

УДК 544.473-039.63-386:546.733:547.496.2:547.538

**КОНТРОЛЬОВАНА РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СТИРОЛУ  
ЗА НАЯВНОСТІ ТРЕТИННИХ ПЕРОКСИДІВ ТА  
*N,N*-ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТУ Cu(II)**

**П. Іванченко, А. Грекова, І. Сейфулліна**

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна,  
e-mail: alla785@ukr.net*

Кінетичними дослідженнями доведено, що розклад термостійких несиметричних третинних пероксидів – гідропероксидів кумолу, третбутилу, третбутилпербензоату – в етилбензолі може бути прискорений за наявності каталітичних домішок *N,N*-діетилдитіокарбамату міді(II) в інтервалі 333–363 К. З'ясовано, що використання систем третинні пероксиди–*N,N*-діетилдитіокарбамат міді(II) як джерел вільних радикалів дає змогу форсувати полімеризацію стиролу і проводити її в контрольованому режимі “живих” ланцюгів в інтервалі помірно низьких температур, на відміну від застосування ініціаторів з симетричною будовою – пероксиду бензоїлу та азоізобутиронітрилу.

*Ключові слова:* гідропероксиди, діетилдитіокарбамат міді, полімеризація, стирол.

Одним із перспективних напрямів розвитку синтетичної полімерної хімії є застосування металокомплексів як каталізаторів розкладу традиційних радикальних ініціаторів і регуляторів росту макромолекул [1, 2].

Наше завдання полягало у вивченні ініціовальної активності систем на основі несиметричних пероксидів – гідропероксидів кумілу (ГПК) і третбутилу (ГПТБ), третбутилпербензоату (ТБПБ), та ініціаторів з симетричною будовою – азоізобутиронітрилу (АІБН), пероксиду бензоїлу (ПБ) з *N,N*-діетилдитіокарбаматом міді (II) (CuL<sub>2</sub>), у разі полімеризації стиролу в інтервалі помірно низьких температур (333–363 К).

*N,N*-діетилдитіокарбамат міді (II) (CuL<sub>2</sub>) синтезували за методикою [3]. Одержаний комплекс очищали, осаджуючи етанолом із розчину хлороформу за їхнього об'ємного співвідношення 5:1. На підставі експериментальних даних елементного аналізу (метал, сірка, азот) [4, 5] кількісно визначено вміст основного продукту, який становив 98,5 %. Стирол очищали згідно з методикою [6]. Висушений над хлористим кальцієм мономер піддавали вакуумній перегонці з застосуванням ректифікаційної колонки в атмосфері азоту за 10–15 мм рт. ст. і 313–318 К. Константи стиролу –  $n_D^{20} = 1,5465$ ;  $d_4^{20} = 0,9062$  г/см<sup>3</sup>. ГПК, ГПТБ, ТБПБ очищали згідно з [7]. Концентрація основного продукту становила 93–96 %. АІБН двічі перекристалізували з етанолу. ПБ очищали, дворазово висаджуючи етанолом із насиченого розчину ініціатора в хлороформі. Чистота продуктів становила 95–96 %.

Досліди з вивчення кінетики каталітичного розкладу третинних пероксидів під впливом *N,N*-діетилдитіокарбамату міді (II) вивчали в етилбензолі (модельному розчиннику), в реакторі барботажного типу в інертній атмосфері (аргон) при температурі 333–363 К. Витрату пероксидів контролювали методом йодометрії [8]. Молекулярні маси одержаних полімерів визначали методом віскозиметрії та гель-проникною хроматографією.

У разі визначення констант швидкості розкладу ініціаторів, енергії активації та молекулярних мас полімерів коефіцієнт кореляції  $R^2$ , знайдений методом найменших квадратів, становив не менше 0,98.

Попередніми дослідженнями виявлено, що в температурному діапазоні 333–363 К витрати третинних пероксидів в етилбензолі не відбувається доти, доки в системі немає  $\text{CuL}_2$ . Після введення його в реактор починається розклад ініціатора. Кінетичні криві розкладу третинних гідропероксидів свідчать, що з часом швидкість процесу за наявності  $\text{CuL}_2$  збільшується. Це, очевидно, зумовлене утворенням активнішої форми каталізатора продуктів взаємодії пероксидів і  $\text{CuL}_2$  [9], у яких змінюється ступінь окиснення металу.

