

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

**П. А. Иванченко, А. В. Грекова, И. И. Сейфуллина, Н. В. Хитрич,
Ю. К. Эпимахов**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА И ТРЕТ-БУТИЛПЕРБЕНЗОАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИС (N,N-ДИЭТИЛ- ДИТИОКАРБАМАТО)КОБАЛЬТА (III) ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Изучена кинетика каталитического разложения гидропероксида кумола (ГПК) и трет-бутилпербензоата (ТБПБ) в присутствии трис(N, N-диэтилдитиокарбамато)кобальта(III) (CoL_3) в этилбензоле и хлорбензоле в температурном диапазоне 353–363 К. Рассчитаны константы скоростей каталитического разложения пероксидов на различных стадиях процесса. Определены кинетические параметры полимеризации стирола, инициируемой системами ГПК- CoL_3 и ТБПБ- CoL_3 в интервале температур 353–363 К: скорости полимеризации и инициирования, а также энергии активации этих процессов. Установлено, что ГПК и ТБПБ при совместном применении с CoL_3 могут быть использованы как генераторы свободных радикалов для форсирования полимеризации виниловых мономеров в области умеренно низких температур.

Ключевые слова: трис(N,N-диэтилдитиокарбамато)кобальт(III), стирол, гидропероксид кумола, трет-бутилпербензоат, полимеризация.

Ранее нами в работах [1, 2] были получены обнадеживающие результаты по использованию координационных соединений металлов переменной валентности, в частности трис(N,N-диметилдитиокарбамато)кобальта(III), в качестве катализаторов радикалообразования органических пероксидов при полимеризации стирола. Установлено, что при их применении процесс полимеризации стирола протекает с высокими скоростями в мягком температурном режиме.

Данная работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению инициирующей активности систем на основе гидропероксида кумола (ГПК) и трет-бутилпербензоата (ТБПБ) в присутствии трис(N,N-диэтилдитиокарбамато)кобальта(III) (CoL_3) при полимеризации стирола.

ГПК и ТБПБ — органические пероксиды с относительно высокой термической устойчивостью; используются в качестве инициаторов многочисленных радикальных процессов (окисление, полимеризация, деструкция) в области повышенных температур 423–473 К [3–5].

Выбор этих инициаторов обусловлен сугубо практическим интересом — проверить возможность использования CoL_3 в качестве катализатора их разложения в более мягких условиях (в области умеренно-низких температур 353–363 К).

Для оценки иницирующей активности выбранных объектов на первом этапе работы была поставлена задача: изучить кинетику термического разложения ГПК и ТБПБ в модельных растворителях (этилбензол, хлорбензол) в температурном диапазоне 353–363 К, а на втором этапе — исследовать кинетику полимеризации стирола в присутствии ГПК либо ТБПБ и CoL_3 .

Экспериментальная часть

Этилбензол и хлорбензол очищали согласно методикам, описанным в [6]. Очистку технического стирола от ингибитора проводили согласно [7]. Чистоту мономера определяли по показателям преломления и плотности ($n_D^{20} = 1,530$ и $d_4^{20} = 1,066$ г/см³), которые соответствуют литературным данным [8], а также по кинетическим параметрам.

Трет-бутилпербензоат очищали путем вакуумной перегонки при следующих условиях: $T_{\text{кип.}} = 348\text{--}350$ К, давление 2 мм рт. ст. Перегнанный трет-бутилпербензоат имел следующие константы: $n_D^{20} = 1,5007$, $d_4^{20} = 1,0632$ г/см³. Содержание основного продукта было определено согласно [9] и составило 96,5%.

Очистка технического гидропероксида кумола была осуществлена в соответствии с [10] и измерены показатель преломления и плотность: $n_D^{20} = 1,5241$ и $d_4^{20} = 1,0623$ г/см³. Чистота используемой фракции гидропероксида кумола, определенная иодометрическим методом, составила 98,6%.

Трис(N,N-диэтилдитиокарбамато)кобальт(III) получали взаимодействием диэтилдитиокарбамата натрия с хлоридом кобальта(II) в водном растворе с последующей перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол и идентифицировали согласно [11].

Изучение кинетики полимеризации стирола, инициированной индивидуальными инициаторами — ГПК и ТБПБ, а также совместно с CoL_3 проводили dilatометрическим методом при температурах 353 и 363 К до значений конверсии стирола 15–45%.

