

Типи полімерів і їх класифікація

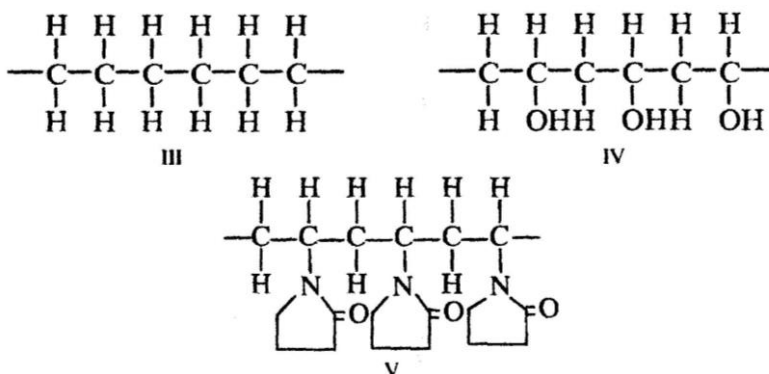
Будова полімерів

Полімер – це хімічна сполука, що складається з ланцюгів ковалентно зв'язаних атомів.

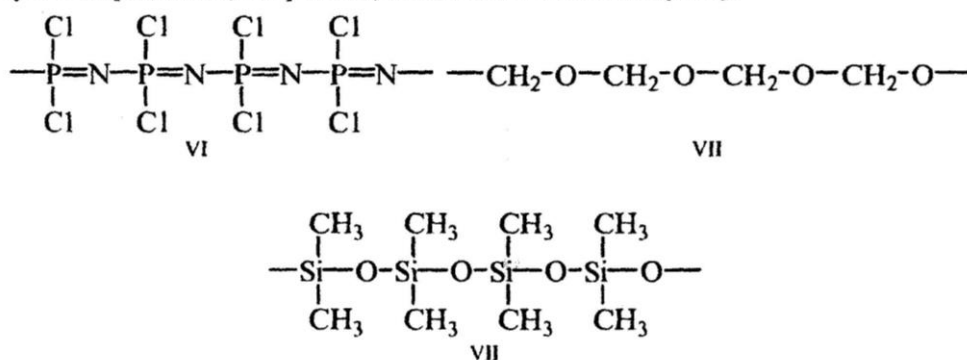
Якщо ці атоми однакові, то такі полімери називають **гомоланцюговими**. Полімерна сірка (I) та карбін (II) приклади **неорганічних** полімерів такого типу:



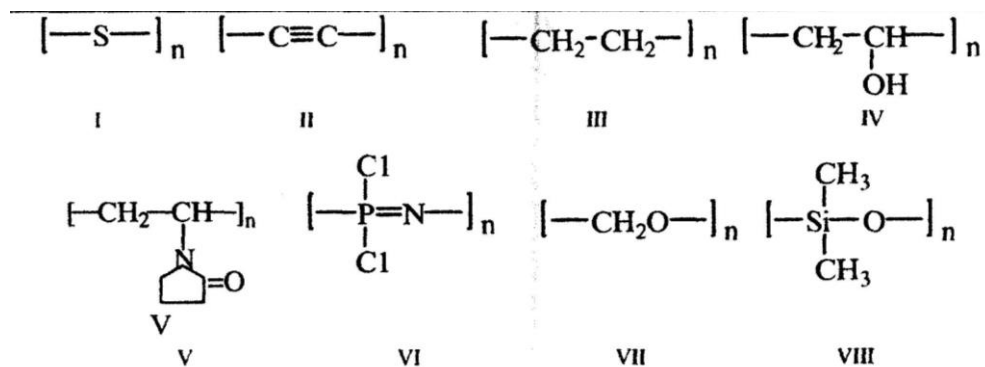
Значно більше поширені **органічні** гомоланцюгові полімери, ланцюг яких становлять атоми вуглецю, оточені атомами - органігенами. Це - поліетилен (III), полівініловий спирт (IV), полівінілпірролідон (V) та багато інших:



Якщо полімерний ланцюг складається з різних атомів, то відповідні полімери називають **гетероланцюговими**. І знову серед них значно менше сполук неорганічної природи, наприклад, добре вивчений синтетичний "неорганічний каучук" - полідихлорфосфазен (VI) та величезна кількість органічних полімерів, наприклад, поліформальдегід (VII). Особливу групу становлять **елементорганічні полімери**, в яких до ланцюга атомів неорганічної природи приєднані органічні радикали, наприклад, полідиметилсилоксан (VIII):



У фрагментах ланцюгів полімерів I-VI можна легко виділити ланки, що повторюються, і записати їх компактніше:



В основу класифікації полімерів закладені різні ознаки: походження, склад, методи утворення, структура, галузі використання. Так за походженням полімери поділяються на:

природні або **натуральні**, до яких відноситься велика група (білки, крохмаль, целюлоза, натуральний каучук, природний графіт та ін.).

синтетичні — утворені синтезом з низькомолекулярних речовин — мономерів (поліетилен з етилена, полістирол із стирола). Це ведуча група, тому що синтез дозволяє цілеспрямовано регулювати склад і властивості.

штучні — утворюються з природних полімерів шляхом їхньої хімічної модифікації (наприклад, при взаємодії целюлози з азотною кислотою утворюється нітроцелюлоза).

Є три основні структурні форми полімерних молекул. За цими формами полімери поділяють на лінійні, розгалужені і зшиті.

Будова макромолекул полімеру (рис. 1.1).

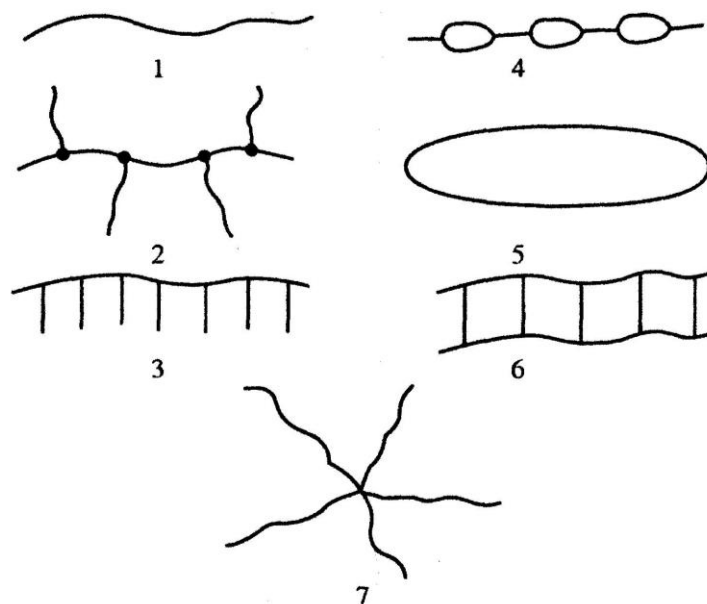


Рис. 1.1. Типи макромолекул полімерів: 1 - лінійна; 2 - розгалужена; 3 - гребенеподібна; 4 - циклоланцюгова; 5 - макроциклічна; 6 - драбиноподібна; 7 - радіальна (зіркоподібна)

Лінійні полімери – це полімери, в яких елементарні ланки з'єднані в один ланцюг.

Назви деяких лінійних полімерів		
Формула СПЛ	Раціональна номенклатура	Систематична номенклатура
$-\text{CH}_2-$	Поліетилен	Поліметилен
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Поліпропілен	Поліпропілен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Поліізобутилен	Полі-1,1-диметилетилен
$-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$	Полібутадиєн	Полі-1-бутенилен
$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Поліізопрен	Полі-1-метил-бутенилен
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Полістирол	Полі-1-фенілетилен
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Поліакрилонітрил	Полі-1-ціанетелен
$\begin{array}{c} -\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Поліметилметакрилат	Полі-1-(метоксикарбоніл)-1-метилетилен
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-$	Поліетилентерефталат	Поліетоксиетилен-окситерефталоїл
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}-$	Полі-ε-капрамід	Полііміно-(6-оксогексаметилен)
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-$	Полі-p-феніленізофталімід	Полі[іміно-(ізофталоїл)-1,4-імінофенілен]

Розгалужені полімери – це полімери, в яких є бічні відгалуження від основного ланцюга макромолекули. Розгалуженість полімеру сильно впливає на його фізичні властивості – зменшується кристалічність, полімери не здатні упаковуватись у кристалічні решітки.

