (V_p - V_{o \text{ диспр}} - V_{пер}) / V_p,$$

где $V_{o \text{ диспр}}$, $V_{пер}$ – скорости реакций обрыва цепи диспропорционированием, передачи цепи.

Уравнения в данном случае относятся не ко всей реакционной смеси, а только к ее полимерной части.

При обрыве рекомбинацией молекулярно-массовое распределение характеризуется (без учета передачи цепи) уравнениями:

$$\begin{aligned} n_x &= (1-p)^2 (X-1)p^{x-2}, \\ w_x &= 0,5X(1-p)^3 (X-1)p^{x-2}, \\ \bar{X}_n &= 2/(1-p), \\ \bar{X}_w &= (2+p)/(1-p), \\ \bar{X}_w / \bar{X}_n &= (2+p)/2, \\ p &= (V_p - V_{o \text{ рек}}) / V_p, \end{aligned}$$

где $V_{o \text{ рек}}$ – скорость реакции обрыва цепи рекомбинацией.

Если обрыв цепи происходит по разным реакциям, то распределение по размерам определяется суммой обеих функций распределения, например:

$$w_X = AX(1-p)^2 p^{X-1} + 0,5(1-A)X(1-p)^3(X-1)p^{X-2},$$

где A - доля молекул полимера, образующихся в результате реакций диспропорционирования и передачи цепи.

С учетом уравнения Аррениуса температурная зависимость скорости полимеризации описывается выражением:

$$V_p = A_p \left(\frac{A_{pac}}{A_o} \right) (f[In])^{0,5} [M] \exp \left[- \frac{E_p + 0,5(E_{pac} - E_o)}{RT} \right].$$

Зависимость длины кинетической цепи \bar{v} от температуры имеет вид:

$$\bar{v} = \frac{A_p [M]}{2(A_{pac} A_o)^{0,5} (f[In])^{0,5}} \exp \left[- \frac{E_p - 0,5(E_{pac} + E_o)}{RT} \right].$$

Значения V_p и \bar{X}_n при высоких давлениях определяются зависимостью констант скорости элементарных реакций от давления P :

$$\frac{d \ln K}{dP} = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT},$$

где ΔV^\ddagger – объем активированного комплекса стадий полимеризации.

Влияние давления на скорость роста цепи учитывается уравнением:

$$\frac{d \ln [K_p (K_{pac} / K_o)^{0,5}]}{dP} = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT},$$

где $\Delta V^\ddagger = \Delta V_p^\ddagger + 0,5(\Delta V_{pac}^\ddagger - \Delta V_o^\ddagger)$.

Зависимость \bar{v} от P описывается уравнением:

$$\frac{d \ln [K_p (K_{pac} / K_o)^{0,5}]}{dP} = - \frac{\Delta V_{\bar{v}}^\ddagger}{RT},$$

где $\Delta V_{\bar{v}}^\ddagger = \Delta V_p^\ddagger - 0,5(\Delta V_{pac}^\ddagger + \Delta V_o^\ddagger)$.

Скорость полимеризации при нестационарном течении процесса определяется выражением:

$$- \frac{d[M]}{dt} = \frac{K_p}{2K_o \tau} [M] \text{th} \left(\frac{t}{\tau} \right).$$

Ввиду малой степени превращения мономера в период

нестационарного течения полимеризации его концентрацию можно считать практически постоянной ($[M] \cong [M]_0$), тогда интегральная форма уравнения будет иметь вид:

$$\frac{\Delta[M]}{[M]_0} = \frac{K_p}{2K_0} \ln\left(\operatorname{ch} \frac{t}{\tau}\right),$$

где $\Delta[M]$ – количество мономера, превратившегося за период t в полимер.

При $t > \tau$ последнее уравнение преобразовывается к более простому виду:

$$\frac{\Delta[M]}{[M]_0} = \frac{K_p}{2K_0 \tau} (t - \tau \ln 2).$$

При большом времени реакции ($t \rightarrow \infty$) уравнение скорости полимеризации принимает вид:

$$-\ln \frac{[M]_\infty}{[M]_0} = -\ln(1 - X_A) = 2K_p \left(\frac{f[In]_0}{K_0 K_{pac}} \right)^{0.5},$$

$$\ln \left[1 - \frac{\ln(1 - X_A)}{\ln(1 - X_\infty)} \right] = -\frac{K_{pac} t}{2}.$$

Величину K_{pac} затем легко найти по наклону кривой зависимости $\ln \left[1 - \frac{\ln(1 - X_A)}{\ln(1 - X_\infty)} \right]$ от τ .

Полимеризация мономеров, протекающая по радикальному механизму, в присутствии некоторых веществ (**ингибиторов**) полностью или частично подавляется. Полимеризация мономера возобновляется после исчерпания ингибитора в реакционной смеси. Слабые ингибиторы приводят к замедлению полимеризации.

В присутствии ингибитора наряду с реакциями инициирования, роста и обрыва цепи протекают реакции обрыва за счет взаимодействия растущих цепей с ингибитором, кинетику которых можно описать уравнением второго порядка:

$$V_Z = K_Z [Z] [M_n^*].$$

При выводе кинетических уравнений, как и в случае радикальной полимеризации в отсутствие ингибиторов, пользуются принципом стационарности, согласно которому

$$V_{ин} = V_0 + V_Z,$$

при бимолекулярном обрыве

$$V_{ин} = 2K_0 [M_n^*]^2 + K_Z [Z] [M_n^*].$$

Если $V_Z \gg V_0$, принимают, что $V_{ин} = V_Z$.

Если при распаде инициатора образуется m радикалов, то расходы ингибитора и инициатора связаны друг с другом уравнением:

$$\Delta[Z] = nmf\Delta[In],$$

где $\Delta[Z] = [Z]_0 - [Z]$, $\Delta[In] = [In]_0 - [In]$; $n = 1/2, 1, 2$ – число молекул ингибитора, связывающих один радикал.

Если $V_{ин} = \text{const}$, то существует прямая зависимость между количеством ингибитора и индукционным периодом:

$$[Z] = nV_{ин}\tau_{инд},$$

где $\tau_{инд}$ – время индукционного периода.

Длина кинетической цепи описывается уравнением:

$$\bar{v} = \frac{V_p}{V_{ин}} = \frac{V_p}{V_0 + V_Z}.$$

Если же $V_Z \gg V_0$, то

$$\bar{v} = \frac{V_p}{V_Z} = \frac{K_p[M]}{K_Z[Z]} = \frac{[M]}{C_Z[Z]},$$

где $C_Z = K_Z / K_p$.

