

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 106–112.
2. Пат. 2079514 РФ. МПК⁶ C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Г.Л. Сухих, В.Г. Бондалетов, В.М. Марейчев, Л.И. Бондалетова. Заявлено 07.04.1994; Опубл. 20.05.1997, Бюл. № 14.
3. Пат. 2218358 РФ. МПК⁷ C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / В.Г. Бондалетов, С.И. Приходько, И.Г. Антонов, Л.И. Бондалетова, А.А. Мананкова, М.О. Мухина. Заявлено. 05.08.2002; Опубл. 10.12.2003, Бюл. № 34.
4. Капуцкий Ф.Н., Мардыкин В.П. и др. Синтез нефтеполимерной смолы методом катионной полимеризации фракции C₉ // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – Вып. 6. – С. 1024–1026.
5. Пат. 2140427 РФ. МПК⁶ C08F 236/04. Способ получения плёнкообразующего / А.Г. Сахобутдинов, Д.Х. Сафин, В.П. Погребцов, Т.Г. Бурганов, З.А. Абзалин, С.Н. Антипов. Заявл. 21.08.1998; Опубл. 27.10.1999, Бюл. № 21.
6. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Толмачёва В.Я. и др. Влияние условий дезактивации каталитической системы TiCl₄ – Al(C₂H₅)₂Cl эпоксидными соединениями на свойства нефтеполимерных смол // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 11. – С. 73–76.
7. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.
8. Fiterer E.P., Bondaletov V.G., Tolmacheva V.Ya., Timoshenko L.V. Experimental study of the reaction between epoxy compounds and titanium tetrachloride // 8th Korea-Russia Intern. Symp. on Science and Technology, KORUS 2004. – Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2004. – P. 26–28.

Поступила 18.02.2009 г.

УДК 541.64:547.759.32

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Н.С. Шипилова

Томский политехнический университет
E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

Изучены закономерности катионной полимеризации стирола под действием TiCl₄ в растворе толуола. Предположено, что наиболее вероятным типом растущих частиц являются сольватно разделенные ионные пары. Образование активных центров происходит за счет прямого присоединения TiCl₄ по винильной связи мономера. Рассчитано эффективное значение константы скорости роста цепи. Показано, что тепловыделение в процессе полимеризации стирола определяется вкладом как минимум двух составляющих: непосредственно теплового эффекта полимеризации и тепла сольватации TiCl₄, вклад которого может быть достаточно большим.

Ключевые слова:

Катионная полимеризация, стирол, тетрахлорид титана, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, сольватация, дезактивация, энергия активации, вискозиметрия, молекулярная масса, турбидиметрия, молекулярно-массовое распределение.

В настоящее время производство низших олефинов осуществляется пиролизом углеводородного сырья. Состав и выход побочных жидких продуктов пиролиза зависит от условий их получения и природы исходного сырья. Их выход при пиролизе прямогонного бензина может достигать 20 %, поэтому существует необходимость в разработке рентабельных и малоотходных процессов их переработки.

Одним из путей использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол, являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. Нефтеполимерные смолы – дешевые и доступные полимеры, обладающие ценными свойствами: хорошей растворимостью в углеводородных растворителях, высокой кислотной-щелочестойкостью, совместимостью с окисленными растительными маслами и алкидными олигомерами. Интерес к нефтеполи-

мерным смолам обусловлен доступностью сырьевой базы и возможностью использования их в качестве заменителей природных продуктов [1, 2].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса получения нефтеполимерных смол является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим процесса полимеризации. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов пиролиза. Мы исследовали полимеризацию стирола, являющегося одним из основных компонентов стирол-инденовой фракции. В качестве катализатора использовали тетрахлорид титана (ТХТ). Из литературы известно, что стирол хорошо полимеризуется по катионному механизму под действием катализаторов такого типа [3–5].

Показано [3], что большое влияние на скорость полимеризации стирола под действием катионенов оказывает используемый растворитель. Скорость полимеризации зависит от природы используемого растворителя и обычно увеличивается с увеличением диэлектрической постоянной среды. Так максимальная скорость полимеризации увеличивается в ряду растворителей циклогексан – толуол – нитробензол. Наличие в стирол-инденовой фракции достаточно большого количества ароматических производных, обусловило выбор толуола в качестве растворителя для изучения полимеризации.