Бокові функціональні групи не є відгалуженнями, наприклад, у макромолекулі полістиролу бензольні кільця не є відгалуженнями.

Водночас існує велика кількість полімерів, де ланцюги з'єднані між собою так, що утворюють просторові сітки, для яких поняття молекула чи макромолекула втрачають сенс. Такі полімери називають **зшитими** або **сітчастими**. Будь-який шматок зшитого полімеру є однією велетенською молекулою. Але згадаємо, що молекула - це найменша частина речовини, яка зберігає її властивості. А шматок зшитого полімеру можна розрізати на безліч менших шматочків, і властивості їх при цьому не зміняться. Для полімерів просторової будови не має сенсу таке поняття, як молекулярна маса. Полімери такого типу дуже поширені в природі: більшість мінералів, що утворюють земну кору, - алмаз, графіт - усе це зшиті неорганічні полімери. Існує досить багато органічних та елементоорганічних синтетичних зшитих полімерів: це всі гуми, значна кількість клеїв та в'язучих.

За структурою молекулярних ланцюгів в залежності від густоти сітки розрізняють: рідкосітчасті (сітчасті) полімери, які мають пружність (м'які гуми); густосітчасті (просторові) полімери — характерні властивості твердість, підвищена теплостійкість, нерозчинність іноді крихкість (смоли).

Головною характеристикою просторово-зшитих полімерів є середній розмір ланцюга між вузлами зшивки, який відповідає молекулярній масі M_c . Крім цього використовують ще такі параметри: n_c - кількість молів активних ланцюгів в 1 см^3 полімеру; N_c - концентрація активних ланцюгів в 1 см^3 полімеру; v_c - кількість молів активних ланцюгів у зразку полімеру; V_c - ефективний мольний об'єм активних ланцюгів. Усі ці параметри зв'язані між собою такими залежностями:

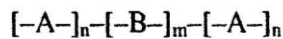
$$N_c = N_A / 2M_c \text{ (для 1 г зшитого полімеру) або} \\ N_c = N_A / 2V_c \text{ (для 1 см}^3 \text{ зшитого полімеру)} \quad (1.1)$$

$$n_c = N_c / N_A = \rho / M_c = 1 / V_c = v_c / V, \quad (1.2)$$

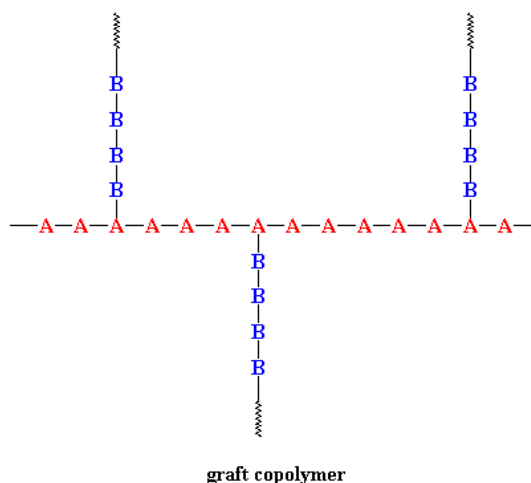
де N_A - число Авогадро; ρ - густина полімеру; V - об'єм зшитого полімеру.

У розглянутих вище прикладах кожний полімер складається з однакових мономерних ланок, і їх об'єднує назва **гомополімери**. Якщо в них ці ланки різні, то це - **кополімери**. У найпростішому варіанті бінарних кополімерів дві різні ланки А і В можуть входити в ланцюг з довільною або регулярною послідовністю. У першому випадку вони мають назву **статистичні** кополімери. У випадку регулярного чергування -А-В-А-В-А-В-це **альтернатні** кополімери.

Ще один варіант послідовності ланок А і В у лінійному кополімері, коли чергуються між собою "блоки" відповідних гомополімерів, спричиняє до утворення **блок-кополімерів**



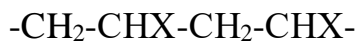
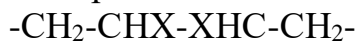
Якщо макромолекули з мономера В привиті на макромолекулу з мономера А, то ми отримаємо привитий кополімер:



Одним із видів привитого кополімера є удароміцний полістирол, (УМПС) – складається з полістирольного скелету, на який привиті ланцюги полібутадієну.

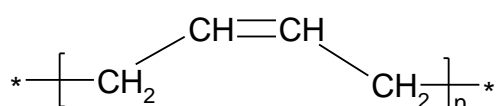
Якщо мономерна ланка симетрична і не має в своєму складі подвійного зв'язку, як, наприклад, поліетилен, то полімерний ланцюг не може мати ізо-

мерів. Несиметричні мономерні ланки, утворені, наприклад, з однозаміщених похідних етилену $\text{CH}_2=\text{CHX}$, можуть приєднуючись одна до одної, утворювати ізомерні послідовності, які пов'язані або зі структурною ізомерією

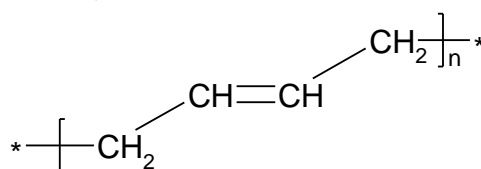


приєднання "голова до голови" приєднання "голова до хвоста "

або з оптичною ізомерією. В останньому випадку завдяки асиметричному атому вуглецю $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HX}-$ послідовність мономерних ланок може бути однієї конфігурації (d, d, d... або l, l, l...). Такі полімери називають **ізотактичними**. Регулярне чергування ланок-антиподів (d, l, d, l, d, l...), приводить до утворення **синдіотактичних** полімерів. Назви ці від грецьких слів ізос -однаковий, син - разом, діо - два і тактикос - упорядкований. Ізотактичні та синдіотактичні полімери називають **стереорегулярними**, на відміну від **атактичних** полімерів, що містять ті ж самі ланки але з випадковим розподілом їх ізомерних форм уздовж ланцюга макромолекули. Якщо мономерна ланка містить подвійний зв'язок $\text{C}=\text{C}$, який входить до головного ланцюга, то проявляється ізомерія геометрична (E, Z), як це характерно, наприклад, для полібутадієну-1,4.



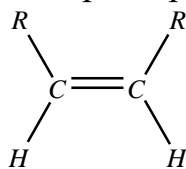
(Z)-полібутадієн-1,4



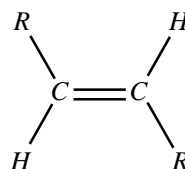
(E)-полібутадієн-1,4

Стереорегулярні полімери

Залежно від положення бокових замісників основного ланцюга можливе утворення різних стереоізомерних полімерів, наприклад, відома з курсу органічної хімії цис- і трансізомерія для НМС, що мають замісники в цис- і трансформі, буде характерна для відповідних ВМС:



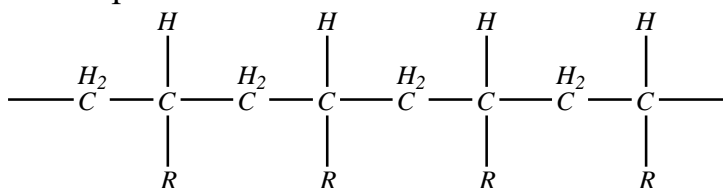
Цисформа



Трансформа

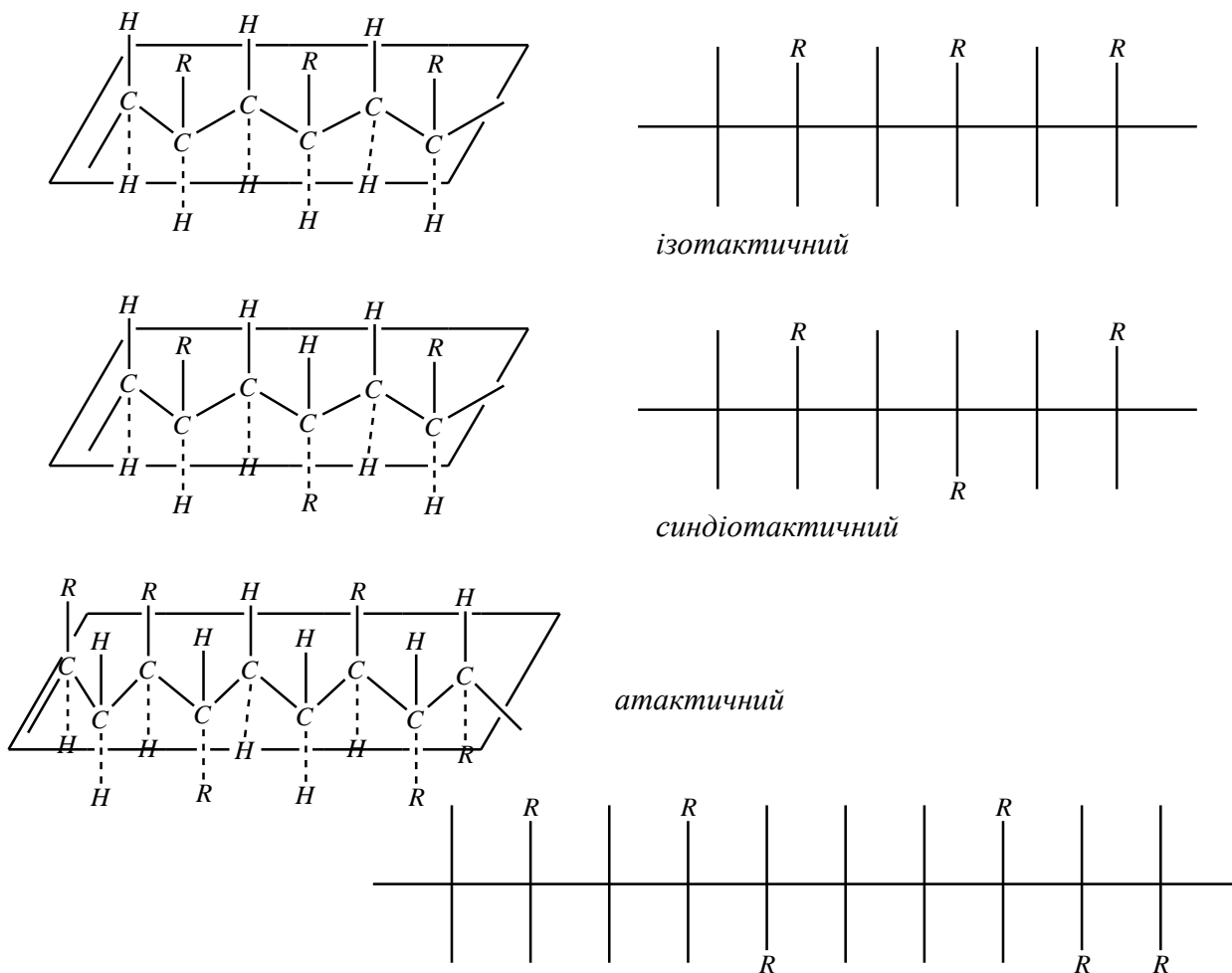
Крім того, стереоізомерія в полімерів зв'язана з розміщенням замісників відносно полімерного ланцюга.

Якщо в молекулі етилену хоча б один атом Н замінити замісником Х, з'являється третинний атом С, який у полімерній площині стає асиметричним:



просторове зображення

Проекційне зображення за Фішером

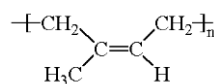


Стереорегулярна полімеризація відкриває широкі можливості для синтезу з одного й того ж мономера ВМС з різними властивостями, які залежать від характеру чергування ланок та їх конфігурації в макромолекулі. Від цього великою мірою залежить здатність полімеру до кристалізації. Наприклад, ізотактичний ПП є жорстким пластиком з $T_{пл} + 176^{\circ}\text{C}$, а атактичний ПП є каучукоподібним матеріалом.

Контрольні завдання.

1. Класифікуйте полімер полідиметилсилоксан $\text{—}[\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2]_n\text{—}$.
2. Класифікуйте полімер політіазил $\text{—}(\text{SN})_x\text{—}$.

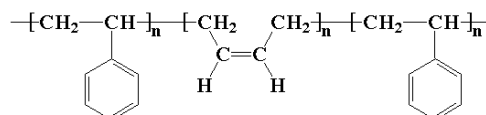
3. Класифікуйте полімер поліізопрен



4. Зобразіть ізотактичний полістирол.

5. Зобразіть атактичний полістирол.
6. Зобразіть синдіотактичний полістирол.

7. Зобразіть гребенеподібну структуру поліетилену.



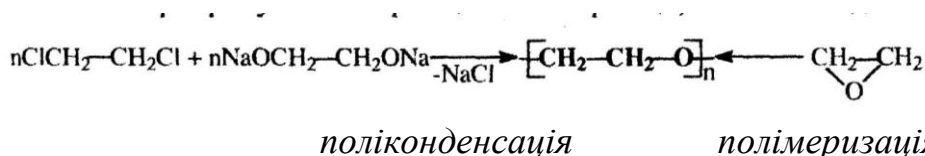
8. Зобразіть блок кополімер СБС

9. Зобразіть удароміцний полістирол.

Класифікація та номенклатура полімерів

У. Карозерсу належить перша класифікація полімерів, які він поділяв на **полімеризаційні** та **поліконденсаційні** залежно від способу їх синтезу.

За цією класифікацією полімеризаційні полімери утворюються з мономерів без виділення побічних продуктів, коли хімічний склад мономерної ланки відповідає хімічному складу мономера. Поліконденсаційні полімери складаються з мономерних ланок, що не відповідають будові та хімічному складу мономера. Класифікація за способом синтезу полімерів має ті ж недоліки, що і запропоновані Карозерсом визначення полімеризації та поліконденсації, розглянуті в попередньому розділі. Крім цього, сьогодні відомо багато прикладів, коли один і той же полімер отримують як за реакцією полімеризації, так і поліконденсації



У наведеному прикладі полімер однієї будови мономерної ланки можна одержати з алкоголяту етиленгліколю та дихлоретану (поліконденсація), або полімеризацією оксиду етилену. В обох випадках утворюється поліетиленоксид. Незважаючи на наведені недоліки, класифікація полімерів за способом їх синтезу і зараз залишається найпоширенішою.

Полімеризація - процес утворення полімеру послідовним приєднанням молекул мономера до активних центрів реакційної системи.

Поліконденсація - процес утворення полімеру одночасною взаємодією всіх молекул реакційної системи.

Також ВМС належать до поліконденсаційних полімерів, якщо:

а) у результаті його синтезу виділяється низькомолекулярна речовина – вода, HCl;

б) в основному полімерному ланцюгу наявні функціональні групи.