Среднечисловая степень полимеризации в присутствии ингибитора описывается уравнением:

$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{\frac{1+\lambda}{2}V_0 + V_Z + \sum V_{пер.Y}} \quad \text{или}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1+\lambda}{2} \cdot \frac{V_0}{V_p} + C_Z \frac{[Z]}{[M]} + \frac{\sum V_{пер.Y}}{V_p}.$$

При бесконечно малой скорости полимеризации и при условии пренебрежения реакциями передачи цепи и обрыва, протекающего без участия ингибитора, предельная степень полимеризации будет определяться следующей зависимостью:

$$\lim\left(\frac{1}{\bar{X}_n}\right) = C_Z \frac{[Z]}{[M]},$$

$$\ln \frac{1}{1 - X_A} = \frac{2K_p f^{0,5}}{(K_{pac} K_o)^{0,5}} [In]_o^{0,5} (1 - e^{-0,5K_{pac}\tau}).$$

При постоянной скорости инициирования:

$$\ln \frac{[M]_o}{[M]} = (0,5V_{un})^{0,5} \int_0^\tau \frac{K_p}{K_o^{0,5}} dt.$$

Скорость *эмульсионной полимеризации* описывается уравнением:

$$V_p = r_p N / 2 = K_p [M]_q N / 2,$$

где r_p – скорость роста в латексной частице $r_p = K_p [M]_q$; $[M]_q$ – концентрация мономера в частице, N – число частиц полимера (10^{13} - 10^{15} частиц на 1 мл водной фазы).

Среднечисловая степень полимеризации определяется по следующим уравнениям:

$$\bar{X}_n = r_p / (r_{un} + \sum r_{nep}),$$

где r_{un}, r_{nep} – скорость инициирования и передачи цепи в латексной частице, $r_{nep} = K_{nep} [Y]_q$.

$$\frac{1}{\bar{X}_q} = \frac{r_{un}}{r_p} + \frac{\sum r_{nep}}{r_p} = \frac{1}{\bar{v}} + C_M + \sum C_Y \frac{[Y]_q}{[M]_q},$$

$$\frac{1}{\bar{X}_q} = \frac{V_{un}}{K_p [M]_q N} + C_M + \sum C_Y \frac{[Y]_q}{[M]_q}.$$

4.2. Ионная полимеризация

В ионной полимеризации активные частицы несут положительный или отрицательный заряд, они могут иметь структуру свободных ионов, но чаще рост полимерных цепей протекает на ионных парах, поляризованных молекулах или комплексах.

Особенностью ионной полимеризации является то, что полимеризация мономеров может протекать как в стационарном, так и в нестационарном режиме. Реакции ионной полимеризации могут идти с обрывом и без обрыва цепи. В последнем случае образуются «живущие» или «живые» полимеры.

В ионной полимеризации поведение инициатора (катализатора) специфично практически для каждой реакционной системы, однако возможно разделение реакций инициирования на две группы:

1) «быстрое» инициирование, т.е. инициирование, скорость которого

значительно больше скорости полимеризации в целом ($V_{ин} \gg V_p$). При этом исходный инициатор в неизменном виде в реакционной смеси не содержится уже при малых степенях превращения мономера;

2) «медленное» иницирование, т.е. иницирование, протекающее в течение всего процесса полимеризации.

«Медленное» иницирование и наличие реакций обрыва цепи не всегда приводит к стационарному течению полимеризации, поскольку время жизни активных центров может быть достаточно большим и сравнимым с временем течения процесса в целом. Стационарный режим соблюдается при условии, что длительность полимеризации значительно больше времени существования активных центров.

4.2.1. Ионная полимеризация при «быстром» иницировании

4.2.1.1. Полимеризация без обрыва цепи

В отсутствие реакций обрыва и передачи цепи скорость роста цепи на протяжении всего времени полимеризации пропорциональна начальной концентрации катализатора:

$$V_p = K_p[M][M^*] = K_p[M]f[In]_0,$$

где M^* – активная частица (катион или анион); f – доля инициатора, превратившегося в активные центры.

Если K_p в условиях полимеризации не меняется, степень конверсии мономера в любой момент времени можно определить по уравнению:

$$-\ln(1-X_A) = K_p f [In]_0 \tau.$$

При этом текущая концентрация мономера определяется как

$$[M] = [M]_0 \exp(-K_p f [In]_0 \tau).$$

При анионной полимеризации для оценки K_p пользуются уравнением:

$$K_p = K_{p\pm}(1 - \gamma) + K_{p-}\gamma,$$

где $K_{p\pm}$ – константа скорости роста цепи при взаимодействии ионных пар с мономером; K_{p-} – константа скорости роста цепи при взаимодействии сольватно разделенного аниона в ионной паре (или полностью отделенного аниона) с мономером; γ – степень диссоциации ионной пары, образованной макроанионом и противоионом (как правило, катионом щелочного металла) или, в случае малых значений величины γ , уравнением:

$$K_p = K_{p\pm} + K_{p-}\gamma$$

где γ определяют по константе диссоциации ионной пары:

$$K_{\text{дисс}} = \gamma^2 [M^-] / (1 - \gamma).$$

В случае малых значений γ :

$$\gamma = \sqrt{K_{\text{дисс}} / [M^-]}.$$

Среднечисловая степень полимеризации получаемых полимеров определяется соотношением:

$$\bar{X}_n = ([M]_0 - [M])n / (f [In]_0) = x[M]_0 n / (f [In]_0),$$

где $n = 1, 2$ – число активных центров в активированной частице; x – концентрация раствора катализатора.

Особенностью ионной полимеризации, протекающей при «быстром» иницировании и без обрыва и передачи цепи, является образование практически моодисперсных полимеров.

Если протекают реакции передачи цепи на мономер и растворитель, среднечисловую степень полимеризации получаемых полимеров определяют по следующим уравнениям:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{f [In]_0 / n + P_M + P_S},$$

где P_M и P_S – число актов передачи цепи на мономер и растворитель.

При $C_M = \text{const}$

$$P_M = \frac{C_M}{1 + C_M} ([M]_0 - [M]).$$

Если при этом $C_M \ll 1$, то

$$P_M = C_M ([M]_0 - [M]).$$

При $C_S = \text{const}$

$$P_S = [S]_0 - [S] = [S]_0 \{1 - ([M]/[M]_0)^{C_S}\}.$$

Если при этом $[S] \cong [S]_0$, то

$$P_S = C_S [S]_0 \ln ([M]_0/[M]).$$

С учетом уравнений для $C_M = \text{const}$ и $C_S = \text{const}$ среднечисловая степень полимеризации получаемого полимера оценивается уравнением:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{f [In]_0}{nx [M]_0} + \frac{C_M}{1 + C_M} + \frac{[S]_0 [1 - (1 - x)^{C_S}]}{x [M]_0}.$$

В случае, если $C_M \ll 1$ и $[S] \cong [S]_0$ среднечисловая степень полимеризации равна:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{f[In]_0}{n([M]_0 - [M])} + C_M + \frac{C_s[S]_0 \ln([M]_0/[M])}{[M]_0 - [M]}.$$

4.2.1.2. Полимеризация с обрывом цепи

В катионной полимеризации может встречаться «быстрое» инициирование в сочетании с обрывом цепи.

Скорость роста цепи описывается уравнением:

$$V_p = K_p[M][M^*] = K_p[M]f[In]_0,$$

где $[M^*]$ – концентрация активных частиц (катионов или анионов), $[M^*] = f[In]_0$ в начальный момент реакции и в ходе полимеризации уменьшается вследствие реакций обрыва.