На скорость полимеризации производных стирола большое влияние оказывает наличие и положение заместителей в бензольном кольце [6]. Для *пара*-замещенных стирола экспериментальные данные соответствуют ожидаемым. Брутто-скорость полимеризации растет параллельно активности, которую проявляют мономеры по отношению к одному и тому же акцептору.

Для изучения кинетики реакции полимеризации стирола применяли термометрический метод. Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [7]. В качестве чувствительного элемента датчика температуры использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку.

Стирол очищали от стабилизатора промывкой раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при давлении ~6,6 кПа.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике.

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см³ использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с TiCl_4 проводили в боксе с инертной атмосферой.

Рентгенофлуоресцентный анализ полученных образцов полимеров проводили на приборе QUANT'X.

Полимеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях TiCl_4 и стирола равных $(1,45...14,16) \cdot 10^{-3}$ и 0,34...1,19 моль/л соответственно.

Процесс полимеризации начинается с образования комплексного соединения тетрахлорида титана с 1...8 молекулами растворителя, образующими сольватную оболочку катализатора. Образование комплекса сопровождается значительным тепловым эффектом, что отражается на термометрической кривой резким скачком температуры в начальный момент полимеризации. Тетрахлорид титана имеет электронодефицитный центральный атом, взаимодействие которого с π -электронами непредельных или ароматических соединений приводит к возникновению слабого π -комплекса.

Для образования активной частицы, способной инициировать полимеризацию стирола, обычно необходимо наличие другой способной к ионизации молекулы. Для того чтобы сам π -комплекс мог вызвать инициирование, нужно, чтобы он перегруппировался в изомерный карбкатион. Этому способствует мономер, который частично вытесняет толуол из сольватной оболочки TiCl_4 .

На рис. 1 представлена типичная кривая зависимости температуры реакции полимеризации стирола от продолжительности ее проведения (термометрическая кривая). Наличие большого выделения тепла при сольватации TiCl_4 затрудняет интерпретацию начальных участков кривых полимеризации стирола, однако исследования, проведенные при низких концентрациях TiCl_4 , показали, что в системе происходит «медленное» инициирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [8].

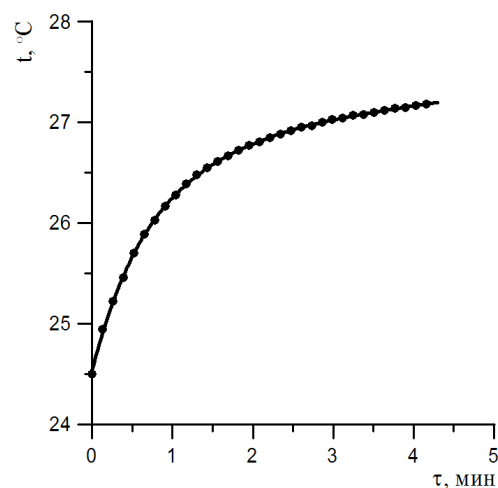


Рис. 1. Типичная термометрическая кривая полимеризации стирола (1,03 моль/л) под действием TiCl_4 ($6,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в растворе толуола

В качестве примера на рис. 2 приведена кинетическая кривая полимеризации стирола, полученная трансформацией термометрической кривой с использованием процедуры, описанной в [7]. Полученная кривая представляет собой типичную зависимость для реакции первого порядка, а наблюдаемые константы скорости полимеризации определяются тангенсом угла наклона ее полулогарифмической анаморфозы к оси абсцисс.

Активная частичка образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке тетрахлорида титана, вплоть до присоединения последнего по двойной связи с образованием соответствующих ионов (прямое инициирование). В пользу прямого присоединения TiCl_4 к мономеру свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов полимера. На рис. 3 приведена соответствующая рентгенограмма, из которой следует, что в полимере содержится небольшое количество хлорида титана в качестве концевых групп.

