

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

А. В. Грекова, П. А. Иванченко, И. Й. Сейфуллина, Г. Н. Хитрич

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

НОВЫЕ ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ТРЕТИЧНЫЕ ГИДРОПЕРОКСИДЫ — КОМПЛЕКС ХЛОРИДА МЕДИ(II) С ПИПЕРИДИН-1-ИЛ ПИПЕРИДИН-1-КАРБОДИТИОАТОМ

Изучена кинетика полимеризации стирола в массе, инициированная третичными гидропероксидами бутила и кумила, комплексом хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом и системами на их основе в температурном диапазоне 293—363 К. Определены кинетические параметры полимеризационного процесса. Установлено, что применение двухкомпонентных систем третичные гидропероксиды — комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом для полимеризации стирола сопровождается существенным снижением энергии активации инициирования.

Ключевые слова: комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом, гидропероксиды кумола и третичного бутила, стирол.

В настоящее время комплексные соединения переходных металлов, растворимые в органических средах, нашли применение в качестве катализаторов химических реакций в гомогенных условиях. Повышенный интерес к этой быстроразвивающейся и перспективной области химии обусловлен тем, что гомогенные каталитические процессы в их присутствии протекают в гораздо более мягких условиях, чем гетерогенные, а в ряде случаев селективно и избирательно. Ранее [1] нами было показано, что координационные соединения, в частности, замещенные N,N-диэтилдитиокарбаматы и β -дикетонаты 3d-металлов являются катализаторами разложения третичных гидропероксидов с образованием свободных радикалов в полимеризующихся системах в области умеренно низких температур. Анализ полученных при этом экспериментальных данных показал, что полимеризацию виниловых мономеров в присутствии третичных гидропероксидов с участием комплексов 3d-металлов при мольном соотношении 100:1 можно реализовать в контролируемом режиме [2].

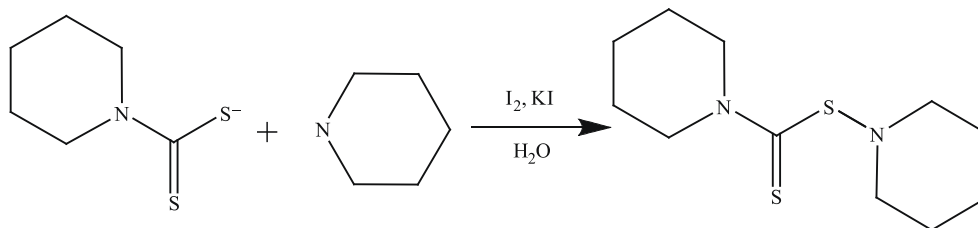
Задача настоящей работы состояла в изучении кинетики полимеризации стирола в массе, инициированной системами на основе третичных гидропероксидов и комплекса хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом в температурном диапазоне 293—363 К.

Объекты и методы исследования

В работе использовали CuCl_2 , полученный обезвоживанием $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по методике [3], KI квалификации «ч. д. а.», а также I_2 , пиперидин, сероуглерод, гидроксид натрия квалификации «ч.». Пиперидин и сероуглерод

очищали перегонкой, ацетон и диэтиловый эфир — стандартно [4]. Пиперидин-1-карбодитиоат натрия получали взаимодействием эквимольных количеств пиперидина, CS_2 и NaOH в охлажденном до $-5 \div 0$ °С водном растворе [5].

Синтез и идентификацию пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоата (L) осуществляли реакцией окислительной конденсации пиперидин-1-карбодитиоата натрия и пиперидина по методикам [6, 7] согласно схеме:



Комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом (I) синтезировали при комнатной температуре взаимодействием насыщенных растворов безводного CuCl_2 в ацетоне и L в диэтиловом эфире. Образующийся осадок коричневого цвета промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе.

Элементный анализ осадка на содержание углерода, азота и водорода выполняли на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе. Содержание хлора и серы определяли по Шенигеру [8], меди(II) — комплексометрически [9]. Выход — 7 %. Найдено, %: C, 27,85; H, 4,11; Cl, 21,93; Cu, 24,93; N, 4,93; S, 12,64. Результатам проведенного анализа соответствует брутто-формула $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_2\text{S}_2$ ($M = 476,86$ г/моль). Соединение I хорошо растворимо в ацетонитриле, ДМФА, ДМСО, метаноле, стироле, хлороформе, ацетоне, хуже — в изопропанол.