При мономолекулярном обрыве на противоположном конце скорость обрыва описывается уравнением:

$$V_o = K_o[M^*].$$

Текущая концентрация активных частиц равна:

$$[M^*] = f[In] \exp(-K_o \tau).$$

Степень превращения мономера в полимер определяют по уравнению:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \frac{K_p}{K_o} ([M^*] - f[In]_0) \quad \text{или}$$

$$\ln(1 - X) = \frac{K_p f[In]_0}{K_o} [\exp(-K_o \tau) - 1].$$

Предельную степень конверсии мономера в полимер определяют по уравнению:

$$-\ln(1 - X_{пред}) = \frac{K_p f[In]_0}{K_o},$$

где $X_{пред} = 1 - \frac{[M]_{пред}}{[M]_0}$.

Предельную концентрацию мономера определяют по уравнению:

$$[M]_{пред} = [M]_0 \exp\left(-\frac{K_p f[In]_0}{K_o}\right).$$

При бимолекулярном обрыве, например за счет передачи цепи на ингибитор, скорость обрыва определяется выражением:

$$V_z = K_z [M^*][Z],$$

где K_z – константа скорости реакции ингибирования.

Если количество ингибитора мало изменяется при обрыве, т.е. $[Z]_0 \gg [In]_0$, то текущая концентрация активных частиц определяется как

$$[M^*] = f[In]_0 \exp(-K_z [Z]_0 \tau),$$

а степень превращения мономера

$$-\ln(1 - X) = \frac{K_p f[In]_0}{K_z [Z]_0} [1 - \exp(-K_z [Z]_0 \tau)].$$

При обрыве цепей за счет взаимодействия активных центров с ингибиторами предельная конверсия мономера в полимер вычисляется по уравнению:

$$-\ln(1 - X_{пред}) = \frac{f[In]_0}{C_z [Z]_0},$$

а предельная концентрация мономера – по уравнению вида:

$$[M]_{пред} = [M]_0 \exp\left(-\frac{K_p f[In]_0}{K_z [Z]_0}\right).$$

4.2.2. Ионная полимеризация при «медленном» иницировании

4.2.2.1. Полимеризация без обрыва цепи

В том случае, когда скорость взаимодействия первичного иона с мономером соизмерима со скоростью образования этого иона из катализатора, то скорость реакции иницирования определяется уравнением:

$$V_{ин} = K_{ин} [M][In].$$

Если же взаимодействие первичного иона с мономером протекает со значительно большей скоростью, чем образование иона, то

$$V_{ин} = K_{ин}[In].$$

Концентрация активных частиц (катионов или анионов) в ходе полимеризации увеличивается и определяется величиной:

$$[M^*] = f([In]_0 - [In]).$$

Если $f=1$ и $[In]$ мало отличается от $[In]_0$, то

$$[M^*] = \sqrt{2 \frac{K_{ин}}{K_p} [In]_0 X [M]_0},$$

где X – степень конверсии мономера.

Текущую концентрацию мономера можно вычислить по уравнению:

$$[M] = [M]_0 + \frac{K_p f [In]_0}{K_{ин}} \left(\ln \frac{[In]}{[In]_0} - \frac{[In]}{[In]_0} + 1 \right),$$

если скорость инициирования определяется уравнением $V_{ин} = K_{ин}[M][In]$.

Среднечисловая степень полимеризации получаемого полимера в отсутствие реакций передачи цепи определяется по уравнению:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{f([In]_0 - [In])},$$

а в случае протекания реакций передачи цепи

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{f([In]_0 - [In]) + P_M + P_S},$$

где P_M , P_S – число актов передачи цепи на мономер и растворитель, находятся по уравнениям, представленным в разделе 4.2.1.1.

4.2.2.2. Полимеризация с обрывом цепи

В случае катионной полимеризации, при которой используют катализаторы в комбинации с сокатализаторами, то

$$V_{ин} = K_{ин} K_{равн} [C][HA][M],$$

где $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия реакции образования продукта взаимодействия катализатора с сокатализатором, $[C]$ – концентрация катализатора, $[HA]$ – концентрация сокатализатора.

Если взаимодействие первичного иона с мономером протекает со значительно большей скоростью, чем образование иона, то

$$V_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} K_{\text{равн}} [C][HA].$$

В условиях стационарного ведения процесса $V_{\text{ин}} = V_o$ и в зависимости от того, каким уравнением описывается скорость инициирования $V_{\text{ин}}$ (раздел 4.2.2.1.), концентрация активных центров будет равна:

$$[M^*] = \frac{K_{\text{ин}}}{K_o} [In][M] = \frac{K_{\text{ин}} K_{\text{равн}}}{K_o} [C][HA][M] \quad \text{или}$$

$$[M^*] = \frac{K_{\text{ин}}}{K_o} [In] = \frac{K_{\text{ин}} K_{\text{равн}}}{K_o} [C][HA],$$

а скорость роста цепи – соответственно:

$$V_p = K_p \frac{K_{\text{ин}}}{K_o} [In][M]^2 = \frac{K_{\text{ин}} K_p K_{\text{равн}}}{K_o} [C][HA][M]^2 \quad \text{или}$$

$$V_p = K_p \frac{K_{\text{ин}}}{K_o} [In][M] = \frac{K_{\text{ин}} K_p K_{\text{равн}}}{K_o} [C][HA][M].$$

Поскольку обрыв при ионной полимеризации, как правило, мономолекулярен, то в отсутствие реакций передачи цепи

$$\bar{X}_n = \bar{\nu} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{K_p [M]}{K_o},$$

а при наличии обрыва за счет взаимодействия активных центров с ингибитором

$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{V_o} + \frac{V_p}{V_z} \quad \text{или}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{K_o}{K_p [M]} + \frac{K_z}{K_p [M]} = \frac{K_o}{K_p [M]} + \frac{C_z [Z]}{[M]}.$$

Если протекают реакции передачи цепи, то

$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{V_o + \sum V_{nep}} \quad \text{или}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{K_o}{K_p[M]} + C_M + \frac{\sum V_{nep}}{V_p}.$$

Гомогенные процессы ионно-координационной полимеризации подчиняются тем же закономерностям, что и некоординационная ионная полимеризация. Для гетерогенных процессов ионно-координационной полимеризации справедливы уравнения гетерогенной кинетики.

$$V_{ин} = K_{ин} n_{ин} [M],$$

$$V_p = K_p n_p [M],$$

$$V_o = K_o n_p + K'_o n_p [C] + \sum K''_o n_p [X],$$

$$V_p = \frac{K_p K_{ин} n [M]^2}{K_{ин} [M] + K_o + K'_o [C] + \sum K''_o [X]},$$

где $n_{ин}$, n_p – активные центры инициирования и роста цепи $n_{ин} + n_p = n$, K_o – константа скорости спонтанного обрыва цепи, K'_o – константа скорости с обрывом на катализаторе, K''_o – константа скорости с обрывом на примесях X, [C] – концентрация катализатора, [X] – концентрация примесей.

$$n_{ин} = \frac{V_{ин}}{K_{ин} [M]}; \quad n_p = \frac{V_p}{K_p [M]},$$

$$n = \frac{V_{ин}}{K_{ин} [M]} + \frac{V_p}{K_p [M]} = \frac{1}{[M]} \left(\frac{V_{ин}}{K_{ин}} + \frac{V_p}{K_p} \right).$$

4.3. Бинарная сополимеризация

Уравнение для скорости сополимеризации имеет вид:

$$V_p = \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2[M_1] \cdot [M_2] + r_2 [M_2]^2) V_{ин}^2}{(r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\phi \cdot r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1] \cdot [M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2)^{0.5}},$$

где r_1 и r_2 – константы сополимеризации, δ_1, δ_2, ϕ – константы перекрестного обрыва.

