

## Задача 5: Катионная полимеризация

Цель работы: Получение полистирола методом катионной полимеризации.

Реактивы: Стирол (Ст), четыреххлористый титан, дихлорэтан, метанол, охлаждающая смесь (лед с поваренной солью), инертный газ.

Приборы и посуда: Центрифуга типа ЦЛС-3, электромеханическая мешалка, водяная баня, трехгорлая колба на 500 мл, капельная воронка на 10 мл, термометр со шкалой от  $-5^{\circ}$  до  $+50^{\circ}$ , пипетка на 5 мл, стакан на 250 мл (2 шт), часовое стекло (2 шт), резиновая груша с трубкой и стеклянным краном.

### Теоретическая часть

Кинетика катионной полимеризации существенно зависит от способа обрыва цепи в каждой данной системе. Наиболее частая реакция обрыва цепи при катионной полимеризации — передача цепи на мономер. При этом комплекс катализатор—сокатализатор переходит к молекуле мономера:  $\text{HM}_n\text{M}^+\text{V}^- + \text{M} \rightarrow \text{M}_{n+1} + \text{HM}^+\text{V}^-$ . Другой вариант протекания этой реакции — отрыв гидрид-иона от мономера растущей частицей. Обе эти реакции кинетически неотличимы, а различаются лишь концевые группы в макромолекуле.

Обрыв цепи может происходить путем перестройки растущей ионной пары. При этом первоначальный комплекс катализатор—сокатализатор регенерируется выделением из ионной пары и кинетическая цепь не обрывается:  $\text{HM}_n\text{M}^+\text{V}^- \rightarrow \text{M}_{n+1} + \text{H}^+\text{V}^-$ .

Обрыв цепи в результате комбинации растущего карбокатиона с противоионом (или его фрагментом) происходит тогда, когда последний достаточно нуклеофилен, и происходит образование ковалентной связи:  $\text{HM}_n\text{M}^+\text{V}^- \rightarrow \text{HM}_n\text{V}$ .

Различные агенты переноса, присутствующие в качестве растворителя, примесей или намеренно добавленные в систему, могут обрывать растущую полимерную цепь путем переноса и образования ковалентной связи с отрицательно заряженным фрагментом  $\text{A}^-$ :  $\text{HM}_n\text{M}^+\text{V}^- + \text{XA} \rightarrow \text{HM}_n\text{MA} + \text{X}^+\text{V}^-$ .

В данной работе ПС получают полимеризацией под действием катализатора (четырёххлористого титана), сокатализатора (дихлорэтана) в присутствии растворителя (метанола) — агента передачи цепи.

### Методика работы

Полимеризацию проводят в трехгорлой колбе, снабженной электромеханической мешалкой с затвором, термометром и капельной воронкой на водяной бане. Четырёххлористый титан разлагается под влиянием влаги воздуха. Поэтому необходимо использовать тщательно высушенную посуду и реактивы. Растворителем для полимеризации служит чистый, тщательно высушенный дихлорэтан.

В реакционную колбу, предварительно продутую сухим инертным газом, заливают 140 мл дихлорэтана (рекомендуется применять сифонирование) и охлаждают до  $0^{\circ}\text{C}$  в бане с

охлаждающей смесью. Затем сухой пипеткой с резиновой грушей набирают 1.5 – 2 мл  $\text{TiCl}_4$  (записывают точное количество) и вносят в колбу. Сразу же после введения  $\text{TiCl}_4$  через капельную воронку начинают медленно, по каплям, добавлять 6.35 г (7 мл) Ст. Указанное количество мономера вводят в течение 0.5 – 1 час. Реакцию ведут при  $0^\circ$ . Реакционная смесь при полимеризации нагревается и приобретает окраску. После введения всего мономера реакционную смесь выдерживают еще 30 – 40 мин при перемешивании. Затем ее разлагают метанолом (150 – 200 мл), центрифугируют, выделяют полимер, промывают метанолом, вновь центрифугируют и высушивают до постоянного веса.

Задание: Написать уравнения реакций элементарных стадий полимеризации стирола и вывести для данной системы уравнения для скорости и степени полимеризации. Рассчитать степень превращения и определить выход полимера в г/г катализатора и в осново-моль/моль катализатора.