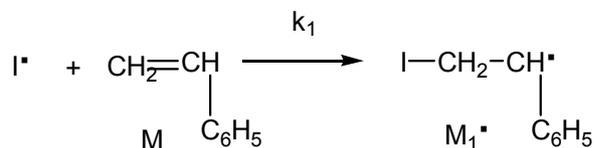
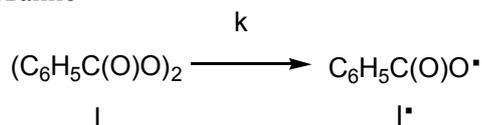
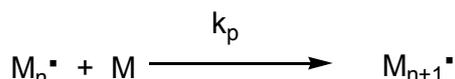


Задача 4 (автор В. Б. Голубев).

1.а) Инициирование



б) Рост цепи



Т.к. по принципу Флори реакционная способность не зависит от длины цепи, то в выражение для скорости роста V_p входит суммарная концентрация радикалов роста $[\text{M}^{\bullet}]$

$$V_p = k_p[\text{M}^{\bullet}][\text{M}]$$

в) Обрыв цепи путем рекомбинации:



С учетом принципа Флори скорость обрыва V_o равна:

$$V_o = k_o[\text{M}^{\bullet}]^2$$

2. Мол. масса стирола 104. Средняя длина цепи полистирола $310000:104 = 2980$ (звеньев). Молекула полистирола получается из двух радикалов, поэтому средняя длина рекомбинирующих радикалов вдвое меньше, т.е. $2980:2 = 1490$ звеньев.

$$1490 = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p[\text{M}^{\bullet}][\text{M}]}{k_o[\text{M}^{\bullet}]^2} = \frac{k_p}{k_o} \frac{[\text{M}]}{[\text{M}^{\bullet}]}$$

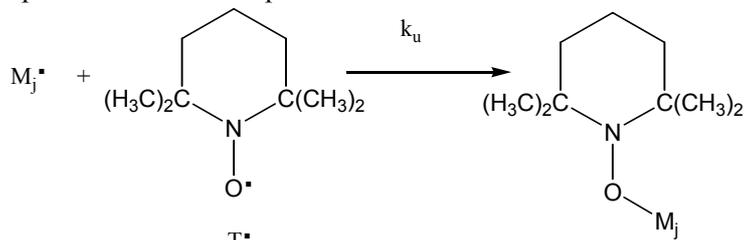
$$[\text{M}] = \frac{910\text{г/л}}{104\text{г/моль}} = 8,75\text{моль/л}; \quad [\text{M}^{\bullet}] = \frac{380 \cdot 8,75}{6 \cdot 10^7 \cdot 1490} = 3,7 \cdot 10^{-8}\text{моль/л}$$

Методом ЭПР обнаружить такую концентрацию нельзя.

3. В присутствии ингибитора квадратичный обрыв цепей



заменится обрывом на ингибиторе T^{\bullet}



$$V_u = k_u[\text{M}^{\bullet}][\text{T}^{\bullet}]$$

$$4. \quad 40 = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p[\text{M}^{\bullet}][\text{M}]}{k_u[\text{M}^{\bullet}][\text{T}^{\bullet}]} = \frac{380 \cdot 8,75}{k_u \cdot 10^{-5}} \quad k_u = 8,3 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{С}$$

Этот важный для радикальной полимеризации результат впервые экспериментально получен студенткой первого курса химического факультета МГУ Е.Леоновой (опубликовано в журнале «Высокомолекулярные соединения» №2 за 2001 г.)