Уравнение состава сополимера, образовавшегося из M_1 и M_2 при бесконечно малых степенях превращения, имеет вид:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad \text{или}$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}.$$

При $r_2=0$ (т. е. второй полимер не образует сополимера), то:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad \text{или} \quad F_1 = \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_1 f_1 + 2f_2}.$$

При идеальной сополимеризации, когда $r_1 r_2 = 1$, то:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{или} \quad F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}.$$

При образовании регулярно чередующихся сополимеров, когда $r_1=r_2=0$, отношение $[m_1]/[m_2] = 1$ или $F_1 = 0,5$.

Для определения констант сополимеризации часто пользуются графическими способами – методом пересечения (метод Майо и Льюиса), когда уравнение состава приводится к виду:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left(\frac{[m_2]}{[m_1]} - 1 \right) + r_1 \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \cdot \frac{[m_2]}{[m_1]}.$$

и методом линеаризации (метод Файнемана и Росса), когда уравнение состава имеет вид:

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1} = r_2 - r_1 \left(\frac{f_1}{1-f_1} \right)^2 \cdot \frac{(1-F_1)}{F_1}$$

или

$$\frac{(1-f_1)(2F_1-1)}{f_1(1-F_1)} = r_1 - r_2 \left(\frac{1-f_1}{f_1} \right)^2 \cdot \frac{F_1}{(1-F_1)},$$

где f_1 – состав полимерной смеси, F_1 – состав сополимера.

Келен и Тьюдоши предложили способ линеаризации уравнения состава сополимера:

$$\eta = r_1 \zeta - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \zeta),$$

где

$$\eta = \frac{([\mathbf{M}_1]/[\mathbf{M}_2]) \cdot \{([\mathbf{m}_1]/[\mathbf{m}_2]) - 1\}}{[\mathbf{m}_1]/[\mathbf{m}_2]} : \left(\alpha + \frac{([\mathbf{M}_1]/[\mathbf{M}_2])^2}{[\mathbf{m}_1]/[\mathbf{m}_2]} \right),$$

$$\zeta = \frac{([\mathbf{M}_1]/[\mathbf{M}_2])^2}{[\mathbf{m}_1]/[\mathbf{m}_2]} : \left(\alpha + \frac{([\mathbf{M}_1]/[\mathbf{M}_2])^2}{[\mathbf{m}_1]/[\mathbf{m}_2]} \right),$$

$$\alpha = \sqrt{\left[\frac{([\mathbf{M}_1]/[\mathbf{M}_2])^2}{[\mathbf{m}_1]/[\mathbf{m}_2]} \right]_{\min} \left[\frac{([\mathbf{M}_1]/[\mathbf{M}_2])^2}{[\mathbf{m}_1]/[\mathbf{m}_2]} \right]_{\max}}.$$

где **min** и **max** – экстремальные значения отношений величин из ряда экспериментальных данных.

Для определения состава полимерной смеси как функции мольной степени превращения, а также степени превращения как функции состава полимерной смеси можно пользоваться интегральной формой уравнения сополимеризации:

$$1 - \frac{[\mathbf{M}]}{[\mathbf{M}]_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \cdot \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \cdot \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma,$$

где

$$1 - \frac{[\mathbf{M}]}{[\mathbf{M}]_0} = X_m;$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_2};$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}; \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}.$$

Средний состав сополимера определяют по формуле:

$$F_{1cp} = \frac{(f_1)_0 + f_1 [\mathbf{M}]/[\mathbf{M}]_0}{1 - [\mathbf{M}]/[\mathbf{M}]_0}.$$

Согласно схеме Q-е Альфрея и Прайса:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)],$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)],$$

где Q – мера резонансной стабилизации полимера, e – мера полярного эффекта.

Для стирола $Q=1$; $e=-0,8$.

$$\begin{aligned} \ln(r_1 r_2) &= -(e_1 - e_2)^2; \\ (e_1 - e_2) &= \pm \sqrt{-\ln(r_1 r_2)}; \\ e_2 &= e_1 \pm \sqrt{-\ln(r_1 r_2)}. \end{aligned}$$

Для оценки реакционной способности m -и n -замещенных стиролов при сополимеризации справедливо уравнение Гаммета:

$$\lg \frac{K_{ij}}{K_{io}} = \rho_i \tau_j,$$

где K_{ij} – константа скорости для полимера j , реагирующего с радикалом i ; K_{io} – константа скорости для незамещенного стирола, реагирующего с радикалом i ; ρ_i – константа, относящаяся к реакции радикала i с замещенными стиролами; τ_j – константа, характеризующая полярность заместителя мономера j .

Применение статистических методов позволяет оценить вероятность присоединения одинаковых мономеров в процессе роста цепи, т.е. вероятность процесса $\sim \mathbf{B-A'+A} \approx \sim \mathbf{B-A-A'}$ равна:

$$W_1 = \frac{r_1 [A]}{r_1 [A] + [B]}.$$

Вероятность процесса чередования мономеров $\sim \mathbf{B-A'+B} \approx \sim \mathbf{B-A-B'}$ равна:

$$W_2 = \frac{[B]}{r_1 [A] + [B]}.$$

Здесь $[A]$ и $[B]$ – содержание мономеров в сополимере. Содержание $[A]$ и $[B]$ можно рассчитать по формулам:

$$[A] = \frac{\frac{q_1}{m_A}}{\frac{q_1}{m_A} + \frac{q_2}{m_B}} \quad \text{и} \quad [B] = \frac{\frac{q_2}{m_B}}{\frac{q_1}{m_A} + \frac{q_2}{m_B}},$$

где q_1 – содержание 1-го мономера в сополимере в %, q_2 – содержание 2-го мономера в сополимере в %, m_A и m_B – соответственно молекулярные массы 1-го и 2-го мономеров.

ГЛАВА 5

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМАМ КУРСА

5.1. Сополимеризация

Задание 1

1. Выведите уравнение состава бинарной сополимеризации алкенов M_1 и M_2 .
2. Оценка реакционной способности мономеров в радикальной сополимеризации.
3. При гомофазной сополимеризации акриламида – акрилонитрила (АН) в воде до степени превращения 5-10 % получили следующие данные:
Содержание АН в смеси молекул, % мол. – 5,2; 10,2; 13,0; 16,9; 18,9.
Содержание звеньев АН в сополимеризации, % мол. – 8, 16, 20, 21, 30.
Методом Файнемана – Росса вычислите значения констант сополимеризации.

Задание 2

1. Методы расчета констант сополимеризации.
2. Кинетические закономерности радикальной сополимеризации.
3. При гомофазной сополимеризации акриламида и акрилонитрила (АН) в воде до степени превращения 5-10 % получены следующие данные:
Содержание АН в смеси мономеров, % мол. – 5,2; 10,2; 13,0; 16,9; 18,9.
Содержание звеньев АН в сополимере, % мол. – 8; 16; 20; 21; 30.
Методом Майо и Льюиса вычислите значение констант сополимеризации.