Глубину полимеризации мономера рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{\Delta V}{g\left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n}\right)} \cdot 100,$$

где S — глубина полимеризации, %; g — масса мономера в dilatометре, г; d_m , d_n — плотность мономера и полимера при температуре полимеризации; ΔV — контракция полимеризационной системы за определенный промежуток времени.

Скорость полимеризации находили по тангенсу угла наклона кинетической кривой $S = f(\tau)$, т. е. $\Delta S / \Delta \tau$ (%/мин), а затем выражали ее в моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$ по формуле:

$$W_{\text{пол.}} = \frac{\frac{\Delta S}{\Delta \tau} [M]}{100 \cdot 60},$$

где $[M]$ — концентрация мономера, моль/л.

Скорость иницирования рассчитывали по формуле:

$$W_{\text{ин.}} = \frac{W_{\text{пол.}}^2}{(K_p / K_0^{1/2})^2 [M]^2},$$

где K_p — константа скорости роста цепи, моль $\text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; K_0 — константа скорости обрыва цепи, моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Значение $K_p / K_0^{1/2}$ при температуре опыта заимствовали из [7].

Результаты и их обсуждение

Предварительным опытом было установлено, что заметное разложение ГПК в исследуемом нами температурном диапазоне 353–363 К начинается лишь при введении в реакционную систему CoL_3 .

Кинетическая кривая расходования ГПК в этилбензоле (рис. 1, кривая 1), имеет два участка: на первом участке глубина разложения составляет 41% (в течение ~120 мин), на втором — более 90% (в течение ~80 мин) от исходной концентрации.

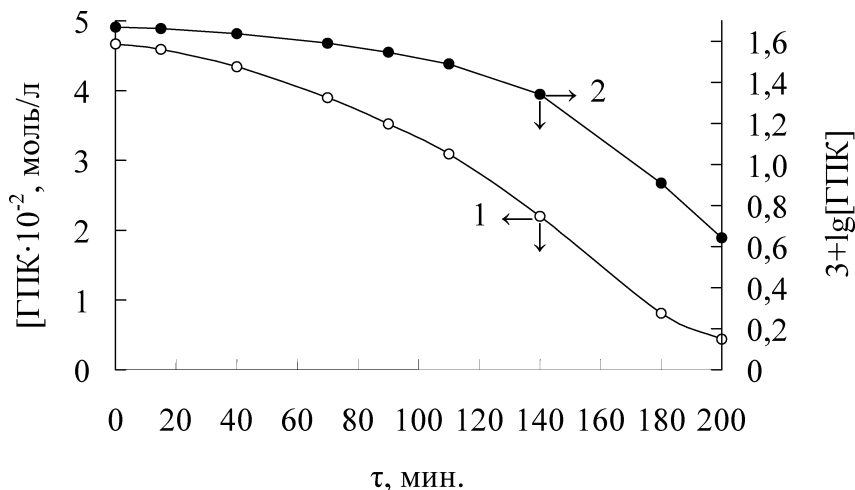


Рис. 1. Кинетическая кривая (1) расходования ГПК в этилбензоле при $T = 353 \text{ К}$, $[\text{CoL}_3] = 5,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{ГПК}] = 5,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

Во время опыта происходит изменение окраски раствора от зеленой к розовой, что свидетельствует об изменении электровалентного состояния кобальта от III к II.

По наклонам полулогарифмической анаморфозы (рис. 1, кривая 2) на этих участках были рассчитаны значения псевдомономолекулярных констант скоростей разложения гидропероксида кумола: $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $K_2 = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Число каталитических циклов ($\Delta[\text{ГПК}]/[\text{CoL}_3]$) составило 38 и 82 соответственно. Полученные результаты согласуются с литературными данными [3] о более высокой каталитической активности кобальта(II) по сравнению с кобальтом(III) в реакциях окисления углеводов с образованием гидропероксидов.

Обнаруженный экспериментальный факт расходования гидропероксида кумола с различной скоростью в развивающемся процессе его разложения свидетельствует о постепенном накоплении активной формы катализатора. Если бы разложение гидропероксида кумола под влиянием CoL_3 осуществлялось по механизму с внешнейсферной передачей электронов, то процесс расходования инициатора начинался бы сразу с высокой скоростью. Следовательно, можно предположить, что взаимодействие CoL_3 с ГПК протекает подобно наблюдаемому нами в реакциях с другими окислителями [12] с образованием активной формы катализатора, которая представляет собой анионный комплекс кобальта(II) с органическим катионом — 3,6-бис(диэтилиминио)-1,2,4,5-тетрагианом. Этот процесс сопровождается восстановлением кобальта(III) в кобальт(II). Наблюдение в ходе разложения гидропероксида кумола изменения зеленой окраски раствора на розовую, характерную для соединений двухвалентного кобальта, может служить тому косвенным подтверждением.

