

Задача 8. Простые вопросы про полимеры (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Сумма
Очки	2	2	2	2	2	10

Автор – Е.А. Карпушкин

В образце полиэтилена массой 28 г содержится $3.01 \cdot 10^{20}$ метильных групп.

1. Рассчитайте среднечисловую степень полимеризации и молекулярную массу полиэтилена. Если это невозможно, попытайтесь дать оценку (больше или меньше некоторого значения) и объясните, каких данных не хватает для точного расчета.

Для определения среднечисловой массы (степени полимеризации) необходимо знать общую массу образца и количество макромолекул в нем. Исходя из механизма полимеризации, количество метильных групп молекуле полиэтилена может быть произвольным (например, при иницировании перекисью бензоила и обрывом цепи рекомбинацией – ни одной, а при иницировании пероксидом ди-*трет*-бутила – по три метильные группы на каждом «конце» макромолекулы, причем этих концов может быть очень много при активном протекании передачи цепи на полимер.

Таким образом, по имеющимся данным невозможно дать даже оценку среднечисловой молекулярной массы полиэтилена, не зная механизма его полимеризации (структура инициатора и среднее количество разветвлений в макромолекуле).

Образец сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола содержит 85.48% углерода (по массе), 7.92% водорода и азот.

2. Рассчитайте мольную и массовую долю каждого из мономеров в полимере.

Расчет можно вести разными способами, рассмотрим самый прямолинейный (но не самый короткий). Для начала необходимо проверить, совпадают ли формулы мономера и соответствующего мономерного звена. Для полимеризации раскрытием кратной связи это так. Рассмотрим образец массой 100 г; в нем содержится $(100 - 85.48 - 7.92) = 6.6$ г азота

(0.47 моль). Так как в каждой молекуле акрилонитрила 1 атом N, а в других мономерах его нет вовсе, то в образце содержится 0.47 моль звеньев акрилонитрила (25 г).

Далее, из 85.48 г углерода и 7.92 г водорода на содержащиеся в акрилонитрильных звеньях приходится 16.93 г и 1.42 г, соответственно. Тогда на звенья бутадиена и стирола приходится 68.55 г C и 6.50 г H. Пусть x – число моль звеньев бутадиена, y – число моль звеньев стирола. Тогда

$$68.55 = 48.04x + 96.08y$$

$$6.50 = 6.05x + 8.06y.$$

Решая эту систему, получим $x = 0.37$ моль, $y = 0.53$ моль. Соответствующие массы равны: 20 г (бутадиен), 55 г (стирол).

Окончательно:

	акрилонитрил	бутадиен	стирол
Массовая доля	25%	20%	55%
Мольная доля	34%	27%	39%

3. Запишите все уравнения реакций роста полимерной цепи (радикальная полимеризация), в результате которых образуются диады акрилонитрил-стирол. В уравнениях приведите структуру мономерного звена, включающего активный центр (радикал роста) и структуру мономерного звена, образовавшегося в результате присоединения; остальную часть макромолекулы можно обозначить R.

Рассмотрим одну из таких реакций.



Всего таких реакций можно написать 4 (для различных диад, изомерных по типу «голова-хвост»), еще 4 реакции возможны для присоединения акрилонитрила к растущей цепи с концевым звеном стирола.

4. Какова мольная доля диад акрилонитрил-стирол в сополимере?

Нас интересуют диады Ан–Ст и Ст–Ан. Для первой диады вероятность ее нахождения на произвольной позиции составляет $0.34 \cdot 0.39$ (произведение вероятностей нахождения

отдельных звеньев, то есть их мольных долей в сополимере. Для второй диады эта вероятность равна $0.34 \cdot 0.39$, то есть для обеих диад – по 13.3% (принимается вариант «по 13.3%» или «26.6%», если этот ответ совместим с количеством реакций в предыдущем вопросе).

5. Сколько структурно различных диад (пар последовательных звеньев) может существовать в описанном сополимере? Оптические изомеры можно не учитывать.

Обозначив соответствующие мономеры Ан, Бт, Ст, получим следующий набор диад, различных по мономерному составу: АнАн, АнБт, АнСт, БтБт, БтСт, СтСт (диады БтАн, СтАн, СтБт совпадают с диадами АнБт, АнСт, БтСт с точностью до поворота). Каждое звено Ан и Ст может существовать в виде двух конфигурационных изомеров (типа голова-хвост). Для звеньев Бт возможны 4 конфигурации: 2 типа голова-хвост в случае 1,2-присоединения и 2 типа цис-транс для 1,4-присоединения. Итого получаем $4 \cdot 4 = 16$ диад АнАн, по $4 \cdot 2 = 8$ диад АнБт и АнСт и по $2 \cdot 2 = 4$ диады БтБт, БтСт и СтСт – всего $16 + 8 + 8 + 4 + 4 + 4 = 44$ диады.