Задание 3

1. Методы расчета состава сополимеров.
2. От каких факторов зависит состав сополимера при радикальной сополимеризации.
3. При радикальной сополимеризации 2,6-дихлорстирола и винилметилкетона до малых степеней превращения получены следующие данные:
[M₁], % мол. – 20; 40; 50; 60.
[m₁], % мол. – 33; 57; 67; 75
Рассмотрите графическую зависимость [m₁] : [m₂] от [M₁] : [M₂] и используйте ее для определения констант r₁ и r₂ методом Файнемана – Росса.

Задание 4

1. Выведите уравнение состава бинарной катионной сополимеризации алкенов M₁ и M₂.
2. Чем определяется состав сополимера на начальной стадии превращения при радикальной сополимеризации стирола с метилметакрилатом в растворе?
3. При сополимеризации в спиртовом растворе акрилонитрила (АН) и винилсульфоната (ВСН) до степени превращения 5-10 % получены следующие данные:
Содержание ВСН в смеси мономеров, % мол. – 6,3; 9,2; 28,1; 37,8.
Содержание звеньев ВСН в сополимере, % мол. – 1,5; 2,8; 4, 11,6; 9,7.
Рассчитайте r₁ и r₂ методом Майо и Льюиса и рассмотрите графическую зависимость [m₁] : [m₂] от [M₁] : [M₂].

Задание 5

1. Методы получения привитых и блок-сополимеров.
2. Обсудите различия в структуре статистических, регулярночередующихся, привитых и блок-сополимеров.
3. Определите константы сополимеризации акрилонитрила (АН) с 2-метил-5-винилпиридином методом Майо и Льюиса. Составы мономерной смеси и сополимера были следующие:
Мольная доля АН в исходной смеси, % мол. – 0,2; 0,4; 0,5; 0,75; 0,90.
Мольная доля АН в сополимере, % мол. – 0,1; 0,2; 0,25; 0,46; 0,70.
Постройте также зависимость [m₁] : [m₂] и [M₁] : [M₂].

Задание 6

1. Обсудите реакционную способность алкенов в радикальной сополимеризации.

2. Какой из мономеров (п-метоксистирол или п-цианстирол) более реакционноспособен при взаимодействии с радикалом стирола?

Известно, что $r_1=0,509$, а константа заместителя (по Гаммету) составляют соответственно – 0,268 и 1,000.

3. При сополимеризации двух алкенов были получены следующие данные:

Содержание M_1 в исходной смеси, % мол. – 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,9.

Содержание M_1 в сополимере, % мол. – 0,25; 0,36; 0,43; 0,49; 0,55; 0,60; 0,84.

Постройте зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси и определите r_1 и r_2 методом Майо и Льюиса.

Задание 7

1. Полярные эффекты в радикальной сополимеризации.

2. На основании величин Q и e рассчитайте значения r_1 и r_2 для системы акрилонитрил – п-метилстирол:

$$Q_1 = 0,6 \quad e_1 = 1,20$$

$$Q_2 = 1,22 \quad e_2 = -0,98$$

3. При сополимеризации двух мономеров были получены следующие данные:

Содержание M_2 в исходной смеси, % мол. – 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,9.

Содержание M_2 в сополимере, % мол. – 0,25; 0,36; 0,43; 0,49; 0,55; 0,60; 0,84.

Постройте зависимость состава сополимера (F_1) от состава мономерной смеси (f_1) и определите r_1 и r_2 методом Файнемана – Росса.

Задание 8

1. Обсудите реакционную способность алкенов в катионной сополимеризации, общие закономерности катионной сополимеризации.

2. Зная константы сополимеризации 2-метилстирола с метилметакрилатом при 60 °С ($r_1 = 0,14$ и $r_2 = 0,50$), и исходя из известных данных для первого мономера $Q_1 = 0,98$ и $e_1 = -1,27$, вычислите параметры Q_2 и e_2 для второго мономера.

3. При сополимеризации 2-х мономеров были получены следующие данные:

f_1 – 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,84 0,9.

F_1 – 0,20; 0,30; 0,37; 0,41; 0,44; 0,47; 0,49; 0,53; 0,58.

Постройте зависимость F_1 от f_1 и определите константы сополимеризации r_1 и r_2 методом Файнемана – Росса.

Задание 9

1. Общие закономерности анионной сополимеризации. Обсудите реакционную способность мономеров в сополимеризации.
2. Зная реакционную константу радикала стирола с замещенными стиrolами ($\rho = 0,509$), $K_p = 145$ л/моль·с (для стирола) и $\sigma = 0,227$ для п-хлорстирола, определите константу скорости реакции радикала стирола с мономером п-хлорстиролом.
3. При сополимеризации акрилонитрила с 2-метил-5-винилпиридином составы мономерной смеси (f_1) и сополимера (F_1) были следующие, мольные доли АН:
 $f_1 - 0,2; 0,4; 0,5; 0,75; 0,9.$
 $F_1 - 0,1; 0,2; 0,25; 0,46; 0,70.$
Определите r_1 и r_2 методом Файнемана – Росса.

5.2. Химические превращения полимеров. Поликонденсация

Задание 1

1. В чем различие и в чем сходство между полимераналогичными превращениями и внутримолекулярными реакциями? Приведите пример реакции каждого типа.
2. Сравните методы полимеризации и поликонденсации. В чем основные преимущества и недостатки метода поликонденсации? Приведите пример полимеров, получаемых этим методом.

Задание 2

1. Каковы отличительные особенности химических реакций полимеров по сравнению с реакциями низкомолекулярных соединений?
2. В чем отличие равновесной поликонденсации от неравновесной? В каком случае получается полимер с более высокой молекулярной массой и почему?

Задание 3

1. Какие Вы знаете реакции, приводящие к увеличению или уменьшению молекулярной массы?
2. Какие Вы знаете приемы повышения молекулярной массы полимера при поликонденсации?

Задание 4

1. Полимер имеет строение ААААББББАААА (где А и Б – составные звенья). Как он называется? Каким способом его получают?
2. В чем различие в структуре полимеров при полимеризации и поликонденсации?

Задание 5

1. Что такое деструкция полимеров? Как изменяется молекулярная масса полимеров в процессе этой реакции. Перечислите известные Вам виды деструкции.
2. Механизм поликонденсации.

Задание 6

1. Какие различия между деструкцией и деполимеризацией? Как влияет структура полимера на механизм реакции?
2. Выведите уравнение скорости равновесной поликонденсации кислоты с диолом.

Задание 7

1. Как протекает процесс термоокислительной деструкции? Какие соединения при этом образуются? Какова роль термоокислительной деструкции при изготовлении и эксплуатации изделия? Перечислите основные методы защиты полимеров от термоокислительной деструкции.
2. Механизм отверждения олигомеров.

Задание 8

1. Каков механизм действия света на полимеры? Какие полимеры наиболее подвержены действию света и почему? Как защитить полимер от действия света?
2. Какие процессы протекают под влиянием ионизирующих излучений? Как изменяется структура полимера под действием радиации? Какие полимеры в наименьшей степени подвержены действию радиации и почему?

