

УДК 544.473

А. В. Грекова, П. А. Иванченко, И. Й. Сейфуллина

## ВЛИЯНИЕ N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОВ 3D-МЕТАЛЛОВ НА ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ТРЕТИЧНЫМИ ГИДРОПЕРОКСИДАМИ

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Определены кинетические параметры полимеризации стирола и метилметакрилата в массе, инициированной системами: третичные гидропероксиды кумола и бутила – N,N-диэтилдителиокарбаматы 3d-металлов. Показано, что эти системы являются более мощным источником свободных радикалов, нежели индивидуальные гидропероксиды кумола и третбутила, и могут быть использованы для осуществления полимеризации в области умеренно-низких температур 323–363 К.

### **Введение**

Поиск новых инициирующих систем является одним из перспективных направлений полимерной химии. С целью его развития реализована идея использования в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров двухкомпонентных систем – третичные гидропероксиды и комплексные соединения 3d-металлов с серосодержащими органическими лигандами

Их выбор обусловлен тем, что термоустойчивые гидропероксиды способны разлагаться с образованием свободных радикалов при более низких температурах в присутствии каталитических добавок комплексных соединений переходных металлов [1], которые нашли широкое распространение при осуществлении таких свободнорадикальных процессов как: окисление углеводов, крекинг, олигомеризация и др. [2,3].

Ранее нами было показано [4,5], что N,N-диэтилдителиокарбаматы 3d-металлов являются катализаторами брутто-разложения третичных гидропероксидов в модельных растворителях (этилбензоле, хлорбензоле) в области умеренно-низких температур.

В продолжении этих исследований в качестве объектов исследования нами были выбраны гидропероксиды кумола (ГПК) и третбутила (ГПТБ), применяемые в промышленном масштабе, как инициаторы в области повышенных температур 423–473 К и N,N-диэтилдителиокарбаматы Cu(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Co(III), Mn(III) ( $MeL_n$ , где  $n=2, 3$ ), как катализаторы их разложения на свободные радикалы. Целью данной работы явилось изуче-

ние влияния указанных комплексов на кинетику полимеризации виниловых мономеров в массе, инициированной третичными гидропероксидами (ROOH) – кумола и третбутила в температурной области 323–363 К. Мономерами служили стирол (Ст) и метилметакрилат (ММА).

### **Экспериментальная часть**

Очистку технических мономеров проводили согласно [6]. Высушенные над хлористым кальцием мономеры подвергали вакуумной перегонке с применением ректификационной колонки в атмосфере азота. Ст перегоняли при 10–15 мм рт. ст. и температуре 313–318 К, а ММА – при 100 мм рт. ст. и температуре 303–305 К. Гидропероксиды подвергали очистке согласно [7], чистота их составляла 95–96%.

N,N-диэтилдителиокарбаматы 3d-металлов получали согласно известным методикам [8–10]. Образовавшиеся при этом осадки  $MeL_n$ : хрома – сине-фиолетового цвета, кобальта и никеля – зеленого, железа и меди – черного, марганца – коричневого промывали дистиллированной водой, отделяли фильтрованием через мембранный фильтр (0,6 мкм) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Высушенные продукты дважды переосаждали этанолом из хлороформа, при объемном соотношении 5:1.

Элементный анализ  $MeL_n$  на содержание металла, серы и азота проводили согласно [11–13]. Содержание основного продукта составляло 97–99%.

Кинетику полимеризации Ст и ММА в массе, инициированной индивидуальными ГПК и

ГПТБ, а также в присутствии  $MeL_n$ , изучали методом дилатометрии. По значениям конверсии во времени строили кинетические кривые  $S=f(t)$  и по тангенсу угла их наклона рассчитывали стартовую скорость полимеризации ( $V_n$ ) при соответствующих условиях.

Во всех кинетических опытах полимеризации Ст и ММА использовали  $ROOH$  с концентрацией  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л и  $MeL_n$  —  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

В качестве примера, на рис. 1, представлены кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной индивидуальным ГПК (1) и ГПК в присутствии N,N-диэтилдитиокарбаматов Cr(III), Fe(III), Cu(II), Ni(II) при температуре 353 К (2,3,4,5 соответственно).