Приклади реакцій поліконденсації

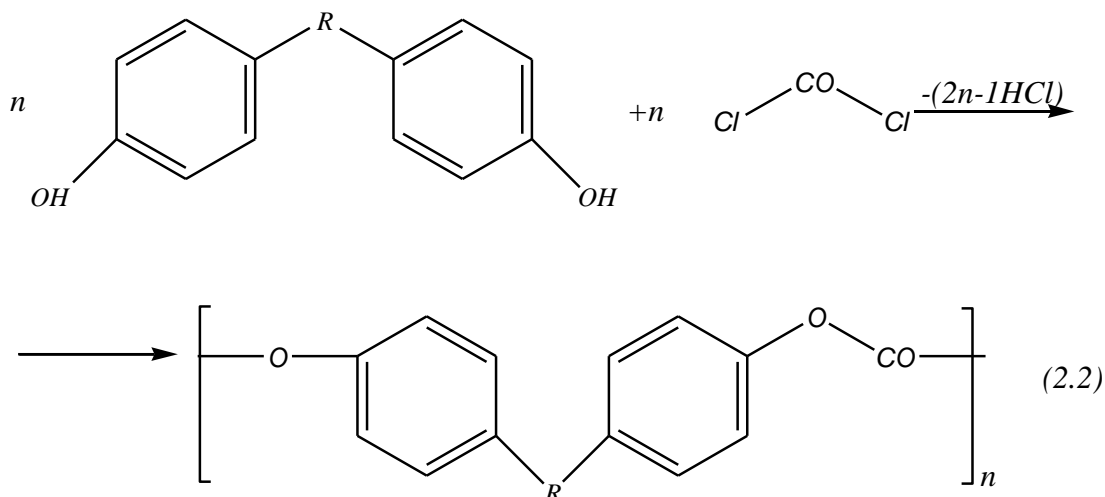
а) утворення поліамідів:



(-CO-NH-R-) – елементарна ланка – група, що повторюється.

Якщо R = (CH₂)₆ – гексаметилендіамін, R₁ = (CH₂)₆ – адипінова кислота, то в наведеному прикладі утворюється найлон – 6,6.

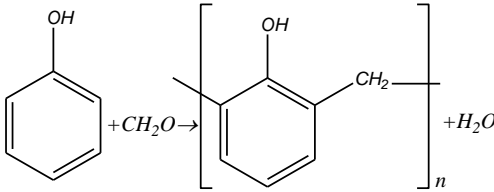
б) утворення полікарбонатів:



в) утворення поліуретанів (без виділення низькомолекулярної речовини НМС): $n\text{HO-R-OH} + n\text{OCN-R}_1\text{-NCO} \rightarrow \text{-(R-O-CO-NH-R}_1\text{-NH-CO-O-)}_n$ (2.3)

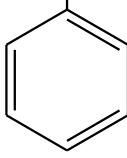
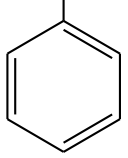
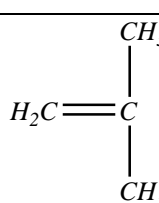
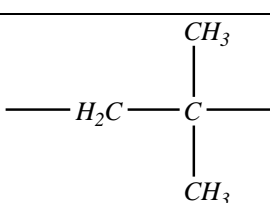
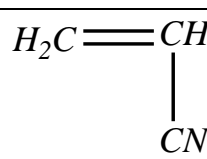
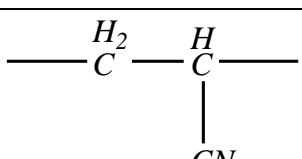
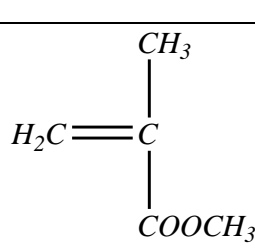
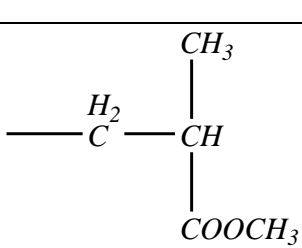
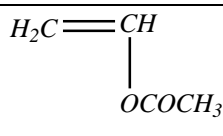
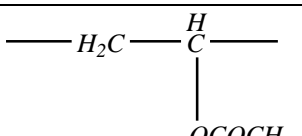
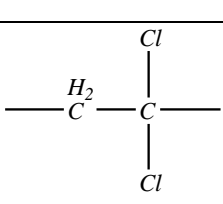
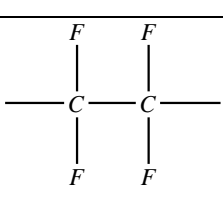
Таблиця 2.1.

Типові конденсаційні полімери

Полімер	Характерний зв'язок	Реакція утворення
Поліамід Білок, вовна	$-\text{CO} - \text{NH} -$	$ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{N-R-NH}_2\text{-HOOC} + \text{R}_1 + \text{COOH} \rightarrow \\ \rightarrow \text{-(NH-R-NH-CO-R}_1\text{-CO-)} + \text{H}_2\text{O} ; \\ \text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + \text{ClOC-R}_1\text{-COCl} \rightarrow \\ \rightarrow \text{-(NH-R-NH-CO-R}_1\text{-CO-)}_n + \text{HCl} \\ \text{H}_2\text{N-R-COOH} \rightarrow \text{-(NH-R-CO-)}_n + \text{H}_2\text{O} \end{array} $
Складний поліефір	$-\text{CO} - \text{O} -$	$ \begin{array}{l} \text{HO-R-OH} + \text{HOOC-R}_1\text{-COOH} \rightarrow \\ \rightarrow \text{-(O-R-O-CO-R}_1\text{-CO-)}_n + \text{H}_2\text{O} \end{array} $
Поліуретан	$-\text{O} - \text{CO} - \text{NH} -$	$ \begin{array}{l} \text{HO-R-OH} + \text{OCN-R}_1\text{-NCO} \rightarrow \\ \rightarrow \text{-(OR-OCO-NH-R}_1\text{-NH-CO-)}_n \end{array} $
Фенолоформальдегідний	$-\text{Ar} - \text{CH}_2 -$	
Сечовиноформальдегідний	$-\text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 -$	$ \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \\ \rightarrow \text{-(NH-CO-NH-CH}_2\text{-)}_n + \text{H}_2\text{O} \end{array} $
Полісилоксан	$-\text{Si} - \text{O} -$	$ \begin{array}{l} \text{HO-SiR}_2\text{-OH} \rightarrow \text{-(SiR}_2\text{-O-)}_n + \text{H}_2\text{O} \end{array} $

Таблиця 2.2.

Типові полімеризаційні ВМС

Полімер	Мономер	Елементарна ланка
Поліетилен	$CH_2 = CH_2$	$(-CH_2 - CH_2 -)_n$
Полістирол	$H_2C = \overset{CH}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{ }}$ 	$\text{---} H_2C - \overset{H}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{ }} \text{---}$ 
Полівінілхлорид	$CH_2 = CHCl$	$-CH_2 - CHCl -$
Поліізобутилен	$H_2C = \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{ C}}$ 	$\text{---} H_2C - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{ C}} \text{---}$ 
Поліакрилонітрил	$H_2C = \overset{CH}{\underset{CN}{ }}$ 	$\text{---} \overset{H_2}{C} - \overset{H}{\underset{CN}{ }} \text{---}$ 
Поліметилметакрилат	$H_2C = \overset{CH_3}{\underset{COOCH_3}{ C}}$ 	$\text{---} \overset{H_2}{C} - \overset{CH_3}{\underset{COOCH_3}{ }} \text{---}$ 
Полівінілацетат	$H_2C = \overset{CH}{\underset{OCOCH_3}{ }}$ 	$\text{---} H_2C - \overset{H}{\underset{OCOCH_3}{ }} \text{---}$ 
Полівініліденхлорид	$CH_2 = CHCl_2$	$\text{---} \overset{H_2}{C} - \overset{Cl}{\underset{Cl}{ C}} \text{---}$ 
Політетрафторетилен	$CF_2 = CF_2$	$\text{---} \overset{F}{ C} - \overset{F}{ C} \text{---}$ 

Поліізопрен	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \\ \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \end{array}$
-------------	---	--

Таблиця 2.3.