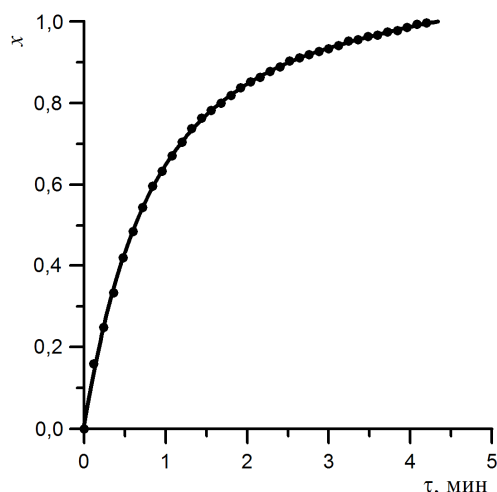


Рис. 2. Кинетическая кривая полимеризации стирола (1,03 моль/л) под действием TiCl_4 ($6,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в растворе толуола

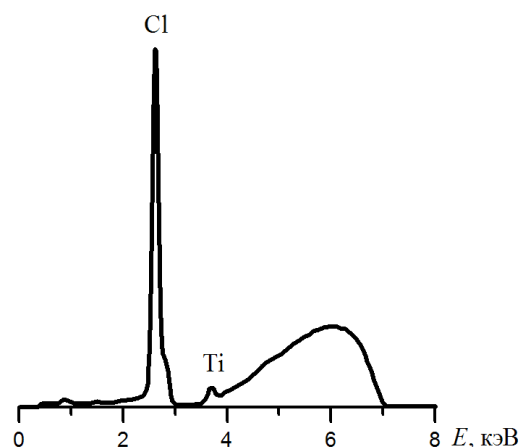
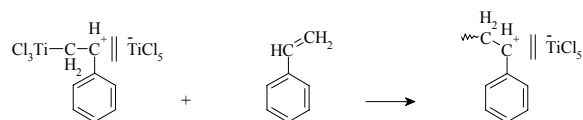


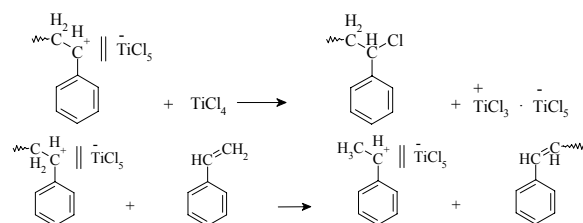
Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный спектр образца полистирола, полученного под действием TiCl_4 в растворе толуола

Однако соотношение пиков интенсивности Cl и Ti на рентгенограмме может свидетельствовать в пользу присоединения избыточного хлора в основную цепь полимера или в ароматическое кольцо.

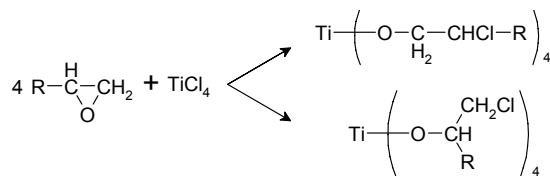
Стадия роста цепи заключается в присоединении молекулы мономера к активному центру:



Затем следуют обычные стадии переноса цепи на TiCl_4 и мономер:



Для ограничения роста цепи применяли широко используемый дезактиватор TiCl_4 – окись пропилена (ОП), при раскрытии окисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации TiCl_4 с образованием алкоксидов титана, неактивных в катионной полимеризации:



Принимая, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации инициатора $[P^*] \cong [I]_0$, константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения

$$k_p = k_H / [I]_0,$$

где k_H – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка, с^{-1} ; $[I]_0$ – начальная концентрация TiCl_4 , моль/л.

В табл. 1 приведены полученные экспериментальные результаты исследования полимеризации стирола под действием TiCl_4 в растворе толуола.

Считается, что равновесие между свободными ионами и ионными парами в растворе будет приводить к изменению значений k_p в зависимости от исходной концентрации мономера [9]. Однако из полученных данных видно, что основной вклад в значения k_p вносит лишь один из двух типов активных частиц, так как значения k_p в таблице практически не изменяются. Мы считаем, что основным видом активных частиц в изучаемой системе являются контактные или сольватно разделенные ионные пары.