Из рис. 1 следует, что использование каталитических количеств этих N,N-диэтилдитиокарбаматов металлов позволяет значительно увеличить скорость полимеризации Ст, за счет свободных радикалов, образующихся в результате взаимодействия ГПК с  $MeL_n$ .

В табл. 1 и 2 представлены обобщенные результаты изучения влияния температуры на скорость полимеризации стирола и метилметакрилата, инициируемой  $ROOH$  в присутствии  $MeL_n$  в диапазоне 323–363 К.

Из данных табл. 1 и 2 однозначно следует, что все используемые нами N,N-диэтилдитиокар-

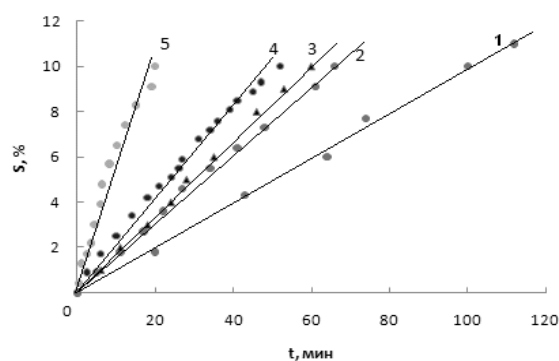


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной: 1 – ГПК; 4 – ГПК– $CuL_2$ ; 2 – ГПК– $CrL_3$ ; 5 – ГПК– $NiL_2$ ; 3 – ГПК– $FeL_3$ ,  $T=353$  К,  $[ГПК]=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[MeL_n]=5 \cdot 10^{-4}$  моль /л

баматы 3d-металлов, взятые в незначительных количествах, позволяют форсировать процесс полимеризации стирола и метилметакрилата в 1,5–7,0 раз по сравнению с индивидуально применяемыми ГПК и ГПТБ.

Относительное повышение скорости полимеризации можно объяснить тем, что разложению пероксидов в присутствии каталитических количеств хелатов металлов предшествует экспериментально обнаруженное в [1] образование лабильного комплекса между ними, которое вызывает умень-

Таблица 2  
Температурная зависимость скорости полимеризации ММА, инициируемой  $ROOH$  в присутствии  $MeL_n$ ,  $[ROOH]=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[MeL_n]=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Инициатор	Т, К	$V_{пол} \cdot 10^4$ , моль/л·с					
		–	$CoL_3$	$MnL_3$	$NiL_2$	$FeL_3$	$CuL_2$
ГПК	323	0,4	0,9	0,8	1,1	3	2,8
	333	0,8	1,1	2,2	1,8	4,5	4,9
	343	1,9	2	3,4	4,9	8,1	7,7
$E_{ак.пол.}$ , кДж/моль		70	38	67	68	46	47
ГПТБ	323	0,3	0,4	0,4	0,5	1,2	1,8
	333	0,6	0,8	1,2	1,6	1,9	2,9
	343	1,4	1,5	2,6	2,9	4,8	7,5
$E_{ак.пол.}$ , кДж/моль		75	58	86	83	63	64

Таблица 1  
Температурная зависимость скорости полимеризации стирола, инициированной  $ROOH$  в присутствии  $MeL_n$ ,  $[ROOH]=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[MeL_n]=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Инициатор	Т, К	$V_{пол} \cdot 10^4$ , моль/л·с						
		–	$MnL_3$	$CoL_3$	$FeL_3$	$CrL_3$	$CuL_2$	$NiL_2$
ГПК	333	0,35	0,5	0,9	0,5	0,6	0,9	2,5
	343	0,7	0,8	1,4	1,2	1,3	2,1	3,7
	353	1,4	1,7	1,9	2,3	2,3	2,9	6,2
	363	3	3,2	3,5	4,1	4,3	5,8	8,8
$E_{ак.пол.}$ , кДж/моль		82	63	44	59	62	59	43
ГПТБ	333	0,3	0,4	0,7	0,8	0,9	1	1,2
	343	0,6	1,3	1,2	1,4	1,2	1,7	1,8
	353	1	1,8	1,6	2,2	2,4	2,8	2,9
	363	2,8	3,6	3,4	3,6	4,8	5,4	4,2
$E_{ак.пол.}$ , кДж/моль		70	70	50	55	64	42	56

шение устойчивости гидропероксидов и облегчает их распад с образованием свободных радикалов.