Типові співполімери

Співполімер	Мономери	Елементарна ланка
Синтетичний каучук бутадієн-стирольний (СКБС)	Бутадієн, стирол	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \qquad \text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Синтетичний каучук бутадієн-стирольний-нітрильний (СКБСН)	Бутадієн, стирол, нітрил акрилової кислоти	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \qquad \text{H} \qquad \text{H}_2 \qquad \text{H}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CN} \end{array}$
Карбоксилатні СК	Бутадієн, стирол, АК, МАК	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CHCOOH}$
Вінілхлорид - Вінілацетат	Вінілхлорид, вінілацетат	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \qquad \text{H} \qquad \text{H} \qquad \text{H}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \qquad \\ \text{Cl} \qquad \text{OCOCH}_3 \end{array}$
Вінілхлорид - бутилакрилат	Вінілхлорид, бутилакрилат	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \qquad \text{H} \qquad \text{H}_2 \qquad \text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \qquad \\ \text{Cl} \qquad \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$
Синтетичний каучук етилен-пропіленовий (СКЕП)	Етилен, пропілен	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \qquad \text{H}_2 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{H}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \qquad \\ \text{H} \end{array}$
Співполімер стиролу й	Стирол, малеїновий ангідрид	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \qquad \text{H} \qquad \text{H} \qquad \text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{O} \qquad \text{O} \end{array}$

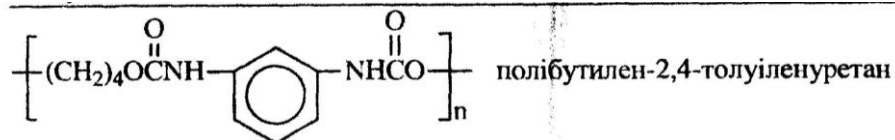
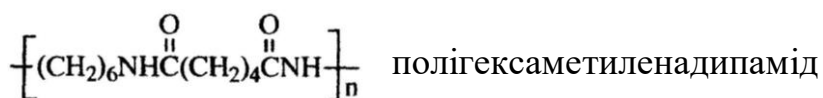
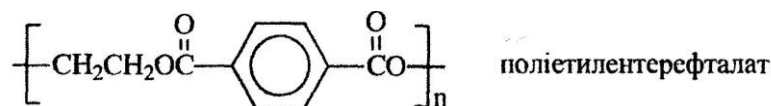
малеїнового ангідриду– стиромаль		
--	--	--

Номенклатура:

Раціональна номенклатура. Це найпростіший, що склався історично, спосіб назви полімерів: перед назвою мономеру пишемо приставку "полі". Деякі незручності виникають під час використання цієї номенклатури для назви полімерів, що утворилися при розкритті подвійного зв'язку між різними атомами, наприклад С=О в альдегідах. Полімер формальдегіду зі структурою $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ називають поліформальдегідом, хоча він не містить альдегідних груп. Такі ж випадки виникають у назвах полімерів, що утворилися полімеризацією гетероциклів: мономерні ланки політетрагідрофурану $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ та полібутиролактону $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ теж не відповідають назвам цих полімерів. Ще складніша справа з назвами кополімерів – з префіксом співполімер стиролу й ПВХ;

Назви конденсаційних полімерів з двох мономерів – за їх хімічною назвою двох мономерів з префіксом полі-: поліетиленглікольтерефталат.

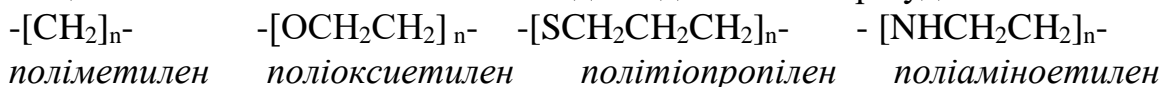
Значним прогресом у розвитку раціональної номенклатури полімерів стала їхня назва за будовою мономерної ланки. При цьому, після приставки полі- маємо назву ланки, що визначає клас полімеру (естер, амід, уретан та ін.), наприклад



Протягом 10-ти років, починаючи з 1974, комісія з номенклатури макромолекул IUPAC розробила **систематичну номенклатуру** полімерів.

Систематична номенклатура IUPAC ґрунтується на назві визначеної вище "складової повторюваної ланки" (СПЛ) полімеру, яка дається

відповідно до правил систематичної номенклатури органічних сполук. Так, якщо СПЛ називається "ABC" то відповідний полімер буде поліABC:

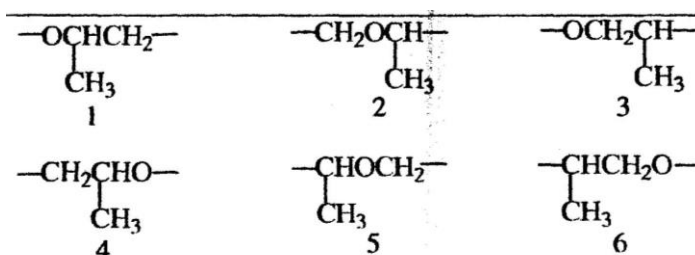


У випадку олігомерів з відомою довжиною ланцюга замість приставки "полі" використовують грецьку назву кількості СПЛ, що утворюють цей ланцюг, наприклад, $[-\text{ABC}-]_{12}$ - додекаABC. Якщо відомі кінцеві групи, то їх вписують перед назвою олігомеру за допомогою грецьких букв α (перша кінцева група) та ω (остання кінцева група). Наприклад, $\text{CH}_3-[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_6-\text{OH}$ має назву α -метил- ω -гідроксигексаоксиетилен.

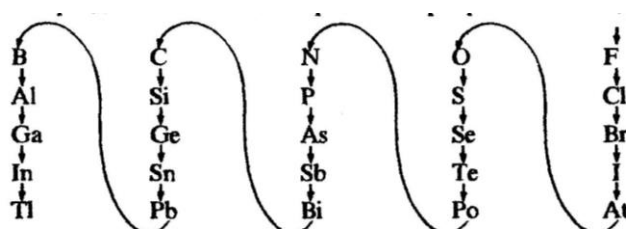
Щоб дати назву полімеру за систематичною номенклатурою IUPAC, треба послідовно виконати такі дії: 1) ідентифікувати СПЛ; 2) зорієнтувати СПЛ; 3) дати назву полімеру.

У наведених прикладах ідентифікація СПЛ не викликала труднощів завдяки нескладній будові ланцюгів. У складних випадках треба написати послідовність декількох ланок макромолекули і вибрати з них усі можливі СПЛ. Для більшості полімерів існує багато варіантів написання мономерної ланки. Наприклад, для полімеру оксиду пропілену - поліпропіленоксиду

СПЛ можна записати шістьма різними способами:

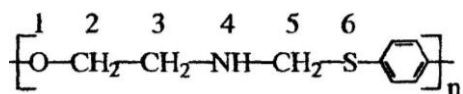


За правилами IUPAC вибір єдиної вірної структури для назви полімеру базується на визначенні старшинства атомів, що складають елементарну ланку. Старшинство в таблиці Д. І. Менделєєва зменшується згори донизу в групах і справа наліво в періодах: тобто "найстаршим" є фтор і "наймолодшим" — талій:



Отже, для полімеру оксиду пропілену треба обрати першу з шести можливих ланок, і його назва буде полі[окси(1-метилетилен)]. Ланку полібутадієну-1,3 треба записати не традиційно з подвійним зв'язком всередині $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$, а $[-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ на підставі того, що подвійний зв'язок "старший" за одинарний. І назва полімеру буде полі-1-бутенілен, або полібутенілен-1.

Як уже згадувалось, систематична полімерна номенклатура розроблялася і доповнювалася понад 10 років. За допомогою цієї номенклатури можна однозначно назвати полімер найнепередбаченішої структури, наприклад такий полімер



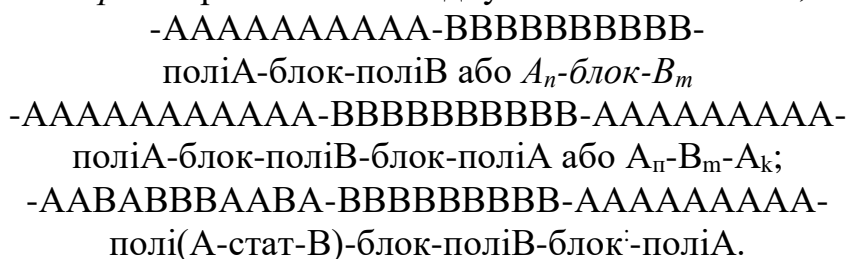
матиме назву поліоксетиленімінометилентіофенілен-1,4, або, користуючись прийнятою в органічній хімії замісничковою номенклатурою, його можна назвати полі-1-окса-4-іміно-6-тіафенілен-1,4.