Таблица 1. Полимеризация стирола под действием тетраоксида титана

Начальные концентрации, моль/л		$10^3 \cdot k_H, \text{с}^{-1}$	$k_p, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$
Стирол	$10^3 \cdot \text{TiCl}_4$		
0,345	2,58	5,497	1,73
0,345	5,69	9,847	1,71
0,517	9,65	16,528	1,77
0,689	3,71	6,552	1,22
0,689	5,96	7,252	1,28
0,689	8,21	10,493	1,68
0,689	9,24	15,548	1,83
0,689	1,45	2,652	1,47
1,034	5,96	8,785	1,40
1,034	9,29	12,97	1,50
0,345	9,29	13,977	1,68
1,034	9,29	15,653	1,66
0,689	14,16	23,497	1,70
1,189	9,29	15,802	1,88
0,345	9,24	17,382	1,73

На рис. 4 приведена зависимость наблюдаемой константы псевдопервого порядка полимеризации стирола от начальной концентрации TiCl_4 , из которой найдено значение константы роста цепи на ионных парах k_p^+ , равное $1,6 \pm 0,1 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, коэффициент корреляции для этой зависимости равен 0,97.

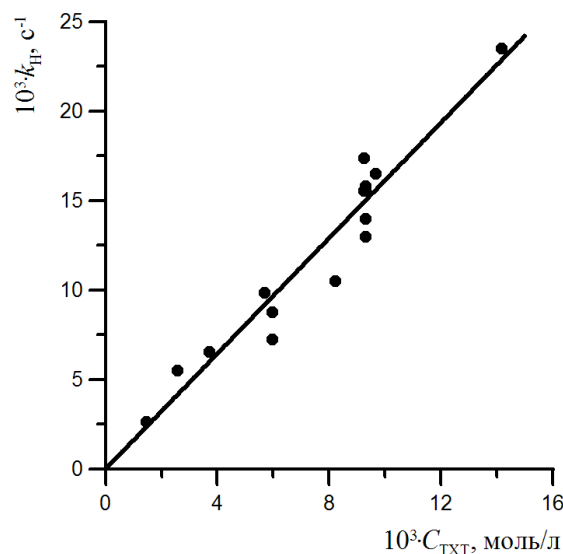


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости полимеризации стирола от концентрации TiCl_4

Уравнение теплового баланса для адиабатического реактора можно записать следующим образом:

$$\Delta q_T + \Delta q_{\text{МОН}} + \Delta q_{\text{ТХТ}} + \Delta q_P + Q_M + \Delta H_{\text{П}} n_{\text{МОН}} + \Delta H_{\text{С}} n_{\text{ТХТ}} - Q_{\text{П}} = 0, \quad (*)$$

где Δq_T , $\Delta q_{\text{МОН}}$, $\Delta q_{\text{ТХТ}}$, Δq_P — разность теплосодержания при начальной и конечной температурах соответственно растворителя, мономера (стирола), TiCl_4 , и корпуса реактора, Дж; Q_M — тепло, вносимое мешалкой, Дж; $\Delta H_{\text{П}}$ — тепловой эффект реакции полимеризации, Дж/моль; $n_{\text{МОН}}$ — количество стирола, моль; $\Delta H_{\text{С}}$ — тепловой эффект сольватации катализатора, Дж/моль; $n_{\text{ТХТ}}$ — количество TiCl_4 , моль; $Q_{\text{П}}$ — потери тепла в окружающую среду, Дж.