З'ясовано, що на першому етапі каталітичний розклад третинних гідропероксидів (ROOH) відповідає рівнянню першого порядку. Значення псевдомолекулярних констант швидкості розкладу ГПК і ГПТБ в етилбензолі, каталізованого  $N,N$ -діетилдитіокарбаматом міді (II) в температурному інтервалі 333–363 К, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні параметри бруто-розкладу ГПК і ГПТБ за наявності  $\text{CuL}_2$  в температурному інтервалі 343–363 К.  $[\text{ROOH}] = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{CuL}_2] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

ROOH	$K_1 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$			$E_{\text{акт.розкл.}}$ кДж/моль
	343 К	353 К	363 К	
ГПК	0,2	1,3	4,2	92
ГПТБ	0,3	0,6	1,3	80

Вивчення температурної залежності дало змогу виявити суттєве зниження енергії активації каталітичного розкладу гідропероксидів порівняно з їхнім термолізом (125–130 кДж/моль) [10].

На прикладі системи ГПК– $\text{CuL}_2$  за температури 353 К вивчено залежність швидкості розкладу від концентрації  $\text{CuL}_2$ , яку варіювали в межах  $(1-10) \cdot 10^{-4}$  моль/л за сталої концентрації ГПК ( $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Порядок реакції за хелатом дорівнює 1. У разі зміни концентрації ГПК в діапазоні  $(2,5-15) \cdot 10^{-2}$  моль/л і сталої концентрації комплексу ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л) визначено, що порядок за ГПК не є сталим: в інтервалі концентрацій  $(2,5-11) \cdot 10^{-2}$  моль/л він дорівнює 1,7, а з подальшим збільшенням вмісту ГПК стає нульовим. Отже, процес каталітичного розкладу ГПК в наведеному вище діапазоні концентрацій описують рівнянням  $V_p = K[\text{ГПК}]^{1,7}[\text{CuL}_2]$ , а оптимальне співвідношення ГПК :  $\text{CuL}_2$  становить  $(100-250) : 1$ .

Загалом, враховуючи каталітичну ефективність  $\text{CuL}_2$  в реакції розкладу ініціаторів, у модельному розчиннику становило практичний інтерес застосувати систему ROOH– $\text{CuL}_2$  безпосередньо за умов полімеризації мономеру.

Кінетику полімеризації вінілових мономерів у масі вивчали методом дилатометрії. Відкладаючи значення конверсії мономеру залежно від часу перебігу полімеризації, одержували кінетичні криві  $S = f(t)$ , за тангенсом кута їхнього нахилу обчислювали стартову швидкість полімеризації за відповідних умов. Сукупність одержаних результатів свідчить, що ініціювальні системи на основі третинних пероксидів (ГПК, ГПТБ і ТБПБ) за наявності  $N,N$ -діетилдитіокарбамату міді (II) форсують процес полімеризації в два–чотири рази швидше порівняно з індивідуальними ініціаторами (табл. 2).

Таблиця 2

Кінетичні параметри полімеризації стиролу, ініційованої ГПТБ, ГПК, ТБПБ і системами ГПТБ–CuL<sub>2</sub>, ГПК–CuL<sub>2</sub>, ТБПБ–CuL<sub>2</sub> в інтервалі 333–363 К.  
[ROOH] = [ТБПБ] = 5·10<sup>-2</sup> моль/л, [CuL<sub>2</sub>] = 5·10<sup>-4</sup> моль/л

T, К	V <sub>пол</sub> · 10 <sup>4</sup> , моль/(л·с)						
	Термопо-лімеризація	ГПТБ	ГПТБ–CuL <sub>2</sub>	ГПК	ГПК–CuL <sub>2</sub>	ТБПБ	ТБПБ–CuL <sub>2</sub>
333	0,01	0,3	1,0	0,4	0,9	–	–
343	0,06	0,6	1,7	0,7	2,1	0,4	1,0
353	0,15	1,0	2,9	1,4	2,9	0,9	2,2
363	0,30	2,8	5,4	3,0	5,8	1,5	4,2
E <sub>акт. пол.</sub>	105	70	56	82	59	82	74
E <sub>акт. ініц.</sub> , кДж/моль	160	82	85	120	61	138	86

На підставі ареніусівської залежності  $\lg[V_n] = f(1/T)$  розраховано енергію активації полімеризації стиролу й ініціювання в разі застосування систем: третинні пероксиди–*N,N*-диетилдитіокарбамат міді (II).

Дані табл. 2 свідчать, що застосування CuL<sub>2</sub> з ініціаторами ГПК, ГПТБ, ТБПБ призводить, зазвичай, до зниження енергії активації полімеризації й ініціювання порівняно з використанням індивідуальних ініціаторів та термополімеризацією.