Задание 9

1. Что такое гидролиз? Какие полимеры в наибольшей степени подвержены гидролизу и почему?

2. Функциональность мономера и как ее определяют.

Задание 10

1. Что из себя представляет процесс вулканизации? Какие полимеры способны вулканизироваться? Как изменяются свойства полимера в процессе вулканизации? Назовите основные вулканизирующие агенты.
2. Влияние различных факторов на скорость поликонденсации и молекулярную массу полимера.

Задание 11

1. Способы проведения равновесной поликонденсации.
2. Принципы стабилизации полимеров.

Задание 12

1. Кинетика неравновесной поликонденсации.
2. Как влияет структура полимера на его химическую активность? Какие группы в полимере характеризуются повышенной реакционной способностью? Какой из полимеров, формулы которых приведены ниже, имеет большую активность и почему?

$(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - (-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -)_m$ сополимер этилена и пропилена,

$(-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ *цис*-полиизопрен.

5.3. Физические и фазовые состояния полимеров

Задание 1

1. В каких фазовых и физических состояниях существуют аморфные и кристаллические полимеры?
2. Структура полимера.

Задание 2

1. Охарактеризуйте стеклообразное состояние полимеров и процесс стеклования. Как зависит температура стеклования от скорости деформирования?
2. Конфигурация макромолекул.

Задание 3

1. Какие факторы влияют на температуру стеклования?
2. Структурная изомерия.

Задание 4

1. Методы определения температуры стеклования.
2. Конформация макромолекул.

Задание 5

1. Перечислите основные признаки высокоэластического состояния. Изменяется ли внутренняя энергия и энтропия полимеров при их деформировании в высокоэластическом состоянии?
2. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров.

Задание 6

1. Охарактеризуйте вязкотекучее состояние полимеров. Каковы различия в механизмах течения полимеров и низкомолекулярных жидкостей?
2. Надмолекулярная структура аморфных полимеров.

Задание 7

1. Ориентационные явления в полимерах.
2. Гибкость полимеров.

Задание 8

1. При переработке полимера с $\bar{M}_n = 200\,000$ в высокоэластическом состоянии его молекулярная масса уменьшалась до 15 000. Как при этом изменились температура стеклования, текучести и интервал высокоэластичности.
2. Термодинамическая гибкость.

Задание 9

1. Что такое релаксация? Перечислите типы релаксационных явлений.
2. Какими параметрами оценивается термодинамическая гибкость макромолекул.

Задание 10

1. Влияние структуры полимера на температуру текучести.
2. Кинетическая гибкость.

5.4. Радикальная полимеризация

Задание 1

1. Механизм реакции полимеризации.
2. Полимеризация в массе.
3. При полимеризации стирола в массе в присутствии перекиси бензоила при $60\text{ }^\circ\text{C}$ найдены следующие значения кинетических констант: $K_d/K_p^2 = 1680$ моль·с/л; $C_m = 5,6 \cdot 10^{-5}$; $C_{In} = 5,5 \cdot 10^{-2}$. Вычислите начальные значения \bar{P}_n для концентрации инициатора 0,00046; 0,0024; 0,0097; 0,039 моль/л. Пользуясь полученными данными, определите, при какой концентрации инициатора $\bar{P}_n = 1500$. В расчете $\lambda = 0$ и $f = 0,60$, а $K_{рас.} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Задание 2

1. Способность химических соединений к полимеризации.
2. Полимеризация в растворе.
3. Вычислите, какой должна быть начальная скорость полимеризации 1 М раствора акриламида в воде, обеспечивающая образование при $25\text{ }^\circ\text{C}$ полимера с начальной среднечисловой молекулярной массой $3 \cdot 10^6$, если

$K_p/K_o^{0.5}=4,2 \text{ л}^{0.5}/(\text{моль}\cdot\text{с})^{0.5}$; $C_M=0,13\cdot 10^{-4}$; $C_{In}=0$. Допускается, что 60 % радикалов обрываются в результате диспропорционирования.

Задание 3

1. Инициирование радикальной полимеризации.
2. Полимеризация в суспензии.
3. Рассчитайте начальную скорость полимеризации винилацетата в 1 М раствора при 70 °С в присутствии $7,0\cdot 10^{-3}$ моль/л инициатора, если энергия гомолитического распада инициатора равна 1214 кДж/моль, $K_{pac}=4,7\cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 85 °С, $f=0,80$, $K_p / K_o^{0.5} = 0,015 \text{ л}^{0.5}/(\text{моль}\cdot\text{с})^{0.5}$.

Задание 4

1. Кинетика радикальной инициированной полимеризации алкенов.
2. Полимеризация в эмульсии.
3. В литературе опубликованы данные различных авторов об относительной константе передачи цепи на мономер при полимеризации винилхлорида:

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	6	25	40	50	60
$C_M \cdot 10^3$	0,17	0,38	0,71	0,85	1,23

Определите энергию активации передачи цепи на мономер.

Задание 5

1. Реакции передачи цепи на мономер, растворитель, инициатор, полимер, ингибитор.
2. Окислительно-восстановительное инициирование.
3. Значения константы скорости роста цепи при полимеризации винилацетата в интервале температур 0 – 60 °С составляют соответственно:

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	0	15,9	25	50	60
$K_p, \text{ л/моль}\cdot\text{с}$	320	690	1012	2640	3700

Определите энергию активации роста цепи мономера.

Задание 6

1. Влияние различных факторов на процесс радикальной полимеризации и свойства получаемого полимера.
2. Перекиси и гидроперекиси, как инициаторы радикальной полимеризации олефинов.
3. Из экспериментальных данных известно, что при концентрациях персульфата калия, равных $1,3 \cdot 10^{-3}$; $2,6 \cdot 10^{-3}$; $3,9 \cdot 10^{-3}$; $5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, скорость полимеризации водного раствора метакрилата натрия составляла соответственно: $0,69 \cdot 10^{-4}$; $0,92 \cdot 10^{-4}$; $1,14 \cdot 10^{-4}$ и $1,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. Определите порядок реакции по инициатору.

Задание 7

1. Рост цепи при радикальной полимеризации алкенов.
2. Азо- и диазосоединения, как инициаторы радикальной полимеризации.
3. Определите порядок реакции по мономеру при полимеризации метакрилата натрия в присутствии персульфата калия, если известно, что при концентрациях мономера, равных 0,62; 0,93; 1,12; 1,39 моль/л, скорость полимеризации составляла соответственно: $0,784 \cdot 10^{-4}$; $1,12 \cdot 10^{-4}$; $1,34 \cdot 10^{-4}$ и $1,68 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с.

Задание 8

1. Обрыв цепи в радикальной полимеризации.
2. Фотохимическое инициирование радикальной полимеризации.
3. При концентрациях стирола 0,60; 1,0; 1,4; 1,8 и 2,2 моль/л, скорость полимеризации соответственно равна: $3,3 \cdot 10^{-12}$; $1,53 \cdot 10^{-11}$; $4,2 \cdot 10^{-11}$; $8,92 \cdot 10^{-11}$; $1,63 \cdot 10^{-10}$ моль/л·с. Определите порядок реакции.