Масс-спектр I регистрировали на приборе МИ 1201 в режиме бомбардировки ускоренными атомами при использовании раствора соединения в глицериновой матрице. Магнитную восприимчивость I измеряли методом Гуи. Калибровку проводили по $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Диамагнитные поправки введены по инкрементам, взятым из [10]. Термическую устойчивость I изучали в платиновом тигле на дериватографе Q-1500 D системы Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале 20—1000 °С (скорость нагревания — 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ — 1/5 максимальной, эталон — Al_2O_3).

Этилбензол и бензол очищали согласно [4]. В качестве мономера применяли стирол. Очистку технического стирола проводили согласно методике [11]. Высушенный над хлористым кальцием стирол подвергали вакуумной перегонке с применением ректификационной колонки в атмосфере азота при 10—15 мм рт. ст. и температуре 313—318 К. Как инициаторы использовали третичные гидропероксиды кумола /ГПК/ и третичного бутила /ГПТБ/, которые очищали согласно [12]. Константы стирола ($n_D^{20} = 1,5465$; $d_4^{20} = 0,9062$ г/см³), гидропероксида кумола ($n_D^{20} = 1,5463$, $d_4^{20} = 0,9061$ г/см³) и гидропероксида третичного бутила ($n_D^{20} = 1,4013$) соответствовали литературным данным [13].

Кинетические опыты по каталитическому разложению гидропероксида кумола проводили в модельном растворителе (этилбензоле) в реакторе барботажного типа при температуре 353 К. Расход гидропероксида контролировали методом йодометрии, как описано в [14].

Кинетику полимеризации стирола в массе, инициированной ГПК и ГПТБ в присутствии комплекса I, изучали методом дилатометрии. Конверсию превращения мономера в полимер рассчитывали по формуле:

$$S = \Delta V \cdot 100/g(1/d_m - 1/d_n),$$

где S — конверсия мономера, %; ΔV — изменение объема в полимеризационной среде, см³; g — масса мономера, г; d_m , d_n — плотность мономера и полимера соответственно при данной температуре полимеризации, г/см³.

По значениям конверсии во времени строили кинетические кривые $S = f(t)$ и по тангенсу угла их наклона рассчитывали стартовую скорость полимеризации при соответствующих условиях.

Молекулярные массы полимеров определяли с помощью экспресс-метода — вискозиметрии. Вязкость бензолных растворов полимеров измеряли вискозиметром Оствальда с внутренним разбавлением. Молекулярные массы полимеров рассчитывали по уравнению Марка—Хаувинка—Штаудингера: $[\eta] = k \cdot M^\alpha$, где η — характеристическая вязкость, k и α — константы, равные $1,23 \cdot 10^{-4}$ и $0,66$ соответственно для системы полистирол—бензол при $T = 398$ К.

Результаты и их обсуждение

По данным элементного анализа I было найдено мольное соотношение составляющих атомов Cu:N:Cl:S = 1:1:1,5:1. Это позволило предположить, что I является димером. Наблюдаемые в масс-спектре I пики осколочных ионов, образовавшихся в результате разрыва хлоридных мостиковых связей, свидетельствует в пользу этого предположения. Димерное строение I подтверждается также данными магнетохимии: величина эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф.}}$) составляет $1,14 \mu_B$, что значительно ниже, чем «чистоспиновое» значение ($1,73 \mu_B$) для ионов меди (II).

Поскольку изучение эффективности новой иницирующей системы на основе третичных гидропероксидов и синтезированного комплекса для полимеризации виниловых мономеров проводилось в области умеренно низких температур (323—363 К), при которых ГПК и ГПТБ заметно не разлагаются, то представлялось актуальным изучение термической устойчивости I.

Термогравиметрическое исследование I (табл. 1) показало, что его термоллиз протекает в несколько стадий и имеет сложный механизм (конечный продукт — CuO).