На рис. 2 представлена кинетическая кривая разложения трет-бутилпербензоата в хлорбензоле при температуре 358 К. Из рисунка видно, что расходование ТБПБ не происходит с заметной скоростью до тех пор, пока в реакционной системе отсутствует CoL_3 . При введении в реактор CoL_3 , отмеченном на рисунке значком "↓", начинается интенсивное разложение трет-бутилпербензоата, сопровождающееся значительным уменьшением концентрации инициатора. Реакция CoL_3 с ТБПБ с течением времени существенно не осложняется процессом дезактивации катализатора, о чем свидетельствует характер кинетической кривой (рис. 2, кривая 2) расходования трет-бутилпербензоата до 60%-ной степени конверсии.

Значение псевдомономолекулярной константы скорости разложения трет-бутилпербензоата в отсутствие CoL_3 , рассчитанное по тангенсу угла зависимости $\lg[\text{ТБПБ}]$ от τ , составляет $1,19 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, в то время как в присутствии CoL_3 ее значение равно $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Следовательно, CoL_3 может быть использован также для ускорения разложения термоустойчивых перэфиров в области умеренно низких температур.

На втором этапе исследования была изучена кинетика полимеризации стирола, инициированной индивидуальными гидропероксидом кумола и трет-бутилпербензоатом и системами на их основе с использованием CoL_3 . На рис. 3 представлены кинетические кри-

вые полимеризации стирола, инициированной ГПК без CoL_3 (кривая 1) и ГПК с CoL_3 (кривая 2) при 353 К; на рис. 4 — кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной ТБПБ без CoL_3 (кривая 1) и ТБПБ с CoL_3 (кривая 2) при 363 К.

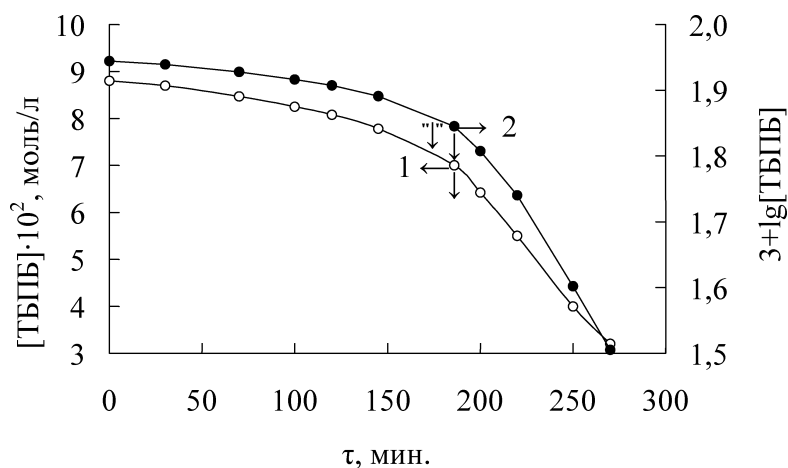


Рис. 2. Кинетическая кривая (1) расходования ТБПБ в хлорбензоле при $T = 358 \text{ К}$, $[\text{CoL}_3] = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $[\text{ТБПБ}] = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