При отсутствии мономера после несложных преобразований из (*) получаем $\Delta H_{\text{С}} = \Delta Q / n_{\text{ТХТ}}$ до добавления ОП и $\Delta H_{\text{Д}} = \Delta Q / n_{\text{ОП}}$ после, где $n_{\text{ОП}}$ — количество ОП, моль; $Q_{\text{Н}} = n_{\text{Т}} c_{\text{Т}} T_{\text{Н}} + n_{\text{ТХТ}} c_{\text{ТХТ}} T_{\text{Н}} + g_{\text{Р}} c_{\text{Р}} T_{\text{Н}} + Q_{\text{М}}$, Дж; $Q_{\text{К}} = n_{\text{Т}} c_{\text{Т}} T_{\text{К}} + n_{\text{ТХТ}} c'_{\text{ТХТ}} T_{\text{К}} + g_{\text{Р}} c'_{\text{Р}} T_{\text{К}} + Q_{\text{П}}$, Дж; $\Delta Q = Q_{\text{К}} - Q_{\text{Н}}$, Дж; $n_{\text{Т}}$ — количество растворителя, моль; $\Delta H_{\text{Д}}$ — тепловой эффект дезактивации TiCl_4 , Дж/моль; $c_{\text{Т}}$, $c'_{\text{Т}}$ — молярная теплоемкость растворителя при начальной и конечной температурах, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $n_{\text{ТХТ}}$, $n'_{\text{ТХТ}}$ — количество TiCl_4 в начале и в конце процесса, моль; $c_{\text{ТХТ}}$, $c'_{\text{ТХТ}}$ — молярная теплоемкость TiCl_4 при начальной и конечной температурах, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $g_{\text{Р}}$ — масса реактора, кг; $c_{\text{Р}}$, $c'_{\text{Р}}$ — теплоемкость материала корпуса реактора при начальной и конечной температурах, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; $T_{\text{Н}}$, $T_{\text{К}}$ — начальная и конечная температура процесса, К.

Тепловой эффект сольватации катализатора зависит от диэлектрических свойств применяемого растворителя, поэтому для оценки влияния свойств растворителя на тепловой эффект сольватации TiCl_4 , последний определяли в двух разных растворителях — толуоле и хлороформе [10]. На рис. 5 приведен график зависимости тепловых эффектов сольватации TiCl_4 толуолом и хлороформом соответственно от количества добавленного TiCl_4 .

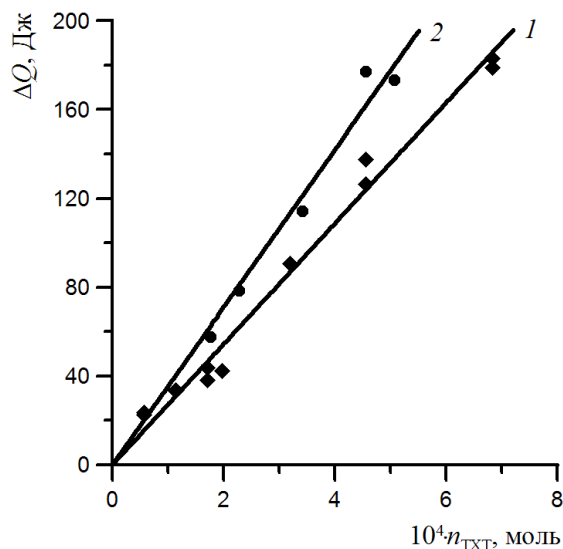


Рис. 5. Зависимость теплового эффекта сольватации TiCl_4 от количества добавленного катализатора для: 1) толуола и 2) хлороформа

Значения тепловых эффектов сольватации TiCl_4 толуолом (271,72 кДж/моль) и хлороформом (355,04 кДж/моль) были найдены графическим методом. Величина $\Delta H_{\text{С}}$ TiCl_4 толуолом близка к найденной ранее [7].

Полученные данные свидетельствуют о большей активности хлороформа в сольватации TiCl_4 . Вероятно, большая диэлектрическая проницаемость хлороформа способствует комплексообразованию и позволяет сольватно разделить ионную пару, являющуюся активной частицей в полимеризации стирола. В подтверждение этого предположения можно привести значения наблюдаемых констант брутто-скорости полимеризации стирола в различных условиях (табл. 2), полученные нами и известные из литературы.