По полученным данным можно сделать вывод об устойчивости синтезированного комплекса в рассматриваемом температурном интервале проведения процесса полимеризации.

Изучению кинетики полимеризации стирола, инициируемой третичными гидропероксидами, в присутствии комплекса I предшествовали опыты, целью которых было выяснить, оказывает ли последний на примере ГПК влияние на процесс разложения инициатора. Установлено, что в модельной системе (этилбензоле) в присутствии незначительных количеств I ($3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л) происходит разложение ГПК в области температур, при которых он практически устойчив. На рисунке представлена кинетическая кривая брутто-расходования ГПК в присутствии I при температуре 353 К. Она состоит из двух участков: на первом — глубина разложения ГПК составляет 25 % от исходной концентрации инициатора ~ 90 мин, а на втором — 20 % за ~ 120 минут. Число каталитических циклов, соот-

Результаты термического анализа I

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	$t_{\text{макс.}}$ по ДТА, °С	Суммарная потеря массы по ТГ, %
I	80—230	210 (↑)	18
	280—430	410 (↓)	48
	460—650	470 (↓), 620 (↑)	56
	700—890	780 (↓), 880 (↓)	80

ветствующих этим участкам (рис. 1, кривая 1), равно: на первом участке — 36, на втором — 15. По наклонам кривой расходования ГПК на этих участках в координатах $\lg[\text{ГПК}] - \tau$ (рис. 1, кривая 2) рассчитаны величины псевдомономолекулярных констант скоростей отдельных стадий распада ГПК: I уч. — $k_1 = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, II уч. — $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Полученные данные свидетельствуют о снижении каталитической активности комплекса I в ходе разложения ГПК, по-видимому, вследствие химической реакции между ними. Введение (рис. 1, ↓) дополнительного количества I сопровождается ускорением процесса разложения инициатора.

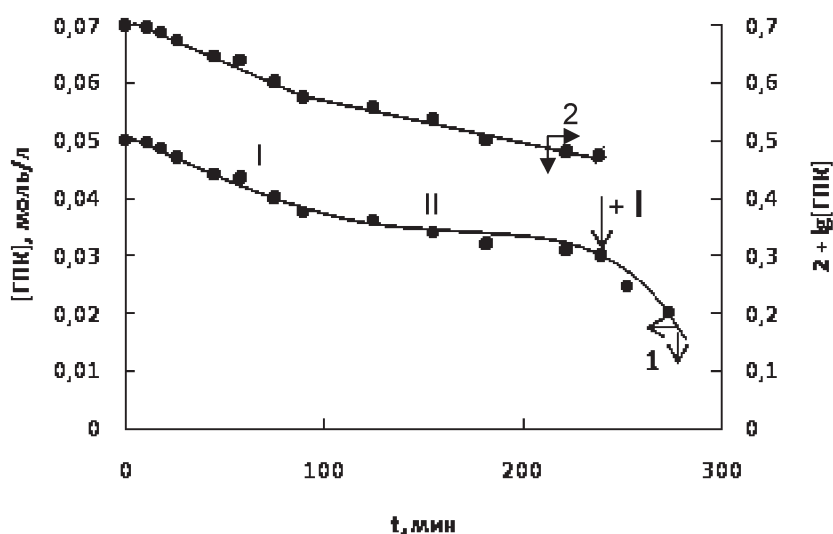


Рис 1. Кинетическая кривая разложения ГПК (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2), катализированного I; $T = 353 \text{ K}$, $[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{I}] = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. I уч. — $k_1 = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $\nu_1 = 120$; II уч. — $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $\nu_2 = 40$

Следующие опыты были связаны с использованием третичных гидропероксидов в присутствии комплекса I непосредственно в условиях полимеризуемого стирола.

Методом дилатометрии изучена кинетика полимеризации стирола в массе в присутствии систем ГПК — I и ГПТБ — I в температурном

диапазоне 323—363 К. Опыты проводились при одинаковых условиях: концентрация третичных гидропероксидов составляла $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, I — $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для сравнительной оценки иницирующей активности в аналогичных условиях изучена кинетика полимеризации стирола в присутствии индивидуальных компонентов ГПК, ГПТБ, I и систем: третичные гидропероксиды — комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом. Опыты проводили до 10 % конверсии превращения мономера в полимер.