Следует отметить, что при одинаковых условиях скорость полимеризации ММА, обеспечиваемая гидропероксидами с добавками  $MeL_n$ , как правило выше, чем в случае Ст, что обусловлено более высокой реакционной способностью ММА в реакциях раскрытия двойной связи.

Из анализа данных табл. 1 и 2 видно, что каталитическая активность  $MeL_n$  в реакциях разложения  $ROOH$  в условиях полимеризующихся мономеров изменяется в ряду:

для Ст:  $CuL_2 \approx NiL_2 > FeL_3 \approx CrL_3 > CoL_3 > MnL_3$ ,  
для ММА:  $CuL_2 \approx FeL_3 > NiL_2 > CrL_3 > CoL_3 > MnL_3$ .

Высокая каталитическая активность  $CuL_2$  и  $NiL_2$ , по-видимому, обусловлена их квадратно-плоскостным строением [8,10,13–14] и наличием вакантных аксиальных положений в координационной сфере центрального атома, что облегчает стереохимическую ориентацию молекул гидропероксидов с образованием промежуточного комплекса.

Согласно [8,14], хелаты хрома, марганца и кобальта имеют октаэдрическую конфигурацию, затрудняющую образование указанного комплекса. В отличие от них повышенная каталитическая активность  $FeL_3$ , вероятно, обусловлена способностью его конфигурации к искажению или замещением одного из дитиокарбаматных лигандов на  $ROOH$ . Обращает на себя внимание тот факт, что из ряда изученных  $MeL_n$  только  $CrL_3$  способен проявлять в зависимости от применяемого мономера и температуры как каталитические, так и ингибирующие свойства при иницировании полимеризации гидропероксидами (рис. 2).

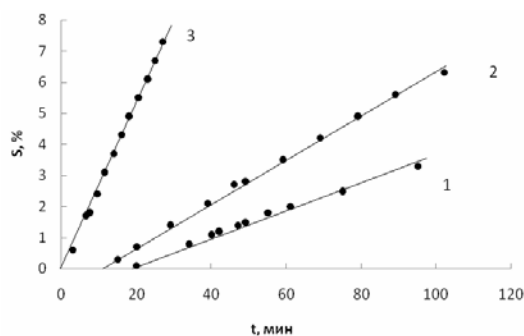


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА, иницированной системой ГПК– $CrL_3$  при различных температурах: 1 –  $T=323$  К; 2 –  $T=333$  К; 3 –  $T=343$  К;  $[ГПТБ]=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[NiL_2]=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Из рис. 2 видно, что величина наблюдаемых индукционных периодов уменьшается с увеличением температуры: при 323 К  $\tau=20$  мин, при 333 К  $\tau=17$  мин, при 343 К  $\tau=0$ . Следовательно

взаимодействие  $CrL_3$  с  $ROOH$  требует затраты энергии, что согласуется с данными в [14]. При полимеризации Ст в тех же условиях добавки  $CrL_3$  не приводят к появлению индукционных периодов, что требует более глубокого дальнейшего экспериментального изучения.

Наиболее эффективными катализаторами разложения третичных гидропероксидов в условиях полимеризации Ст являются  $CuL_2$  и  $NiL_2$ , ММА –  $CuL_2$  и  $FeL_3$ , во всем диапазоне температур.

Исходя из температурной зависимости скорости полимеризации, были рассчитаны значения эффективной энергии активации полимеризации  $E_{акт. пол.}$ , иницированной  $ROOH$  в присутствии  $MeL_n$ . Обнаружено, что значения  $E_{акт. пол.}$  находятся, как правило, ниже величины энергии активации процесса, иницированного индивидуальными ГПК и ГПТБ (табл. 1 и 2).