Задание 9

1. Ингибирование радикальной полимеризации.
2. Схемы образования свободных радикалов, активных центров.
3. Вычислите начальную длину кинетической цепи при радикальной полимеризации 1 М раствора метилметакрилата при 30 °С, если скорость полимеризации составляет $9,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, а $K_p / K_0^{0,5} = 0,065 \text{ л}^{0,5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$.

Задание 10

1. Связь строения мономеров и их реакционной способности в радикальной полимеризации.
2. Системы: перекись, гидроперекись и замещенные амины.
3. Вычислите начальную длину кинетической цепи при полимеризации стирола, если начальная скорость полимеризации равна $6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л·мин, а $K_p / K_0^{0,5} = 0,027 \text{ л}^{0,5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$. Содержание мономера 1,6 моль в 1,2 л раствора.

Задание 11

1. Определение кинетических констант в радикальной полимеризации.
2. Радиационный способ инициирования.
3. Вычислите концентрацию перекиси трет-бутила, необходимую для обеспечения начальной скорости полимеризации винилхлорида $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, если в условиях полимеризации $f = 0,68$; $K_{pac} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; $K_p / K_0^{0,5} = 0,08 \text{ л}^{0,5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$; $[M] = 1,35$ моль/л.

Задание 12

1. Зависимость скорости полимеризации от времени. Гель-эффект. Причины явления.
2. Методы отделения скорости инициирования радикальной полимеризации.
3. Рассчитайте начальную длину кинетической цепи, если эффективная константа скорости инициирования $K_{in} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; $K_p / K_0^{0,5} = 0,43 \text{ л}^{0,5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$. Концентрация винилацетата – 0,5 моль/л, концентрация инициатора – $6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Задание 13

1. Методы проведения реакции полимеризации.
2. Термодинамика полимеризации.
3. Рассчитайте концентрацию инициатора, необходимую для обеспечения начальной скорости радикальной полимеризации $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, если $K_{in} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; $K_p / K_0^{0,5} = 0,1 \text{ л}^{0,5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$, а концентрация мономера – 1 моль/л.

Задание 14

1. Энергия активации, ее связь со строением мономеров в радикальной полимеризации.
2. Большинство реакций радикальной полимеризации характеризуется зависимостью половинного порядка скорости полимеризации от скорости инициирования или концентрации инициатора. Укажите, в каких условиях радикальная полимеризация будет описываться уравнениями следующего порядка:
 - первый порядок;
 - нулевой порядок;
 - между половинным и первым порядком.
3. Вычислите начальную скорость полимеризации метилакрилата в 1 М растворе при 50 °С: если известно, что $V_{in} = 1,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с, а $K_p / K_0^{0.5} = 0,25 \text{ л}^{0.5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0.5}$.

Задание 15

1. При рассмотрении различных полимеров на основе алкенов напрашиваются следующие выводы:
 - а) известные полимеры получены главным образом на основе этилена, замещенных этилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ и 1,1-дизамещенных производных этилена. Полимеры на основе 1,2-дизамещенных производных этилена практически неизвестны;
 - б) большинство полимеризационных процессов идет по радикальному механизму и лишь сравнительно немного реакций протекает по ионному механизму. Почему? На каком основании сделаны эти выводы или они являются в достаточной степени случайными? Обсудите этот вопрос.
2. Выведите уравнение степени полимеризации от скорости процесса и концентрации мономера.
3. Радикальная полимеризация 0,8 М раствора алкена протекает со скоростью инициирования $8,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л·с; $K_p/K_0=0,40 \text{ л}^{0.5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0.5}$. Рассчитайте начальную скорость радикальной полимеризации.

Задание 16

1. Насколько широким будет ММР при обрыве полимеризации на начальной стадии вследствие реакции рекомбинации? Обсудите, как отразятся на ММР следующие факторы:
 - передача цепи через н-бутилмеркаптан;
 - передача цепи через полимер;
 - аутоускорение;

- высокая степень завершенности реакции.
2. Сущность эффекта «клетки» в радикальной полимеризации.
 3. Радикальная полимеризация 0,8 М раствора винилового соединения протекает с начальной скоростью $6,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с. Найдите скорость инициирования, если $K_p / K_0^{0,5} = 0,40 \text{ л}^{0,5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$.

5.5. Ионная полимеризация

Задание 1

1. Катионная полимеризация. Реакционная способность алкенов в катионной полимеризации.
2. При полимеризации стирола в бензоле в присутствии трифторметилсульфоновой кислоты скорость исчезновения мономера пропорциональна начальной концентрации инициатора и текущей концентрации мономера. Реакцией обрыва можно пренебречь. Вычислите концентрацию нерпорагировавшего стирола через 40 минут после начала полимеризации, если $[M]_0 = 1,0$ моль/л, $[In] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $K_p = 0,23 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.

Задание 2

1. Влияние условий проведения полимеризации (температура, растворитель и т.д.) на кинетические закономерности процесса, молекулярную массу.
2. Константы скорости роста цепи при полимеризации стирола под действием системы Na – нафталин в бензоле, диоксане, тетрагидрофуране и 1,2-ди-метоксиэтаноле при 25 °С равны соответственно 2; 5; 550; 3800 л/моль·с. Вычислите продолжительность полимеризации в каждом из растворителей, если концентрация катализатора равна $3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, степень конверсии 99 %. Полимеризация протекает при «быстром иницировании» без обрыва цепи.

Задание 3

1. Основные кинетические закономерности катионной полимеризации.
2. Полимеризация метилметакрилата под действием системы триизобутилалюминия – ацетилацетонат хрома – 2,2-дипиридил при комнатной температуре отличается независимостью скорости процесса от текущей концентрации мономера и образованием «живущих» полимеров. Скорость практически в течение всего процесса пропорциональна начальным

концентрациям мономера и ацетилацетоната хрома. Вычислите ожидаемую степень превращения метилметакрилата через 40 мин после начала процесса, если $[In]_0 = 0,006$ моль/л; $f = 0,021$; $K_p = 3,0$ л/(моль·с).

Задание 4

1. Анионная полимеризация. Реакционная способность алкенов в анионной полимеризации.
2. Проводится полимеризация стирола (0,0416 моль/л) на Na-соли полистирола (0,012 моль/л) в диоксане при 25 °С; $K_p = 3,8$ л/(моль·с). Реакция обрыва не протекает. Вычислите скорость полимеризации в начале процесса, а также скорость и степень превращения стирола через 100 с после начала процесса.

Задание 5

1. Основные кинетические закономерности анионной полимеризации с использованием амида калия.
2. Каково значение относительной константы передачи цепи на регулятор молекулярной массы в условиях получения «живого» полимера, если известно, что $[M]_0 = 9$ моль/л; $[In]_0 = 0,01$ моль/л; $[S]_0 = 0,02$ моль/л; при текущей концентрации мономера 4 моль/л среднечисловая степень полимеризации равна 300, а инициатор целиком превращается в активный центр в самом начале полимеризации.

Задание 6

1. Влияние условий проведения анионной полимеризации на кинетические закономерности процесса, молекулярную массу.
2. 3,35 моль/л бутадиена-1,3 полимеризуются под 0,005 моль/л Na-нафталина в присутствии 5,62 моль/л 1-гексена. Инициатор целиком вступает в реакцию в самом начале процесса. Вычислите среднечисловую молекулярную массу при конверсии 88 %, если известно, что относительная константа передачи цепи на растворитель равна $0,97 \cdot 10^{-4} / 60^\circ C$. Другие реакции передачи цепи очень незначительны и ими можно пренебречь.