В качестве примера на рис. 2 представлены кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной ГПК, I и системой ГПК — I при $T = 353$ К. Из рис. 2 следует, что I является эффективным катализатором разложения ГПК и реализует процесс полимеризации со скоростью в 6 раз выше, чем при применении индивидуального ГПК. Обнаружено также, что I с предельной растворимостью $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л является еще и инициатором полимеризации стирола, обеспечивая протекание процесса примерно с такой же скоростью, как и в присутствии ГПК ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Общеизвестно, что инициирование является наиболее энергоемкой, а следовательно, лимитирующей стадией сложного полимеризационного процесса. Представляло практический интерес изучить иницирующую активность систем третичные гидропероксиды — комплекс I и их отдельных компонентов, включая лиганд L, при полимеризации стирола в зависимости от температуры. Наряду с величиной скорости процесса, рассчитанной из кинетических кривых $S = f(t)$, были измерены молекулярные массы полимеров, выделенных при одинаковой конверсии ($S = 10$ %).

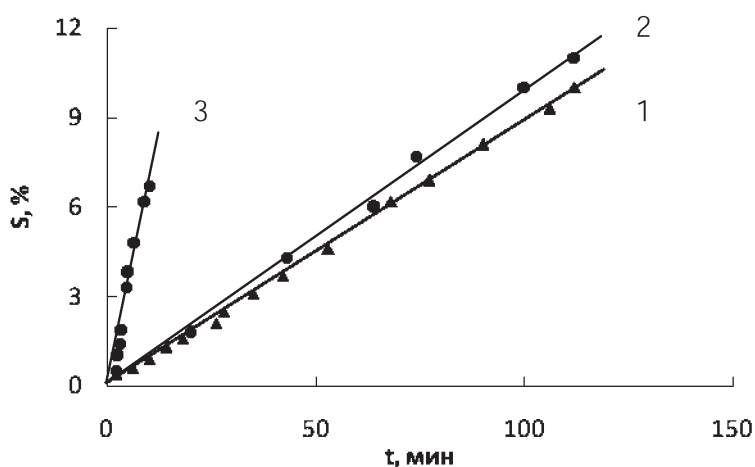


Рис 2. Кинетические кривые полимеризации $S = f(t)$, инициированной: 1 — I, $V_{\text{пол}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с; 2 — ГПК, $V_{\text{пол}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с; 3 — ГПК — I, $V_{\text{пол}} = 8,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. $T = 353$ К, $[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[I] = 3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Совокупность полученных экспериментальных данных сведена в табл. 2.

Для сравнительной оценки в табл. 2 включены данные по скорости термopolyмеризации.

Анализ результатов позволяет сделать определенные выводы, исходя из температурной зависимости скорости полимеризации стирола, инициируемой ГПК — I, ГПТБ — I и отдельными компонентами этих систем.

Результаты изучения иницирующей активности систем ГПК — I, ГПТБ — I и их компонентов в процессе полимеризации стирола в зависимости от температуры [ГПК] = $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [ГПТБ] = $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [I] = $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [L] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

t, К	Термополи- меризация	I			ГПК — L		ГПК — I		ГПТБ — I	
		$V_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л·с	M 10^{-3}	$V_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л·с	M 10^{-3}	$V_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л·с
293	—	не реал-ся	—	—	—	0,2	—	—	—	—
303	—	не реал-ся	—	—	—	0,6	40	—	0,1	—
313	—	не реал-ся	—	—	—	1,2	70	—	0,6	—
323	—	не реал-ся	—	—	—	3,2	110	—	1,6	—
333	0,01	—	—	0,35	0,38	4,7	120	0,3	2,1	—
343	0,06	0,6	840	0,7	—	6,6	145	0,7	3,5	—
353	0,15	1,2	795	1,4	1,6	8,7	—	1,4	6,8	—
363	0,30	2,3	630	3,0	3,4	14,0	175	3,0	9,5	—
$E_{\text{акт. пол.}}$ кДж/моль	105	61		85		45		70	65	
$E_{\text{акт. иниц.}}$ кДж/моль	162	73		110		55		85	80	

Прежде всего, весьма неожиданным фактом оказалась способность систем ГПК — I и ГПТБ — I инициировать полимеризацию стирола в области температур 293—363 К, при которых индивидуальные инициаторы практически не подвергаются разложению. В области 333—363 К эти системы обеспечивают протекание полимеризации стирола со скоростью, значительно превышающей скорость как термо-, так и полимеризации стирола, инициируемой ГПК и ГПТБ.