Таблица 2. Сравнение сольватирующей способности различных растворителей

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	C_{TiCl_4} , моль/л	$k_{\text{нр}}$, с ⁻¹	$\Delta H_{\text{С}}$, кДж/моль
Толуол	2,435	0,014	0,0235	271,72
Хлороформ	4,724	—	—	355,04
CH_2Cl_2 [6]	8,93	0,016	0,0692	—

Значение теплового эффекта дезактивации TiCl_4 окисью пропилена было найдено ранее [7] и составляет 67,5 кДж/моль.

При постоянной начальной концентрации мономера из уравнения (*) можно найти $\Delta Q = \Delta H_{\text{С}} n_{\text{ТХТ}} + Q_{\text{СТ}}$, где $Q_{\text{СТ}} = \Delta H_{\text{П}} n_{\text{СТ}}$, Дж.

Аналогично при постоянной начальной концентрации инициатора имеем $\Delta Q = \Delta H_{\text{П}} n_{\text{СТ}} + Q_{\text{ТХТ}}$, где $Q_{\text{ТХТ}} = \Delta H_{\text{С}} n_{\text{ТХТ}}$, Дж.

Экспериментальные кривые приведены на рис. 6 и 7 соответственно.

Таким образом, изучая зависимость суммарного теплового эффекта от концентраций инициатора и мономера, можно рассчитать теплоту сольватации

катализатора и реакции полимеризации. Найденное из рис. 6 значение ΔH_c составляет 285,5 кДж/моль, что несколько превышает значение ΔH_c в чистом растворителе, возможно из-за протекающих реакций пересольватации активного комплекса мономером. Тепловой эффект реакции полимеризации стирола под действием $TiCl_4$ ΔH_p составляет 103,5 кДж/моль.

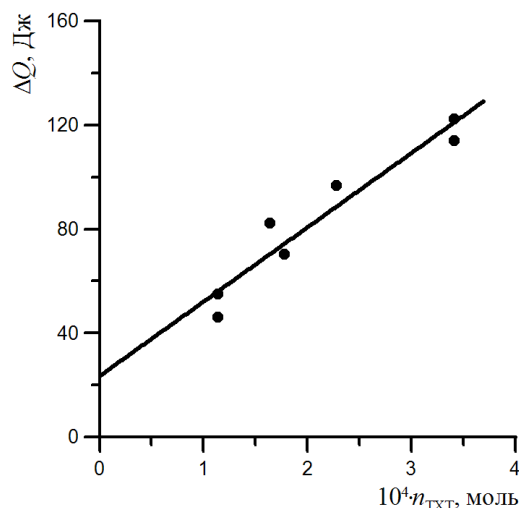


Рис. 6. Зависимость тепловыделения при полимеризации стирола от количества $TiCl_4$

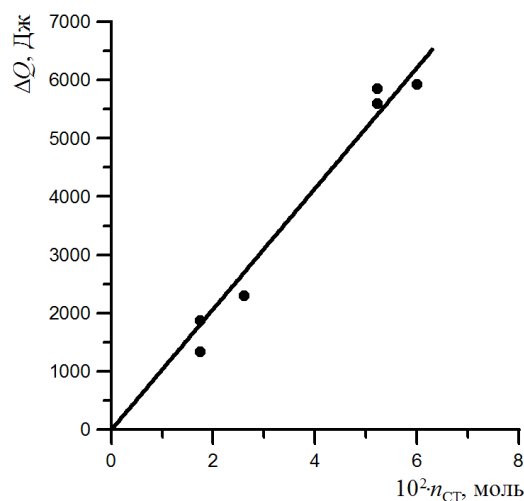


Рис. 7. Зависимость тепловыделения при полимеризации стирола от количества мономера

На рис. 8 представлена температурная зависимость константы скорости полимеризации k_p . Эффективная величина энергии активации реакции полимеризации равна 17,3 кДж/моль.

У полученных образцов полимеров определили молекулярную массу вискозиметрическим методом.

Для определения молекулярной массы использовали уравнение Марка-Хаувинка, выражающее зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \text{ или } M = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/\alpha},$$

где K и α – константы для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре.