Задание 7

1. «Живые» полимеры и методы их получения.

2. Полимеризация бутадиена-1,3 в растворе, содержащем 2,82 моль/л мономера, 5,69 моль/л растворителя (I-гексена), на который передается цепь, 0,0014 моль/л Na-нафталина при конверсии 51 % приводит к получению полимера с $\bar{M}_n = 20000$. Вычислите константу скорости передачи цепи на растворитель, если начальная скорость полимеризации 0,37 моль/л·мин и инициатор целиком вступает в реакцию в самом начале процесса.

Задание 8

1. Ионно-координационная полимеризация и ее механизмы.
2. Вычислите степень превращения мономера при ионной полимеризации, протекающей в результате «быстрого» инициирования и без обрыва цепи, если $[In]_0 = 0,01$ моль/л; $K_p = 0,15$ л/(моль·с); $\tau = 2$ мин.. В условиях полимеризации протекает также передача цепи на мономер ($C_m = 0,18$).

Задание 9

1. Гетерогенный и гомогенный катализ, их особенности в ионно-координационной полимеризации алкенов.
2. Скорость катионной полимеризации изобутилена, протекающей при облучении УФ-излучением в отсутствие сокатализатора, пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации катализатора (VCl_4) в степени 0,4. Вычислите значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса при постоянной интенсивности облучения; если $[M]_0 = 1,2$ моль/л; $[VCl_4] = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а скорость полимеризации зависит от степени температуры следующим образом:

$T, ^\circ C \dots\dots\dots$	$\dots\dots(-20)$	(-43)	(-63)	(-78)
$V_p \cdot 10^6, \text{ моль/л}\cdot\text{с} \dots\dots\dots$	$\dots\dots\dots 6,6$	13	33	95

Задание 10

1. Особенности анионной полимеризации циклических мономеров.
2. Вычислите среднечисловую молекулярную массу полиизобутилена, если при температуре реакции $K_o / K_p = 5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Цепь передается только на мономер, причем $C_m = 7,3 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация мономера 1,25 моль/л.

Задание 11

1. Влияние соотношения компонентов, концентрации низкомолекулярного продукта реакции, глубины проведения процесса, температурных условий на скорость равновесной поликонденсации и молекулярную массу полимера.
2. Вычислите значение константы скорости мономолекулярного обрыва катионной полимеризации; если $K_p=0,25$ л/(моль·с), $K_z=0,08$ л/(моль·с); $C_M=0,0012$, а при концентрациях мономера 1 моль/л и ингибитора 0,0012 моль/л получен полимер с начальной среднечисловой степенью полимеризации 360.

Задание 12

1. Основные кинетические закономерности реакции фенолов с альдегидами.
2. При катионной полимеризации 1,95 М раствора стирола в смеси CCl_4 и нитробензола в присутствии $SnCl_4$ при 0 °С получен полимер со средней степенью полимеризации 189. Сколько следует добавить анизола ($C_S = 1,62$), чтобы степень полимеризации снизить до 111?

Задание 13

1. Способы проведения реакций неравновесной поликонденсации.
2. При катионной полимеризации стирола в смеси CCl_4 и нитробензола в присутствии $SnCl_4$ обрыв молекулярных цепей обусловливается взаимодействием макрокатионов с противоионами и путем передачи цепи на мономер. Вычислите начальную концентрацию мономера, при котором среднечисловая степень полимеризации равна 173, если $K_o / K_p = 5,1 \cdot 10^{-3}$ и $C_m = 2,4 \cdot 10^{-3}$.

Задание 14

1. Реакции полимераналогичных превращений и их особенности.
2. Полиолефин с $\bar{P}_n = 650$ получен путем анионно-координационной полимеризации $V_p = 3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с и $V_m = 6,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с. Какова скорость передачи цепи на регулятор молекулярной массы, если $C_m = 8,0 \cdot 10^{-4}$?

Задание 15

1. Способы получения блок-сополимеров и привитых сополимеров.
2. При анионно-координационной полимеризации 2,2 М раствора пропилена получен полимер с мгновенной среднечисловой степенью полимеризации $0,75 \cdot 10^4$. Известны следующие кинетические параметры полимеризации: $K_p = 6,5 \cdot 10^2$ моль/л·с; $K_m = 2,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л·с; $C_m = 1,2 \cdot 10^{-4}$.
Какова скорость полимеризации, если общее число активных центров катализатора соответствует $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л? Условия стационарности по активным центрам соблюдаются.

Задание 16

- 1 Реакции образования сетчатых полимеров и их особенности.
2. При анионно-координационной полимеризации 1 М раствора пропилена, протекающей в стационарном режиме, $V_p = 8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, $\bar{P}_n = 0,44 \cdot 10^4$.
Определите число центров инициирования; если $K_t = 0,028$ моль/л·с; $C_m = 2,1 \cdot 10^{-4}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов по спец. «Химическая технология высокомолекулярных соединений». – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
4. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
5. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. А. Дженкинса, А. Ледвис. – М.: Мир, 1977. – 645 с.
6. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1985. – 280 с.
7. Савада Х. Термодинамика полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
8. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 254 с.
9. Ерусалимский В.Л., Любецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. – М.: Химия, 1974. – 256 с.
10. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979. – 264 с.

11. Кулезнев, В.Н., Шершнева В.А. Физика и химия полимеров. – М.: Высш. шк., 1988. – 313 с.
12. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. – М.: Химия, 1976. – 288 с.
13. Жидкокристаллические полимеры. / Под ред. Н.А. Платэ. – Л.: Химия, 1988.
14. Тугов И.И., Костыркина Г.И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
15. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
16. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
17. Хэм Д. Сополимеризация / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1971. – 616 с.
18. Чирков Н.Л., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976. – 416 с.
19. Катионная полимеризация / Под ред. П. Плеша. – М.: Мир, 1966. – 584 с.
20. Шварц М. Анионная полимеризация. – М.: Мир, 1971. – 670 с.
21. Федтке М. Химические реакции полимеров. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
22. Дувакина Н.И., Чуднова В.М., Белгородская К.В., Шульгина Э.С. Химия и физика высокомолекулярных соединений. – Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1984. – 284 с.
23. Марикин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. – Л.: Химия, 1977. – 238 с.
24. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т.1, 1977. – Т.2, 1978. – Т.3.
25. Химические реакции полимеров. – М.: Мир, 1967. – Т.1, 2.
26. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1984 – 224 с.

Владимир Михайлович Сутягин
Людмила Ивановна Бондалетова

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Методические указания, программные вопросы
и контрольные задания для студентов направления 240100
«Общая химическая технология и биотехнология»

Научный редактор,
доктор химических наук,
профессор

В.М. Сутягин

Подписано к печати
Формат 60x84/16. Бумага офсетная.
Печать RISO. Усл. печ. л. . Уч. изд. л. .
Тираж 100 экз. Заказ . Цена
Издательство ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30.