Методом змішаного ініціювання оцінено внесок в сумарне ініціювання двох ініціаторів, один з яких стандартний (АІБН), інший – досліджуваний (окисно-відновна реакція ROOH з CuL<sub>2</sub>). Визначено, що внесок в ініціювання реакції некаталізованого розкладу третинних гідрпероксидів становить не більше 30 %.

Отже, застосування *N,N*-діетилдитіокарбамату міді (II) як каталізатора розкладу третинних пероксидів дає змогу реалізувати процес полімеризації стиролу з високою швидкістю в м'якшому температурному режимі порівняно з індивідуальними термостійкими ініціаторами.

Із літературних даних відомо [11, 12], що дітіокарбамати металів можуть бути каталізаторами та інгібіторами в різних ланцюгових реакціях.

У ході вивчення концентраційної залежності швидкості полімеризації стиролу за компонентами ініціувальної системи в випадку ГПК–CuL<sub>2</sub> виявлено такі особливості. Залежність швидкості полімеризації від концентрації CuL<sub>2</sub> має екстремальний характер з максимальною швидкістю полімеризації за концентрації CuL<sub>2</sub>, що становить 2·10<sup>-3</sup> моль/л (рис. 1). За низьких концентрацій хелат можна використовувати як каталізатор розкладу несиметричних третинних пероксидів. За концентрацій понад 2·10<sup>-3</sup> моль/л CuL<sub>2</sub> відіграє роль інгібітора, тобто обриває первинні радикали, що утворюються внаслідок взаємодії ініціатора з CuL<sub>2</sub> та макрорадикалами. Порядок реакції за CuL<sub>2</sub>, розрахований в інтервалі концентрацій CuL<sub>2</sub> до (0,1–2)·10<sup>-3</sup> моль/л, виявився 0,4, а за мономером – 1.

Аналогічно вивчено залежність швидкості полімеризації стиролу від концентрації гідрпероксиду кумолу за сталої концентрації [CuL<sub>2</sub>] = 5·10<sup>-4</sup> моль/л. З'ясовано, що порядок за ініціатором також змінюється: у діапазоні концентрацій 0,01–0,1 моль/л дорівнює за ГПК 0,5, а за концентрацій понад 0,1 моль/л стає нульовим.

Отже, вибір співвідношення ініціатор : каталізатор відіграє важливу роль в інтенсифікації полімерного процесу. Порядок реакції за компонентами ініціувальної

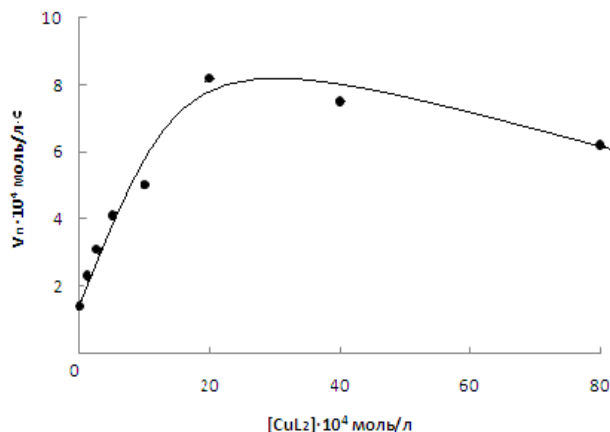


Рис. 1. Залежність швидкості полімеризації стиролу ініційованої системою ГПК–CuL<sub>2</sub> від вмісту CuL<sub>2</sub>. T<sub>пол</sub> = 353 К, [ГПК] = 5 · 10<sup>-2</sup> моль/л.

системи ГПК–CuL<sub>2</sub> в широкому діапазоні концентрацій є величиною змінною. В інтервалі концентрацій CuL<sub>2</sub> = (0,1–2) · 10<sup>-3</sup> моль/л і [ГПК] = (2,5–10) · 10<sup>-2</sup> моль/л загальне рівняння для швидкості полімеризації стиролу (Ст) має такий вигляд:  $V_{\text{пол}} = k [\text{Ст}][\text{ГПК}]^{0,5}[\text{CuL}_2]^{0,4}$ .

Доцільно було вивчити вплив CuL<sub>2</sub> на процес розкладу традиційних третинних ініціаторів як ПБ і АІБН з симетричною будовою за умов полімеризації стиролу.

У табл. 3 наведено експериментальні дані, одержані в ході дослідження полімеризації стиролу, ініційованої ПБ, АІБН та системами ПБ–CuL<sub>2</sub>, АІБН–CuL<sub>2</sub> в інтервалі температур 333–353 К.