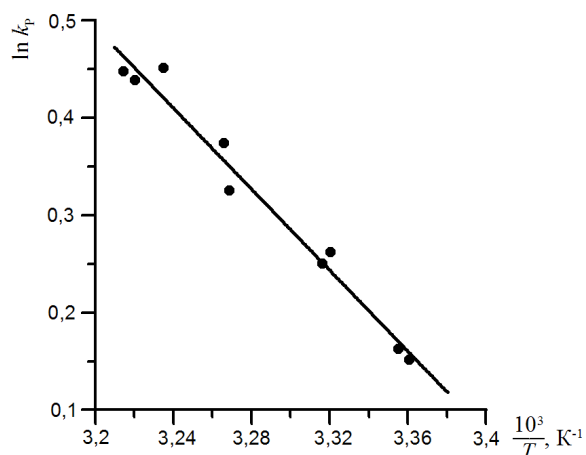


Рис. 8. Аррениусовская зависимость для полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана

Для системы полистирол – толуол при 25 °С $K = 1,7 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,69$ [11]. Результаты расчетов молекулярной массы приведены в табл. 3.

Таблица 3. Условия получения используемых образцов полистирола и их молекулярная масса

Образец	Концентрация, моль/л		M, у. е.
	Стирола	$TiCl_4 \cdot 10^3$	
ПС11	1,189	10,04	39200
ПС10	1,034	10,04	37200
ПС16	1,034	3,48	36900
ПС15	0,345	4,51	28600

Молекулярная масса полученных образцов полимеров немного растет с увеличением начальной концентрации мономера.

Определение молекулярно-массового распределения проводили на установке для турбидиметрического титрования, рис. 9.

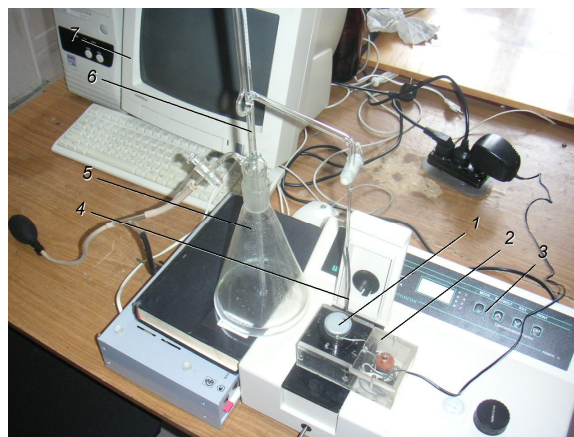


Рис. 9. Установка турбидиметрического титрования: 1) электродвигатель; 2) стойка; 3) спектрофотометр UNICO 1200 с кюветой; 4) трубка резиновая диаметром 2 мм; 5) емкость с осадителем; 6) микробюретка на 10 мл; 7) компьютер

Объемную долю осадителя γ и оптическую плотность раствора полимера D рассчитывали как:

$$\gamma = \frac{V_{\text{ос}}}{V_0 + V_{\text{ос}}}; D = \frac{\lg(100/T)}{1 - \gamma},$$

где $V_{\text{ос}}$ — объем добавленного осадителя, мл; V_0 — объем раствора полимера, добавленного в кювету, мл; T — пропускание, %.

Полученные кривые турбидиметрического титрования нормировали относительно самого низкомолекулярного образца полимера, имеющего самое высокое значение объемной доли осадителя (ПС15 , $\gamma_{\text{норм}}=0,3$). Пересчитанные таким образом кривые турбидиметрического титрования (рис. 10) можно сравнивать по параметру $\gamma_1 = \gamma/\gamma_{\text{норм}}$, причем кривые с $\gamma_1 \rightarrow 0$ и $\gamma_1 \rightarrow 1$ относятся к полимерам с более высокой или более низкой молекулярной массой, соответственно.