Аналогичная картина наблюдается при полимеризации ММА, стимулируемой ГПК с  $MeL_n$  и ГПТБ с  $CuL_2$ ,  $FeL_3$ ,  $CoL_3$ . Для полимеризации ММА, иницируемой ГПТБ в присутствии  $NiL_2$  и  $MnL_3$ , отмечено незначительное увеличение энергии активации. Их завышенные значения  $E_{акт. пол.}$ , возможно, обусловлены более низким выходом свободных радикалов в объем.

Снижение энергии активации полимеризации Ст и, как правило, ММА в присутствии ГПК и ГПТБ с добавками  $MeL_n$  подтверждает наличие значительного влияния  $N,N$ -диэтилдитиокарбаматов металлов на распад инициаторов с образованием свободных радикалов в области умеренно-низких температур. Общее повышение  $V_n$  виниловых мономеров, вероятно, обусловлено изменениями соотношения констант скоростей элементарных стадий – роста и обрыва цепей – в механизме сложного полимеризационного процесса.

Из полученных экспериментальных данных следует, что  $ROOH-MeL_n$  представляют собой эффективные иницирующие системы для полимеризации виниловых мономеров в мягком температурном режиме.

Для более полного кинетического описания полимеризации были определены значения порядка по компонентам иницирующей системы  $ROOH-MeL_n$  и по мономеру, который в обоих случаях оказался равным 1, исходя из линейной зависимости  $\lg[M]_0/[M]_t=f(t)$ .

Таким образом, общее кинетическое уравнение полимеризации Ст (1) и ММА (2) можно представить в виде:

$$V_n = k [Ст]^a [ROOH]^b [MeL_n]^c, \quad (1)$$

где  $a=1$ ;  $b=0,4$  (ГПК, ГПТБ);  $c=0,1$  ( $FeL_3$ ),  $0,4$  ( $CoL_3$ ,  $CuL_2$ ,  $NiL_2$ )

$$V_n = k [MMA]^a [ROOH]^b [MeL_n]^c, \quad (2)$$

Молекулярные массы полимеров, полученных при полимеризации Ст и ММА, иницированной ГПК в присутствии MeL<sub>2</sub>. [MeL<sub>2</sub>]=5·10<sup>-4</sup> моль/л, [ГПК]=5·10<sup>-2</sup> моль/л, S=10%, T<sub>пол</sub>=353 К (Ст), T<sub>пол</sub>=333 К (ММА)

Полимер	MeL <sub>2</sub>	V <sub>пол</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л·с	M <sub>w</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>n</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
ПММА	–	0,8	628	304	2,1
	NiL <sub>2</sub>	1,8	448	257	1,7
	CuL <sub>2</sub>	4,9	442	176	2,5
ПСт	–	1,4	147	81	1,8
	CuL <sub>2</sub>	2,9	108	62	1,7
	NiL <sub>2</sub>	6,2	38	15	2,4

где a=1; b=0,4 (ГПК); 0,5 (ГПТБ); c=0,6 (CuL<sub>2</sub>, NiL<sub>2</sub>); 0,7 (FeL<sub>3</sub>).

Более высокое значение порядка по хелату в присутствии инициаторов указывает на значительное вовлечение его в процесс взаимодействия с ROOH с образованием свободных радикалов.

Дробные значения порядков по хелатам указывают на протекание процесса иницирования с их участием по цепному механизму.

Полистирол и полиметилметакрилат, полученные в присутствии ГПК и его наиболее эффективных катализаторов — хелатов никеля и меди, были выделены при одинаковой конверсии мономера (10%) и подвергнуты анализу методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (Хроматограф GPCV 2000, фирмы «Waters»).

В табл. 3 приведены данные хроматографического анализа соответствующих полимеров (среднемассовая (M<sub>w</sub>) и среднечисленная (M<sub>n</sub>) молекулярные массы). Анализ данных табл. 3 позволяет провести сравнительную оценку влияния природы иницирующей системы при полимеризации Ст и ММА на молекулярную массу полимеров. Как для Ст, так и для ММА между скоростью полимеризации и молекулярной массой полимера наблюдается обратно пропорциональная зависимость, что характерно для процессов, протекающих по радикальному механизму.