На жаль усі спроби впровадити нову номенклатуру дотепер не мали успіху. Вона потребує занадто радикальних змін у назвах полімерів і в більшості випадків знищує генетичний зв'язок цих назв з назвами відповідних мономерів.

На відміну від розглянутої полімерної номенклатури, систематична номенклатура кополімерів, яка була розроблена лише у 1985 р., ґрунтується не на структурному принципі СПЛ, а використовує підхід раціональної, тобто на підставі назви мономеру. Згідно з цією номенклатурою назва кополімеру складається з приставки полі- та поставленого у круглі дужки переліку назв вихідних мономерів, причому між кожною парою мономерів розміщується виділене курсивом з'єднувальне слово для позначення порядку розташування ланок комономерів відносно один одного. Під час написання назв мономерів правила старшинства, наведеного вище, можна не дотримуватись. Назви кополімерів комономерів А, В та С наведені нижче.

1. *Невизначени тип кополімеру.* У цьому випадку кополімер записують полі(А-ко-В).
2. *Статистичні кополімери*- полі(А-стат-В).
3. *Альтернантні кополімери* - полі(А-альт-В). До альтернантних кополімерів можна віднести і полімери, одержані поліконденсацією двох мономерів (гетерополіконденсацією). Наприклад, наведений у табл. 1.1, поліетилентерефталат можна назвати полі(етиленгліколь-альт-терефталева кислота).
4. *Періодичні кополімери*, як і альтернантні, мають упорядковану послідовність ланок, наприклад -АВВВ АВВВ АВВВ- або -(АВВВ)_n; АВАСАВА або -(АВАС)-. Назви таких кополімерів відповідно матимуть вигляд: полі (А-період-В-період-В-період-В) або полі(А-період-В-період-А-період-С).

5. У блок-кополімерах окремі блоки об'єднуються словом блок, наприклад:



Так, промисловий бутадієнстирольний еластопласт, що має формулу за раціональною номенклатурою {стирол}_n-{бутадієн}_m-{стирол}_n згідно зі

є індивідуальними сполуками, це суміш полімергомологів - макромолекул різної довжини. Тому їхній розмір визначають ступенем полімеризації, який знаходять з усереднених молекулярних мас. Усереднена молекулярна маса полімеру буде різною залежно від способу її обчислення при експериментальному визначенні.

Перед визначенням середніх молекулярних мас полімер доцільно фракціонувати. Чим більше фракцій за молекулярними масами буде отримано, тим точніші будуть результати розрахунків. Способи фракціонування ґрунтуються на зміні властивостей полімеру залежно від розміру його макромолекули. Такою властивістю є, наприклад, розчинність. Якщо до розведеного розчину полімеру додати невелику кількість висаджувача, то в осад випаде його найбільш високо-молекулярна фракція, оскільки розчинність зменшується зі збільшенням розміру.

Отже однією з особливостей полімерів є великі значення їх молекулярних мас (від багатьох тисяч до декількох мільйонів), які обумовлюють незвичайні і цінні властивості полімерів. Крім того, полімери складаються з макромолекул різної довжини, тобто вони неоднорідні по молекулярній масі. Значення молекулярної маси полімеру, визначене яким-небудь методом, є усередненим величиною.

Середньочислову молекулярну масу визначають діленням маси зразка полімеру на число молекул:

$$\bar{M}_n = \sum_i n_i M_i ;$$

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} ;$$

де N_1, N_2, \dots, N_n – число макромолекул з молекулярними масами відповідно M_1, M_2, \dots, M_n .

Оскільки мольну частку можна визначити і через масову частку:

$$n_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} ; \text{ тоді}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$$

Середньочислову молекулярну масу визначають по даних вимірювань, в результаті яких вклад групи макромолекул, що володіють певною молекулярною масою, у вимірювану властивість пропорційний числу молекул в цій групі. Для визначення використовують хімічний (метод кінцевих груп) і термодинамічні (ебуліоскопія, кріоскопія, осмометрія) методи.

Середньомасову молекулярну масу визначають як

$$\bar{M}_n = M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum_i N_i M_i} + \dots +$$

$$+ M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

де $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$ - масова частка молекул з молекулярною масою M_i .

Середньомасова молекулярна маса вимірюється тоді, коли внесок кожної групи молекул, що володіють певною молекулярною масою, пропорційний масі молекул цієї групи. Для визначення використовують гідродинамічні методи (віскозіметрія, дифузійні методи, ультрацентрифугування) і метод світлорозсіювання).

Для характеристики молекулярних мас полімерів використовується також середньовязкісна молекулярна маса:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\sum_i w_i M_i^a \right)^{\frac{1}{a}}$$

де a - емпірична постійна для даної системи полімер-розчинник при певній температурі (зазвичай $0,5 < a < 1,0$).

Значення середньовязкостної молекулярної маси полімеру є проміжним між \bar{M}_n і \bar{M}_w . Для більшості лінійних полімерів значення \bar{M}_v близьке до \bar{M}_w . Для однорідних по молекулярній масі зразків полімерів $\bar{M}_n = \bar{M}_v = \bar{M}_w$, а для полідисперсних зразків $\bar{M}_n > \bar{M}_v > \bar{M}_w$.

Z-середню молекулярну масу визначають як

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}$$

Ступінь полідисперсності U оцінюють формулою

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

З приведених вище формул виходить, що на значення середньочислової молекулярної маси істотний вплив чинить вміст в полімері низькомолекулярних фракцій, а на значення середньомасової молекулярної маси - вміст високомолекулярних фракцій.

Зважаючи на відсутність універсального методу, що забезпечує визначення \bar{M} у інтервалі значень, що представляють практичний інтерес

(тобто від 10^3 до 10^7), метод дослідження кожного полімеру слід вибирати залежно від специфічних особливостей його будови, передбачуваної молекулярної маси і інших чинників. Для отримання достовірних даних молекулярну масу полімеру визначають декількома методами.

Розглянемо приклад: полімер складається з трьох фракцій – 20 % з молекулярною масою 10000; 60 % з 40000 і 20 % з 80000. Розрахуємо для них середні молекулярні маси:

$$\overline{M}_w = 0,2 \cdot 10000 + 0,6 \cdot 40000 + 0,2 \cdot 80000 = 42000;$$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{0,2/10000 + 0,6/40000 + 0,2/80000} = 26666$$

$$\overline{M}_v = (0,2 \cdot 10000^{0,6} + 0,6 \cdot 40000^{0,6} + 0,2 \cdot 80000^{0,6})^{1/0,6} = 39179 \text{ (приймавши } a=0,6)$$

$$\overline{M}_z = \frac{0,2 \cdot 10000^2 + 0,6 \cdot 40000^2 + 0,2 \cdot 80000^2}{0,2 \cdot 10000 + 0,6 \cdot 40000 + 0,2 \cdot 80000} = 26666$$

$$\text{Коефіцієнт полідисперсності } U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 42000/26666 = 1,57$$

Зменшимо до 1 % низькомолекулярну фракцію і збільшимо до 39 % високомолекулярну. Тепер розрахунки дають $\overline{M}_w = 55300$, $\overline{M}_n = 47900$, $\overline{M}_v = 51567$, $\overline{M}_z = 62513$. Коефіцієнт полідисперсності зменшився до 1,15. Полімер став одноріднішим, оскільки зменшилась кількість фракції, яка значно відрізнялась від двох інших (у 4 рази вона менша за молекулярною масою ніж друга і в 8 раз мерша ніж третя). Але якщо 1 % низькомолекулярної фракції матиме молекулярну масу в 100 разів меншу (тобто 100), то ця невеличка домішка різко вплине тільки на середньочисельну молекулярну масу: $\overline{M}_w = 55200$, $\overline{M}_n = 8342$, $\overline{M}_v = 51275$, $\overline{M}_z = 62607$ і різко збільшиться коефіцієнт полідисперсності до 6,6. Аналогічно реагує на маленькі, але високомолекулярні домішки \overline{M}_w .