Данные опытов в присутствии I (табл. 2) свидетельствуют о том, что он способен инициировать полимеризацию стирола, начиная с температуры 343 К. Его иницирующая активность при концентрации $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л примерно такая же, как и у ГПК и ГПТБ при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Влияние лиганда на разложение ГПК весьма незначительно, и в пределах ошибки опыта им можно пренебречь.

Значения молекулярных масс полимеров, выделенных при одинаковой конверсии 10 %, для системы ГПК — I увеличиваются с повышением температуры. Этот необычный и интересный факт находится в противоречии с выводами теории радикальной полимеризации [15]. Для нескольких образцов полимеров по данным анализа гель-проникающей хроматографии (хроматограф GPCV 2000 фирмы «Waters») были рассчитаны значения полидисперсности (M_w/M_n). Показано, что в зависимости от температуры при прочих равных условиях полимеризации образуются продукты с различной

полидисперсностью: при $T = 323 \text{ К}$ $M_w/M_n = 1,5$, при $T = 343 \text{ К}$ $M_w/M_n = 2,8$, при $T = 363 \text{ К}$ $M_w/M_n = 3,4$.

Небольшие значения $E_{\text{акт. иниц.}}$ для систем ГПК — I, ГПТБ — I, рассчитанные исходя из температурной зависимости скорости полимеризации, по сравнению с $E_{\text{акт. иниц}}$ при термо- и полимеризации стирола в присутствии ГПК и ГПТБ свидетельствуют о возможности осуществления полимеризации стирола по энергосберегающей технологии в области низких температур.

Выводы

1. Впервые реакцией безводного хлорида меди(II) и пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоата в ацетоно-эфирной среде получен комплекс I с брутто-формулой $C_{11}H_{19}C_{13}Cu_2N_2S_2$. Методами масс-спектрометрии, магнетохимии и термогравиметрии получена физико-химическая характеристика I.

2. Изучена кинетика разложения гидропероксида кумола в этилбензоле (как модельном растворителе) в присутствии комплекса I при 353 К. Установлено, что I является катализатором разложения ГПК, рассчитаны константы и число каталитических циклов на различных стадиях процесса.

3. Доказано, что системы ГПК — I, ГПТБ — I способны, по сравнению с термоустойчивыми третичными гидропероксидами, стимулировать полимеризацию стирола в температурном диапазоне 293—323 К. С повышением температуры их иницирующая активность растет.

4. Исходя из аррениусовской зависимости $\lg[V_p] = f(1/T)$, рассчитана энергия активации иницирования в температурном диапазоне 293—363 К. Показано, что ее значение уменьшается в ряду: термополимеризация — 160 кДж/моль, ГПК — 110 кДж/моль, ГПТБ — 85 кДж/моль, ГПК — I — 55 кДж/моль, ГПТБ — I — 80 кДж/моль.

5. Методом гель-проникающей хроматографии и вискозиметрии измерены молекулярные массы полимеров, образующихся при иницировании полимеризации стирола системой ГПК — I, в зависимости от температуры. Обнаружено увеличение молекулярных масс полимеров с повышением температуры, что находится в противоречии с теорией радикальной полимеризации.

6. Изучена иницирующая активность I в процессе полимеризации стирола в температурном интервале 293—363 К. Показано, что I способен стимулировать полимеризацию стирола начиная с 343 К. Для полимеризации стирола в присутствии комплекса в диапазоне 343—363 К энергия активации иницирования составляет 73 кДж/моль.

7. Применение I, как инициатора, позволяет получить полимеры с более высокими молекулярными массами, нежели при использовании систем ГПК — I, ГПТБ — I.