В целом, иницирующие системы ГПК—CuL<sub>2</sub> и ГПК—NiL<sub>2</sub> позволяют получить полимеры с относительно узким молекулярно-массовым распределением, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>, находящимся в пределах 1,7–2,5 в зависимости от природы мономера. В случае полимеризации Ст и ММА, иницированной ГПК—CuL<sub>2</sub> и ГПК—NiL<sub>2</sub>, соответственно по сравнению с индивидуальным ГПК удастся не только увеличить скорость процесса, но и получить более однородный полимер.

#### Выводы

1. Методом дилатометрии изучена кинетика полимеризации виниловых мономеров в массе, иницированная системами на основе третичных гидропероксидов (кумила, третбутила) и N,N-диэтилдитиокарбаматов Cu(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Co(III), Mn(III). Определены кинетические пара-

метры полимеризации: порядки по мономеру и компонентам иницирующей системы, эффективная энергия активации процесса. Предложено общее кинетическое уравнение полимеризации стирола и метилметакрилата на начальном этапе.

Установлено, что иницирующие системы на основе третичных гидропероксидов и N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов — источник свободных радикалов для форсирования полимеризации виниловых мономеров в области умеренно-низких температур.

2. Методом гель-проникающей хроматографии измерены молекулярные массы полимеров, полученных при иницировании полимеризации стирола и метилметакрилата системами ГПК—CuL<sub>2</sub> и ГПК—NiL<sub>2</sub>. Показано, что они характеризуются относительно узким молекулярно-массовым распределением.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965. — 374 с.
2. Насиров Ф.А. Органические дитиопроизводные металлов — компоненты и модификаторы катализаторов нефтехимических процессов // Нефтехимия. — 2001. — Т.41ю — № 6. — С.403-416.
3. Matyjaszewski K. Handbook of Radical Polymerization / West Sussex: Wiley&Sons. — 2002. — 936 p.
4. Иницирующая активность систем третичные гидропероксиды — N,N — диэтилдитиокарбаматы 3d — металлов в реакциях полимеризации виниловых мономеров / Грекова А.В., Иванченко П.А., И.Й. Сейфуллина, Ю.К. Эпимахов // Современные проблемы физической химии: IV Международная конференция. — Донецк. — 2009. — С.87.
5. Иницирующая активность гидропероксида кумола и третбутил пербензоата в присутствии тис(N,N — диэтилдитиокарбамато) кобальта (III) при полимеризации стирола / Иванченко П.А., Грекова А.В., Сейфуллина И.Й., Хитрич Н.В., Эпимахов Ю.К. // Вестник ОНУ им. Мечникова. — 2006. — Т.11 — № 4. — С.47-53.
6. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования / Анисимов Ю.Н, Галибей В.И., Иванченко П.А. и др. — К.: Вища шк., 1987. — 160 с.

7. Карножицкий В. В. Органические перекиси / Ред. А.Н. Несмеянова. — М.: Изд-во ин. лит-ры, 1961. — 154 с.
8. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
9. Хитрич Н.В., Сейфуллина И.И. Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта (III) с хлором и бромом // Координационная химия. — 2006. — Т.26. — № 11. — С.848-853.
10. Структурная организация ди-изо-бутилдитиокарбаматных комплексов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) по данным ЭПР, MAS ЯМР (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа / А.В. Иванов, Е.В. Корнеева, А.В. Герасименко, В. Форшлинг // Координационная химия. — 2005. — №10. — Т.31. — С.733-745.
11. Бусев А.И., Бырько В.Ш., Дикусар А.И. Дисульфиды дитиокарбаминатов и возможности их применения в аналитической химии // Журн. аналит. химии. — 1971. — Т.26. — № 3 — С.1380-1381.
12. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
14. Рентгеноспектральное изучение строения хелатных дитиокарбаматных комплексов металлов в растворах / Л.Н. Мазалов, Н.В. Бауск, С.Б. Эренбург, С.В. Ларионов // Жур. структ. химии. — 2001. — № 3. — Т.42. — С.937-947.
15. Виноградова Г.В., Зверев А.Н. Ингибирование полимеризации стирола хелатами тяжелых металлов // Журн. общей химии. — 1993. — № 5 — Т.65 (125). — С.1048-1048.

Поступила в редакцию 13.10.2011