Хімічний метод визначення молекулярної маси.

Величина молекулярної маси, яка визначається по кількості кінцевих груп, залежить від числа молекул полімеру і є середньочисловою молекулярною масою. Метод застосовується для лінійних конденсаційних полімерів, які містять реакційноздатні функціональні кінцеві групи ОН, СООН, NH₂ і ін. Оскільки реакційна здатність таких функціональних груп не залежить від молекулярної маси полімеру, то для їх визначення застосовують звичайні методи аналізу функціональних груп. Кінцеві групи визначають хімічними або фізичними методами (калориметричними, спектроскопічними, радіометричними і ін.). Цей метод визначення молекулярних мас полімерів найбільш ефективний в межах 10^3 - 10^5 .

Середньочислова молекулярна маса пов'язана з концентрацією кінцевих груп наступним співвідношенням:

$$\overline{M}_n = \frac{10^3 Y}{n}$$

де n -концентрація кінцевих груп, грам-еквівалент на 1 г, $Y=1$ або 2 в залежності від того, на одному чи на двох кінцях макромолекули знаходяться визначувані групи.

Полієфіри мають кінцеві карбоксильні і гідроксильні групи. Молекулярну масу полієфіру визначають по кислотному (к. ч.) і гідроксильному (г. ч.) числах:

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{k.c.} ; \quad M = \frac{56,11 \cdot 1000}{g.c.}$$

При синтезі полієфіру можливе утворення деякої кількості макромолекул, що мають на кінцях дві гідроксильні або дві карбоксильні групи. Тому для отримання більш точних значень молекулярної маси визначають зміст обох кінцевих груп, а молекулярну масу визначають по формулі

$$M = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{k.c. + g.c.}$$

Визначення молекулярної маси поліамідів

Кінцевими групами поліамідів є амінні і карбоксильні групи. Молекулярну масу поліаміду визначають по амінному (а.ч.) і кислотному числам (к.ч.):

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{k.g.} ; M = \frac{56,11 \cdot 1000}{a.c.}$$

Для визначення молекулярної маси по обох кінцевих групах амінне число виражають в міліграмі КОН на 1 г полімеру і значення молекулярної маси розраховують по формулі

$$M = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{a.c. + k.c.}$$

Визначення молекулярної маси епоксидних смол

Епоксидні смоли мають на кінцях макромолекул епоксидні групи. Молекулярну масу епоксидних смол визначають за вмістом епоксидних груп (X)

$$M = \frac{2 \cdot 43 \cdot 100}{X}$$

Фізичні методи

У основі фізичних методів визначення середньочислової молекулярної маси полімеру лежить пропорційність кількісних властивостей розчинів (підвищення температури кипіння, пониження температури замерзання, осмотичний тиск і ін.) числу молекул розчиненої речовини. У міру того як концентрація розчиненої речовини в розбавлених розчинах наближається до нуля, активність розчиненої речовини стає пропорційною його молярній частці. Тому в дуже розбавлених розчинах пониження активності розчинника рівне молярній частці розчиненої речовини. Змірявши пониження активності розчинника при відомій масовій концентрації розчиненої речовини, обчислюють його молекулярну масу. Принципово можна зміряти активність розчинника по відношенню p/p_0 , де p – рівноважний тиск пари розчинника над розчином полімеру, а p_0 – рівноважний тиск пари над чистим розчинником при тій же температурі. Експериментальне визначення p/p_0

утруднене, тому використовують опосередковані методи: кріоскопію, ебуліоскопію, осмометрію. Розчини полімерів вживаних концентрацій не підкоряються термодинамічним законам, справедливим для ідеальних розчинів. Тому результати вимірювань у всіх цих *фізичних* методах необхідно екстраполювати на нескінченне розбавлення. Необхідно також точно контролювати і вимірювати температуру.

Визначення вмісту карбоксильних груп і кислотного числа.

Вміст карбоксильних груп і кислотне число визначають титруванням розчиненої наважки досліджуваного полімеру лугом. Залежно від вживаного розчинника і розчинності полімеру використовують спиртовий або водний розчин лугу. Як розчинник можна застосовувати спирт, спирто-бензолну або спирто-ефірну суміш (1:1), ацетон, діоксан і ін.

Дві наважки досліджуваного полімеру (0,3-1,0 г), зваженого з точністю до 0,0002 г, змішують з 15-30 мл розчинника і після розчинення відтитровують 0,1 н. розчином лугу в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення. З аналізу результатів двох проб приймають середнє значення. Паралельно ставлять контрольний дослід.

Вміст карбоксильних груп x (в %) розраховують по формулі:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0045 \cdot 100}{g}$$

де V_1 - об'єм 0,1 н розчину лугу, витраченого на титрування аналізованої проби, мл; V_2 - об'єм 0,1 н. розчину лугу, витраченого на титрування контрольної проби, мл; f - поправочний коефіцієнт 0,1 н розчину лугу; 0,0045 - кількість COOH-груп, яка відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину лугу, г; g - наважка речовини, г.

Кислотне число характеризується числом міліграм KOH, необхідного для нейтралізації карбоксильних груп, що містяться в 1 г аналізованого полімеру.

Кислотне число (к. ч.) розраховують по формулі:

$$k.c = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,00561 \cdot 1000}{g};$$

де 0,00561 - титр 0,1 н. розчину KOH, г/мл.

Визначення вмісту гідроксильних груп і гідроксильного числа.

Метод заснований на здатності оксосполук взаємодіяти з оцтовим ангідридом з утворено складного ефіру:



Для ацетилювання застосовують суміш оцтового ангідриду і піридину. Піридин зв'язує оцтову кислоту, що виділяється, і усуває можливість гідролізу складного ефіру, що утворюється. Сіль піридину стійка в безводному середовищі і розкладається при додавання води. Оцтову кислоту, що виділилася, відтитровують лугом.

Для визначення вмісту гідроксильних груп в колбу поміщають 0,2 - 0,5 г подрібненого і висушеного гідроксовмісної сполуки, зваженої з точністю до 0,0002 г, додають піпеткою 20 мл ацетилюючої суміші, приєднують колбу до повітряного холодильника, закритого зверху корком з хлоркальцієвою трубкою і нагрівають на киплячій водяній бані протягом 1-2 г. Після

охолодження в колбу через верх холодильника додають 50 мл дистильованої води (для гідролізу оцтового ангідриду і солі піридину) і суміш витримують при кімнатній температурі 2-3 г або нагрівають на водяній бані протягом 10 хв. Охоложену суміш титрують лугом у присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення. З аналізу двох проб приймають середнє значення. Паралельно ставлять контрольний дослід.

Вміст гідроксильних груп «х» (у %) розраховують по формулі:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) f \cdot 0,0085 \cdot 100}{g}$$

де V_1 - об'єм 0,5 н розчину NaOH, витраченого на титрування контрольної проби, мл; V_2 - об'єм 0,5 н. розчину NaOH, витраченого на титрування аналізованої проби, мл; f - поправочний коефіцієнт 0,5 н розчину NaOH; 0,0085 - кількість OH-груп, яка відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину NaOH, г; g - наважка речовини, г.

Метод не застосовується для визначення гідроксильних груп третинних спиртів.

Для визначення гідроксильного числа проводять ацетилювання гідроксильних груп ангідридами різних кислот. Для єдиної характеристики гідроксильне число умовно виражають кількістю міліграм KOH, необхідних для нейтралізації ангідриду, що прореагував з гідроксильними групами, які містяться в 1 г речовини (мг KOH/г).