Таблиця 3

Кінетичні параметри полімеризації стиролу, ініційованої ПБ, АІБН та системами ПБ–CuL<sub>2</sub>, АІБН–CuL<sub>2</sub>. T = 333–353 К. [АІБН] = [ПБ] = 5 · 10<sup>-2</sup> моль/л, [CuL<sub>2</sub>] = 5 · 10<sup>-4</sup> моль/л

T, К	V <sub>пол</sub> · 10 <sup>4</sup> , моль/л·с				
	термополімеризація	ПБ	ПБ–CuL <sub>2</sub>	АІБН	АІБН–CuL <sub>2</sub>
333	0,01	0,8	0,9	1,2	1,4
343	0,06	2,1	2,4	3,5	4,1
353	0,15	4,9	5,3	8,9	10,0
E <sub>акт. пол.</sub> кДж/моль	105	100	98	98	96
E <sub>акт. ініц.</sub> кДж/моль	160	140	137	142	139

За температури 333 К виникає індукційний період (15 хв), про що зазначено також у літературі [12]. З підвищенням температури тривалість індукційного періоду зменшується: при 343 К вона становить 4–5 хв, а при 353 К полімеризація стиролу відбувається без індукційного періоду. Із даних табл. 3 бачимо, що CuL<sub>2</sub>, на відміну від третинних пероксидів, має незначний вплив на ініціювання полімеризації стиролу ПБ та АІБН, що відбувається без помітного зниження E<sub>акт. пол.</sub> і E<sub>акт. ініц.</sub>

Суттєва різниця в поведінці систем на основі несиметричних пероксидів (ГПК, ГПТБ, ТБПБ) і симетричних ініціаторів (ПБ, АІБН) з  $\text{CuL}_2$  у разі полімеризації стиролу виявляється в значеннях молекулярних мас полімерів залежно від конверсії мономеру.

У випадку застосування ініціувальних систем АІБН- $\text{CuL}_2$ , ПБ- $\text{CuL}_2$ , а також індивідуального ГПК молекулярна маса полімеру є сталою незалежно від конверсії мономеру (рис. 2, криві 1–3), що відповідає теорії класичної радикальної полімеризації [10].

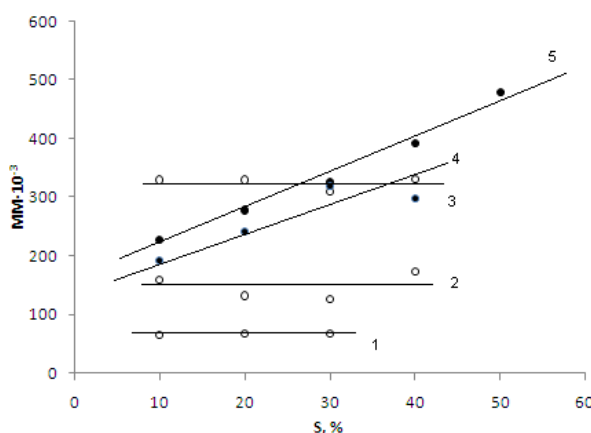


Рис. 2. Залежність молекулярних мас полімерів, від конверсії мономеру в разі полімеризації стиролу, ініційованої: 1 – ПБ- $\text{CuL}_2$ ; 2 – АІБН- $\text{CuL}_2$ ; 3 – ГПК; 4 – ТБПБ- $\text{CuL}_2$ ; 5 – ГПК- $\text{CuL}_2$ ;  $T_{\text{пол}} = 353$  К.  $[\text{CuL}_2] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, концентрація пероксидів та АІБН –  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

На противагу цим фактам, у разі використання ініціувальних систем ТБПБ- $\text{CuL}_2$ , ГПК- $\text{CuL}_2$ , починаючи з малих ступенів конверсії, простежується лінійне зростання молекулярної маси полімеру (рис. 2, криві 4, 5) залежно від конверсії мономеру.

Як бачимо, на відміну від традиційних ініціаторів симетричної будови, системи на основі третинних пероксидів з  $\text{CuL}_2$  дають змогу не тільки форсувати процес полімеризації, а й цілеспрямовано регулювати реакційну здатність макро-радикалів і проводити полімеризацію стиролу в режимі “живих” ланцюгів.

Отже, методом йодометрії з’ясовано, що  $\text{CuL}_2$  є каталізатором розкладу термостійких третинних гідропероксидів (ГПК, ГПТБ) в етилбензолі в інтервалі помірно низьких температур (343–363 К). Вивчення температурної залежності засвідчило зниження енергії активації каталітичного розкладу гідропероксидів порівняно з їхнім термолізом. Знайдено оптимальне мольне співвідношення ініціатор : каталізатор.