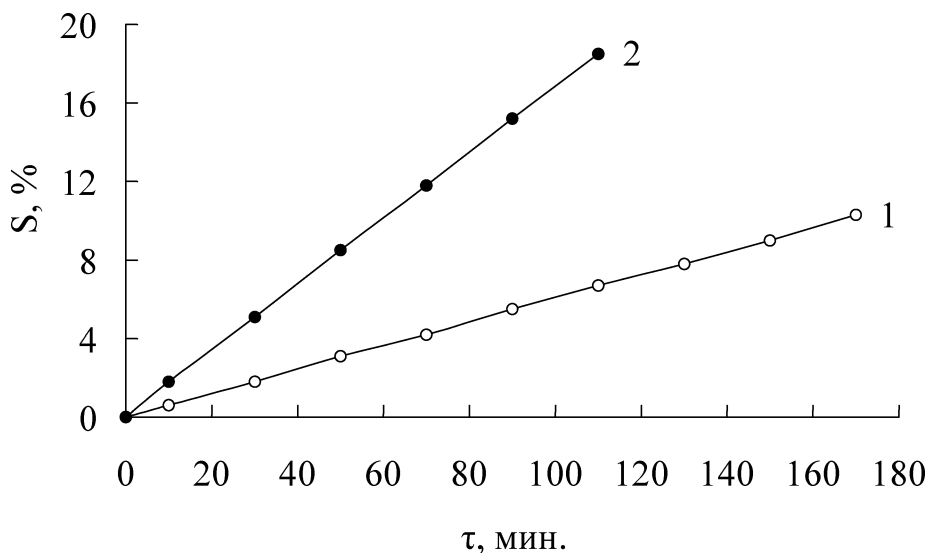


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера в полимер при полимеризации стирола, инициированной ГПК (1) и системой ГПК- CoL_3 (2), при $T = 353 \text{ К}$, $[\text{ГПК}] = 5,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{CoL}_3] = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

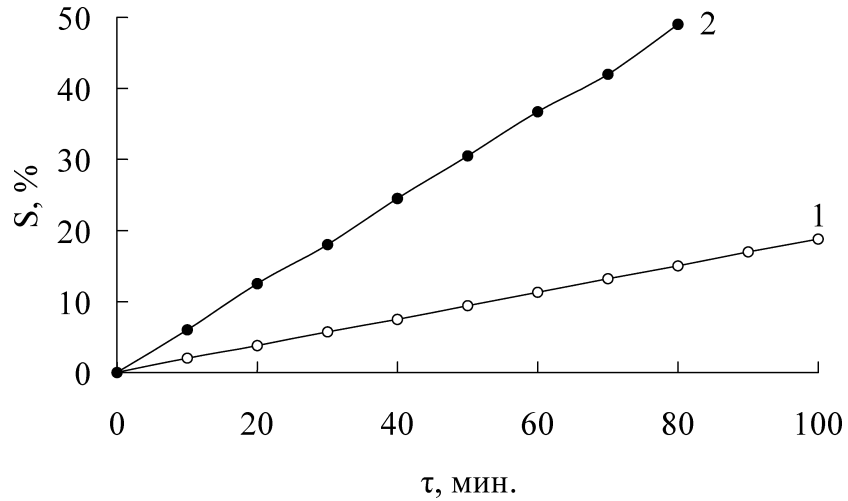


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной системой ТБПБ (1) и системой ТБПБ- CoL_3 (2) при $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ТБПБ}] = 8,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{CoL}_3] = 8,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

Скорость полимеризации стирола при инициировании ГПК составляет $8,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как в присутствии CoL_3 ее значение возрастает примерно в три раза, и составляет $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Аналогичное влияние оказывает CoL_3 на процесс полимеризации стирола, инициированной ТБПБ: скорость полимеризации стирола в присутствии ТБПБ — $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, совместно с CoL_3 — $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, т. е. возрастает более чем в четыре раза.

Оценка инициирующей активности индивидуального ТБПБ и совместно с CoL_3 была проведена на основании данных, полученных при изучении температурной зависимости скорости полимеризации стирола. Учитывая рекомбинационный механизм обрыва цепей при полимеризации стирола [13], из скоростей полимеризации были рассчитаны значения скоростей инициирования (таблица).

Таблица

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной ТБПБ и ТБПБ в присутствии CoL_3 в температурном диапазоне 353–363 К. $[\text{ТБПБ}] = 8,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{CoL}_3] = 8,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

T, K	Иницирующая система	$W_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$	$W_{\text{ин}} \cdot 10^7$, моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$	E_A , кДж/моль	
				полимеризация	иницирование
353	ТБПБ	1,04	1,31	93	118
363		2,5	3,97		
353	ТБПБ- CoL_3	4,5	24,6	65,1	61,4
363		8,3	43,8		

Сравнительная оценка позволяет однозначно сделать заключение, что присутствие в полимеризационной системе CoL_3 наряду с ТБПБ сопровождается существенным уменьшением энергии активации процесса иницирования от 118 до 61,4 кДж/моль.

Таким образом, проведенное исследование показало, что системы ГПК- CoL_3 и ТБПБ- CoL_3 могут быть использованы как генераторы свободных радикалов для форсирования полимеризации виниловых мономеров в области умеренно низких температур.