Для визначення гідроксильного числа поліефір ацетилюють по методиці, описаній вище. Наважка поліефіру (або іншого полімеру, що містить OH-групи) зазвичай складає 1-2 г. Нагрівання проводять при 60 °С протягом 2 г.

Гідроксильне число г. ч. (у міліграмах KOH/г) розраховують по формулі:

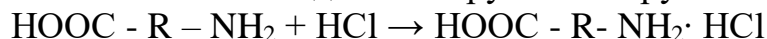
$$g.c = \frac{(V_1 - V_2) f \cdot 0,028 \cdot 1000}{g}$$

де V_1 - об'єм 0,5 н розчину NaOH, витраченого на титрування контрольної проби, мл; V_2 - об'єм 0,5 н. розчину NaOH, витраченого на титрування аналізованої проби, мл; f - поправочний коефіцієнт 0,5 н розчину NaOH; 0,028 – титр 0,5 н. розчину NaOH, г/мл, г; g - наважка речовини, г.

Визначення амінного числа.

Амінне число (а. ч.) характеризується числом міліграм HCl, яка необхідна для зв'язування аміногруп, що містяться в 1 г полімеру. Іноді амінне число виражають числом мг KOH, еквівалентним числу міліграм HCl.

Метод заснований на взаємодії аміногруп полімеру і кислоти:



з подальшим титруванням надлишку кислоти лугом.

В більшості випадків поліаміди нерозчинні в звичайних органічних розчинниках. Тому для кількісного протікання реакції аналізований полімер слід ретельно подрібнити в тонкодисперсний порошок, добре змочуваний розчинником. З цією метою перед аналізом поліамід переосаджують з крезолу або фенолу.

Хід визначення. Поліамід подрібнюють і розчиняють в 4-5-кратній кількості крезолу (по масі) при нагріванні на водяній бані. У теплий розчин

при перемішуванні вводять невеликими порціями спирт. Для осадження застосовують потрійну по відношенню до крезолу кількість спирту. Потім вміст колби протягом 2-3 г охолоджують, поліамід фільтрують на фільтрі Шотта, промивають спиртом до повного видалення крезолу і сушать у вакуум-шафі при 30-40 °С. Висушений продукт розтирають в ступці і просівають через сито. Підготовлений для аналізу поліамід зберігають в склянці з пришліфованою пробкою.

У конічну колбу переносять 0,2-0,5 г поліаміду (залежно від його молекулярної маси), зваженого з точністю до 0,0002 г і 10-20 мл 0,01 н. розчину лугу. Через 2 год осад фільтрують на лійці Бюхнера і фільтрат збирають в пробірку з відводом. Поліамід промивають на фільтрі 4-5 раз невеликими порціями дистильованої води. Потім фільтрат і промивні води кількісно переносять в колбу (загальний об'єм рідини 50-60 мл), додають 2 краплі метилового оранжевого і титрують 0,01 н. розчином НСІ.

Аналізують дві наважки. Паралельно ставлять контрольний дослід.

Амінне число поліаміду (в мг НСІ) розраховують по формулі:

$$a.c = \frac{(V_1 - V_2) f \cdot 0,00036 \cdot 1000}{g}$$

де V_1 - об'єм 0,01 н розчину НСІ, витраченого на титрування контрольної проби, мл; V_2 - об'єм 0,01 н. розчину НСІ, витраченого на титрування аналізованої проби, мл; f - поправочний коефіцієнт 0,01 н розчину НСІ; 0,00036 – титр 0,01 н. розчину НСІ, г/мл; g - наважка поліаміду, г.

Контрольні завдання.

1. Визначіть молекулярну масу полієфіру, якщо при визначенні гідроксильного числа після титрування розчину отриманого з наважки визначуваної речовини 1,8421 г 0,5 н. розчином лугу в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення витратили 20,4 мл лугу, на титрування контрольної проби витратили 20,5 мл лугу. Поправочний коефіцієнт 0,5 н розчину лугу рівний 1,0015. (36858)

2. Визначіть молекулярну масу поліаміду, якщо при визначенні амінного числа після титрування розчину отриманого з наважки визначуваної речовини 0,3223 г 0,01 н. розчином НСІ в присутності метилового оранжевого витратили 5,4 мл НСІ, на титрування контрольної проби витратили 6,1 мл НСІ. Поправочний коефіцієнт 0,01 н розчину НСІ рівний 1,0115. А при визначенні кислотного числа після титрування розчину отриманого з наважки визначуваної речовини 0,7598 г 0,1 н. розчином лугу в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення витратили 13,3 мл лугу, на титрування контрольної проби витратили 13,1 мл лугу. Поправочний коефіцієнт 0,1 н розчину лугу рівний 1,1133. (46088)

Радикальна полімеризація.

1). Скільки радикалів ввійде в склад полімеру при полімеризації 0,8 л стиролу в присутності пероксиду бензолу і диметиланіліну, якщо середня ефективність ініціювання рівна 0,25, а вміст пероксиду і аміну – по 0,087 моль*л⁻¹. Ступінь перетворення ініціатора 60 %.

При окисно-відновному ініціюванні з 1 молекули утворюється 1 активний радикал:



В реакцію вступило пероксиду бензоїлу:

$$Q = [\text{ПБ}] V_{\text{X}} = 0,087 * 0,8 * 0,6 = 0,04176 \text{ моль.}$$

В склад полімеру ввійде радикалів:

$$N_{\text{r}} = qf N_{\text{A}} = 0,04176 * 0,25 * 6,023 * 10^{23} = 6,29 * 10^{21} \text{ радикалів.}$$

2). Квантовий вихід ініціювання рівний 0,5. Ртутна лампа випромінює $32,6 \text{ Дж} * \text{с}^{-1}$ світла при довжині хвилі $2,53 * 10^{-7} \text{ м}$. Передбачається що мономер повністю поглинає падаюче світло. Визначте скільки радикалів прийняло участь в утворенні кінетичного ланцюга протягом 3 год.

Кількість радикалів, які прийняли участь в утворенні кінетичного ланцюга рівна:

$$N_{\text{r}} = 2\Phi I_0 \tau N_{\text{A}}$$

Енергія одного моля квантів світла рівна:

$$E = N_{\text{A}} h c / \lambda = 1,197 * 10^{-4} / (2,53 * 10^{-7}) = 473 \text{ кДж} * \text{моль}^{-1};$$

де h – постійна Планка, $\text{кДж} * \text{с}$; c – швидкість світла, $\text{м} * \text{с}^{-1}$; λ – довжина хвилі світла, м .

Інтенсивність поглинутого світла в даному випадку складає:

$$I_0 = \dot{I} / E = 32,6 / (473 * 10^3) = 6,89 * 10^{-5} \text{ моль} * \text{с}^{-1};$$

де \dot{I}_0 – швидкість випромінювання енергії, $\text{Дж} * \text{с}^{-1}$.

Число радикалів, які прийняли участь в утворенні кінетичного ланцюга, рівне:

$$N_{\text{r}} = 2 * 0,5 * 6,89 * 10^{-5} * 3 * 3600 * 6,023 * 10^{23} = 4,48 * 10^{23} \text{ радикалів.}$$

3). Ефективність радіаційного ініціювання полімеризації метилметакрилату 7,5. Визначте кількість реакційних ланцюгів, які утворюються протягом 7 хвилин, якщо потужність поглиненої дози β -частинок (^{60}Co) складає $0,93 * 10^3 \text{ МеВ} * \text{с}^{-1}$.

Приймаємо, що кожний первинно утворений радикал не взаємодіє з ростучим ланцюгом, а приймає участь тільки в ініціюванні полімеризації. Тоді число реакційних ланцюгів через певний час від початку опромінення складе:

$$N_{\text{r}} = G_{\text{ін}} * I_0 \tau / 100 = 7,5 * 0,93 * 10^3 * 10^6 * 7 * 60 / 100 = 2,93 * 10^{10}$$