

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 Zr-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 Zr-металлов при мольном соотношении 100:1 можно реализовать в контролируемом режиме [2].

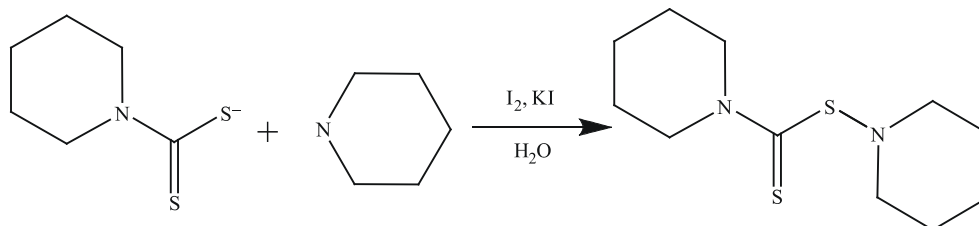
Задача настоящей работы состояла в изучении кинетики полимеризации стирола в массе, инициированной системами на основе третичных гидропероксидов и комплекса хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом в температурном диапазоне 293—363 К.

### Объекты и методы исследования

В работе использовали  $\text{CuCl}_2$ , полученный обезвоживанием  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по методике [3], KI квалификации «ч. д. а.», а также  $\text{I}_2$ , 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,  $\text{CS}_2$  и  $\text{NaOH}$  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  $\text{CuCl}_2$  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) — комплексонометрически [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 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

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 ( $n_{\text{D}}^{20} = 1,5465$ ;  $d_4^{20} = 0,9062$  г/см<sup>3</sup>), гидропероксида кумола ( $n_{\text{D}}^{20} = 1,5463$ ,  $d_4^{20} = 0,9061$  г/см<sup>3</sup>) и гидропероксида третичного бутила ( $n_{\text{D}}^{20} = 1,4013$ ) 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:

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

где  $S$  — конверсия мономера, %;  $\Delta V$  — изменение объема в полимеризационной среде, см<sup>3</sup>;  $g$  — масса мономера, г;  $d_m$ ,  $d_p$  — плотность мономера и полимера соответственно при данной температуре полимеризации, г/см<sup>3</sup>.

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  $\eta$  — характеристическая вязкость,  $k$  и  $\alpha$  — 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.

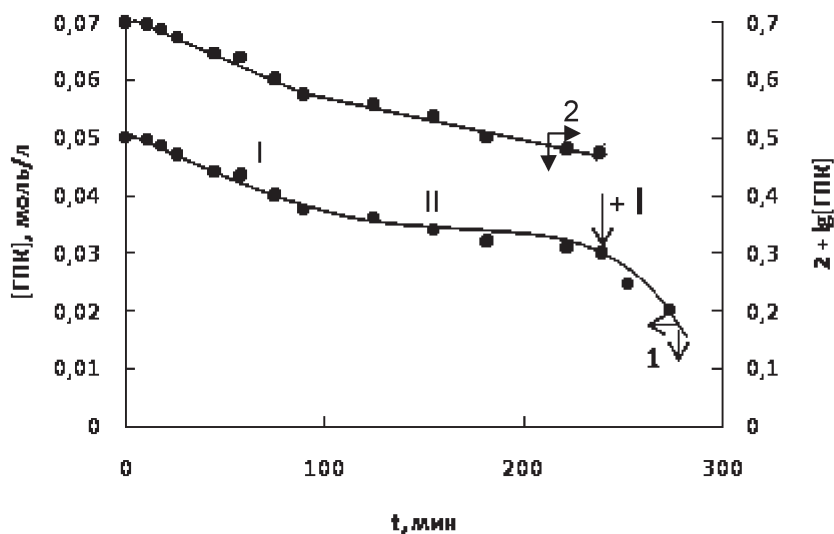


Рис 1. Кинетическая кривая разложения ГПК (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2), катализированного I;  $T = 353 \text{ К}$ ,  $[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{I}] = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ . I уч. —  $k_1 = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 120$ ;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

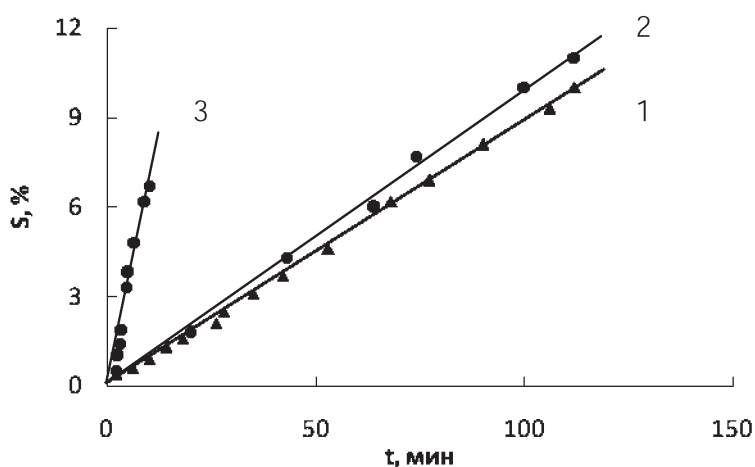


Рис 2. Кинетические кривые полимеризации  $S = f(t)$ , инициированной: 1 — I,  $V_{\text{пол}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с; 2 — ГПК,  $V_{\text{пол}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с; 3 — ГПК — I,  $V_{\text{пол}} = 8,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с.  $T = 353$  К,  $[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[I] = 3,9 \cdot 10^{-4}$  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-<br>меризация | I   |   |                | ГПК — L                                   |   | ГПК — I                                   |                | ГПТБ                                      | ГПТБ — I                                  |
|-------------------------------------|-------------------------|---|---|----------------|---|---|---|----------------|---|---|
|                                     |                         | $V_{\text{пол}} \cdot 10^4$ ,<br>моль/л·с | $V_{\text{пол}} \cdot 10^4$ ,<br>моль/л·с | M<br>$10^{-3}$ | $V_{\text{пол}} \cdot 10^4$ ,<br>моль/л·с | $V_{\text{пол}} \cdot 10^4$ ,<br>моль/л·с | $V_{\text{пол}} \cdot 10^4$ ,<br>моль/л·с | M<br>$10^{-3}$ | $V_{\text{пол}} \cdot 10^4$ ,<br>моль/л·с | $V_{\text{пол}} \cdot 10^4$ ,<br>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                                       |   |
| $E_{\text{акт. пол.}}$<br>кДж/моль  | 105                     | 61  |   | 85             |   | 45  |   | 70             | 65  |   |
| $E_{\text{акт. иниц.}}$<br>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  $T = 323 \text{ K}$   $M_w/M_n = 1,5$ , при  $T = 343 \text{ K}$   $M_w/M_n = 2,8$ , при  $T = 363 \text{ K}$   $M_w/M_n = 3,4$ .

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.