Литература

1. Грекова А. В., Иванченко П. А., Сейфуллина И. Й., Эпимахов Ю. К. Иницирующая активность систем третичные гидропероксиды — N,N-диэтилдитиокарбаматы 3d-металлов в реакциях полимеризации виниловых мономеров // Тез. докл. IV Международной конференции «Современные проблемы физической химии». — Донецк, 2009. — С. 87.

2. Грекова А. В., Иванченко П. А., Сейфуллина И. Й., Хитрич Н. В. Влияние N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов на иницирование полимеризации сти-

- рола третичными гидропероксидами // Тез. докл. XII Укр. конф. по химии высокомолекулярных соединений «ВМС-2010». — К., 2010. — С. 13.
3. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. Т. 5: Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — 360 с.
 4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. литер., 1958. — 519 с.
 5. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
 6. Smith G. E. P., Alliger G., Carr E. L., Young K. C. Thiocarbamylsulfenamides // J. Org. Chem. — 1949. — V. 14, No. 6. — P. 935—945.
 7. Хитрич Г. Н., Сейфуллина И. И., Хитрич Н. В. Синтез, строение и свойства N-замещенных тиокарбамоил-N'-пентаметилсульфенамидов // Вісник Одеського національного університету. — 2007. — Т. 12, № 1. Хімія. — С. 78—84.
 8. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е доп. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
 9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
 10. Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. — М.: Наука, 1980. — 302 с.
 11. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. и др. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. — К.: Вища школа, 1987. — 160 с.
 12. Вацулик П. Химия мономеров. — М.: ИЛ, 1960. — Т. 1. — С. 435.
 13. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. — М.: Химия, 1972. — 444 с.
 14. 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 при полимеризации стирола // Вестник Одесского национального университета. — 2005. — Т. 10, № 1. — С. 5-12.
 15. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. — М.: Наука, 1966. — 300 с.

А. В. Грекова, П. О. Іванченко, І. Й. Сейфулліна, Г. М. Хитрич
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

НОВІ ІНІЦІЮЮЧІ СИСТЕМИ ДЛЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ ТРЕТИННІ ГІДРОПЕРОКСИДИ — КОМПЛЕКС ХЛОРИДУ МІДІ(II) З ПІПЕРИДИН-1-ІЛ ПІПЕРИДИН-1-КАРБОДІТІОАТОМ

Резюме

Вивчена кінетика полімеризації стиролу в масі, ініційована третинними гідропероксидами бутилу та кумілу, комплексом хлориду міді(II) з піперидин-1-іл піперидин-1-карбодітіоатом та системами на їх основі в температурному діапазоні 293—363 К. Визначені кінетичні параметри полімеризаційного процесу. Встановлено, що застосування двокомпонентних систем третинні гідропероксиди — комплекс хлориду міді(II) з піперидин-1-іл піперидин-1-карбодітіоатом для полімеризації стиролу супроводжується суттєвим зниженням енергії активації ініціювання.

Ключові слова: комплекс хлориду міді(II) з піперидин-1-іл піперидин-1-карбодітіоатом, гідропероксиди кумолу та третинного бутилу, стирол.

A. V. Grekova, P. A. Ivanchenko, I. I. Seifullina, G. N. Khitrich
I. I. Mechnikov Odessa National University,
Chemical Faculty, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**NEW INITIATOR SYSTEMS FOR POLYMERIZATION
OF VINYL MONOMERS TERTIARY HYDROPEROXIDES —
COMPLEX OF COPPER(II) CHLORIDE
WITH PIPERIDIN-1-YL PIPERIDINE-1-CARBODITHIOATE**

Summary

Kinetics of polymerization of styrene in-bulk initiated by tertiary hydroperoxides of butyl and cumene, by the complex of copper(II) chloride with piperidin-1-yl piperidine-1-carbodithioate and systems on their basis in a temperature range 293—363 K is studied. The kinetic parameters of polymerization process are determined. It is set that application of the double-base systems tertiary hydroperoxides — complex of copper(II) chloride with piperidin-1-yl piperidine-1-carbodithioate for polymerization of styrene is accompanied by the substantial decline of energy of activation of initiating.

Key words: complex of copper(II) chloride with piperidin-1-yl piperidine-1-carbodithioate, hydroperoxides of cumene and tertiary butyl, styrene.