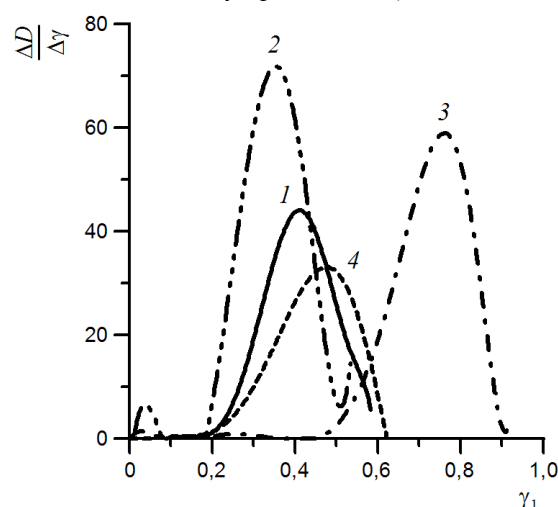


Рис. 10. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования образцов полистирола: 1) ПС10; 2) ПС11; 3) ПС15; 4) ПС16

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. — М.: Химия, 1999. — 312 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б. Переработка жидких продуктов пиролиза. — М.: Химия, 1985. — 216 с.
3. Mukhtar H.Md., Archana G. Styrene polymerization under the influence AlCl_3 in the various solvents // *Macromol. Chem.* — 1976. — V. 177. — № 3. — P. 815–818.
4. Koichi H., Tatsuki K., Heimo Y. Study of the Styrene Cationic polymerization by the use of perdeuterium monomers // *Polim. Bull.* — 1980. — V. 2. — № 1. — P. 15–19.
5. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса. — М.: Мир, 1977. — 642 с.
6. Holdcroft G.E., Plesch P.H. Growth rate constants in Cationic Polymerization of acenaphthylene and styrene in nitrobenzene // *Macromol. Chem.* — 1984. — V. 185. — № 1. — P. 27–35.
7. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сулягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // *Известия Томского политехнического университета.* — 2008. — Т. 313. — № 3. — С. 59–65.

Расположение кривых турбидиметрического титрования на рис. 10 соответствует порядку возрастания молекулярных масс образцов в табл. 3.

Выводы

Исследована полимеризация стирола под действием TiCl_4 в растворе толуола.

Показано, что наибольшее влияние на скорость процесса полимеризации стирола оказывает равновесная стадия формирования активных центров, образование которых происходит за счет прямого присоединения TiCl_4 по винильной связи мономера. Наиболее вероятным механизмом полимеризации является рост цепи на контактных или сольватно разделенных ионных парах, в пользу чего свидетельствует постоянство значений константы скорости роста цепи в зависимости от начальной концентрации TiCl_4 . Рассчитано эффективное значение константы скорости роста цепи на ионных парах, равное $1,6 \pm 0,1$ л/(моль·с).

Тепловыделение в процессе полимеризации стирола определяется вкладом как минимум двух составляющих: теплового эффекта полимеризации и теплоты сольватации TiCl_4 , причем вклад последней может быть достаточно большим. Наблюдается четко выраженная и прогнозируемая тенденция увеличения суммарного тепловыделения с ростом концентрации реагентов — TiCl_4 и стирола.

Найденное значение $\Delta H_{\text{п}} = 103,5$ кДж/моль близко к известному из литературы значению для этого мономера, равному 74,6 кДж/моль [12].

Энергия активации процесса полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана равна 17,3 кДж/моль.

Полученные образцы полистирола обладают узким молекулярно-массовым распределением в диапазоне молекулярных масс $(2...4) \cdot 10^4$ у.е.

8. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. — М.: Химия, 1989. — 384 с.
9. Rooney J.M. Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Triphenylmethyl Hexafluoroantimonate // *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* — 1977. — № 56. — P. 47–56.
10. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Евдокимов А.В., Шипилова Н.С. Тепловые эффекты сольватации в процессе получения нефтеполимерных смол // *Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте—2008: Матер. Междунар. научно-практ. конф. — г. Одесса, 20–30 июня 2008. — Одесса: Черноморье, 2008. — С. 44–45.*
11. Лазарев С.Я., Рейхсфельд В.О., Еркова Л.Н. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. — 2-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1986. — 224 с.
12. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. — 584 с.
13. Энциклопедия полимеров. — М.: Советская энциклопедия, 1972. — Т. 3. — 1224 с.

Поступила 13.02.2009 г.