Литература

1. *Каталитическое* влияние трис(N,N-диметилдитиокарбамато)кобальта (III) на радикалообразование гидропероксида кумола в модельных системах и при полимеризации стирола / П. А. Иванченко, Н. В. Хитрич, Ю. К. Эпимахов, И. И. Сейфулина // Вісник ОНУ. — 2005. — Т. 10, Хімія, № 1. — С. 5–12.
2. Влияние диметилдитиокарбаматных комплексов кобальта(III) на полимеризацию стирола, инициированную трет-бутилпербензоатом / Н. В. Хитрич, И. И. Сейфулина, Ю. К. Эпимахов, П. А. Иванченко // Журн. прикладн. химии. — 2006. — Т. 79, № 9. — С. 1529–1533.
3. *Эммануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965. — 375 с.
4. *Денисов Е. Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. — М.: Химия, 1990. — 286 с.
5. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. — М.: Наука, 1971. — 711 с.
6. *Органические* растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М.: ИЛ, 1958. — 519 с.
7. *Процессы* полимеризации и физико-химические методы исследования / Ю. Н. Анисимов, В. И. Галибей, П. А. Иванченко, И. Н. Кириченко, В. И. Олещук, Ю. К. Эпимахов. — К.: Вища школа, 1987. — 160 с.
8. *Вацулик П.* Химия мономеров: Т. 1. Пер. с чеш. — М.: ИЛ, 1960. — 738 с.
9. *Антоновский В. Л., Бузланова М. М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. — М.: Химия, 1978. — 307 с.
10. *Карножицкий В.* Органические перекиси. — М.: ИЛ, 1960. — 154 с.
11. *Хитрич М. В., Сейфулліна І. Й.* Синтез та будова трис(дитіокарбаматів) кобальту(III) // Вісник ОНУ. — 2000. — Т. 5, Хімія, № 2. — С. 27–32.
12. *Хитрич Н. В., Сейфулліна І. І.* Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с хлором и бромом // Коорд. химия. — 2000. — Т. 26, № 11. — С. 848–853.
13. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. — М.: Наука, 1966. — 378 с.

**П. О. Иванченко, А. В. Грекова, И. Й. Сейфуллина, М. В. Хитрич,
Ю. К. Епимахов**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**ІНІЦІУЮЧА АКТИВНІСТЬ ГІДРОПЕРОКСИДУ КУМОЛУ
І ТРЕТ-БУТИЛПЕРБЕНЗОАТУ В ПРИСУТНОСТІ
ТРИС(N,N-ДИЕТИЛДИТІОКАРБАМАТО)КОБАЛЬТУ(III)
ПРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРОЛУ**

Резюме

Досліджена кінетика каталітичного розкладу гідропероксиду кумолу (ГПК) і трет-бутилпербензоату (ТБПВ) в етилбензолі та хлорбензолі в присутності трис(диетилдитіокарбамато)кобальту(III) (CoL_3) в температурному діапазоні 353–363 К. Розраховані константи швидкостей каталітичного розкладу пероксидів на різних стадіях процесу. Визначені кінетичні параметри полімеризації стиролу, що ініціюється системами ГПК- CoL_3 і ТБПВ- CoL_3 в інтервалі температур 353–363 К: швидкості полімеризації та ініціювання, а також енергії активації цих процесів. Встановлено, що ГПК і ТБПВ при сумісному застосуванні з CoL_3 можуть бути використані як генератори вільних радикалів для форсування полімеризації вінілових мономерів в області помірно низьких температур.

Ключові слова: трис(диетилдитіокарбамато)кобальт(III), стирол, гідропероксид кумолу, трет-бутилпербензоат, полімеризація.

**P. A. Ivanchenko, A. V. Grekova, I. I. Seifullina, N. V. Khitrich,
Y. K. Epimakhov**

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Chemical Faculty, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**INITIATING ACTIVITY OF CUMENE HYDROPEROXIDE AND TERT-
BUTYLPERBENZOATE AT PRESENCE OF TRIS(N,N-DIETHYL-
DITHIOCARBAMATO)COBALT(III) AT POLYMERIZATION
OF STYRENE**

Summary

The kinetics of catalytic decomposition of cumene hydroperoxide (CHP) and tert-butylperbenzoate (TBPB) in ethyl benzene and benzene chloride at presence of tris(N,N-diethyldithiocarbamato)cobalt(III) (CoL_3) is investigated in a temperature range 353–363 K. Rate constants of catalytic decay of peroxides on various stages of process are calculated. Kinetic parameters of styrene polymerization initiated by systems CHP- CoL_3 and TBPB- CoL_3 in temperature range 353–363 K are defined: polymerization and initiation rates and also energy of activation of these processes. It is established, that CHP and TBPB at joint application with CoL_3 may be used as generators of free radicals for speeding up of polymerization vinyl monomers in area of moderately low temperatures.

Keywords: tris(N,N-dimethyldithiocarbamato)cobalt(III), styrene, cumene hydroperoxide, tert-butylperbenzoate, polymerization.