Методом дилатометрії досліджено кінетику полімеризації стиролу за наявності ініціаторів різної будови з домішками  $\text{CuL}_2$ . Доведено, що використання несиметричних пероксидів (ГПК, ГПТБ, ТБПБ) сумісно з  $\text{CuL}_2$  дає змогу прискорити процес полімеризації стиролу в два–п’ять разів порівняно з індивідуальними ініціаторами.

Виявлено лінійну залежність між молекулярними масами полімерів і конверсією мономеру в разі застосування ініціувальних систем на основі третинних пероксидів (ГПК ГПТЬ, ТБПБ) та  $\text{CuL}_2$ . Ці системи, на відміну від ПБ– $\text{CuL}_2$  і АІБН– $\text{CuL}_2$ , дають змогу проводити полімеризацію стиролу в контрольованому режимі “живих” ланцюгів в інтервалі помірно низьких температур.

1. Якиманский А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2005. Т. 48. № 7. С. 1241–1301.
2. Королев Г.В., Марченко А.П. Радиальная полимеризация в режиме «живых» цепей // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447–475.
3. Бьрько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений: Изд. 2-е доп. М.: Химия, 1975.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
6. Анисимов Ю.Н., Галибей В.И., Иванченко П.А. и др. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. Киев: Вища школа, 1987.
7. Карножицкий В.В. Органические перекиси / Под ред. А.Н. Несмеянова. М.: Изд-во иностр. л-ры, 1961.
8. Иванченко П.А., Хитрич Н.В., Эпимахов Ю.К., Сейфуллина И.И. Каталитическое влияние трис(*N,N*-диметилдитиокарбаматов) кобальта(III) на радикалообразование гидропероксида кумола в модельных системах и при полимеризации стирола // Вестн. Одесс. ун-та. 2005. Т. 10. № 1. С. 5–12.
9. Виноградова В.Г. Катализ распада гидроперекисей серосодержащими хелатами // Изв. АН СССР. 1978. № 4. С. 768–773.
10. Иванчев С.С. Радиальная полимеризация. /Л.: Химия, 1985.
11. Насири Ф.М. Эфиры дитиоугольной и фенилтиоуксусной кислот как ингибиторы окисления // Азерб. хим. журн. 2006. № 2. С. 176–182.
12. Виноградова В.Г., Зверев А.Н. Ингибирование полимеризации стирола хелатами тяжелых металлов // Журн. общей химии. 1993. Т. 63. Вып. 5. С. 1041–1048.

**CONTROLLE RADICAL POLYMERIZATION OF STIRENE  
IN THE PRESENCE OF TERTIARY HYDROPEROXIDES AND  
*N,N*-DIETHYLDITHIOCARBAMATES OF Cu(II)**

**P. Ivanchenko, A. Grekova, I. Seifullina**

*I.I. Mechnikov Odessa National University,  
Dvoryanskaya Str., 2, 65082 Odessa, Ukraine,  
e-mail: alla785@ukr.net*

It has been stated by kinetics studies that a decomposition of thermostable unsymmetric tert-peroxides (cumene, tert-butyl, tert-butylperbenzoate hydroperoxides) in ethyl benzene to be accelerated at a presence of copper (II) *N,N*-diethyldithiocarbamate catalytic addition at 333–363 K. It has been shown the use of tert-peroxides–copper (II) diethyldithiocarbamate systems as a source of free radicals to permit to reinforce styrene polymerization and to carry it at controlled regime of “live” chains at moderately low temperatures comparatively to the use of initiators with symmetric structure (benzoyl peroxide and azoisobutyronitrilen).

*Key words:* peroxides, copper (II) *N,N*-diethyldithiocarbamate, polymerization, styrene.

**КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА  
В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ И  
*N,N*-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА Cu(II)**

**П. Иванченко, А. Грекова, И. Сейфуллина**

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, 65082 Одесса, Украина,  
e-mail: alla785@ukr.net*

Кинетическими исследованиями установлено, что разложение термостойких несимметричных третичных пероксидов – гидропероксидов кумола и третичного бутила, третбутилпербензоата в этилбензоле может быть ускорено присутствием каталитических добавок *N,N*-диэтилдителиокарбамата меди (II) в области 333–363 К. Показано, что применение систем третичные пероксиды–*N,N*-диэтилдителиокарбамат меди (II), как источника свободных радикалов, форсирует полимеризацию стирола и позволяет проводить ее в контролируемом режиме “живых” цепей в области умеренно низких температур в отличие от применения инициаторов с симметричным строением – пероксида бензоила и азоизобутиронитрила.

*Ключевые слова:* гидропероксиды, диэтилдителиокарбамат меди, полимеризация, стирол.

Стаття надійшла до редколегії 31.05.2011

Прийнята до друку 21.12.2011