

Чешев Никита Алексеевич,
магистрант, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: volym4uk@gmail.com

Корчевин Николай Алексеевич,
д.х.н., профессор, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: rusnatali64@ya.ru

ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Cheshev N.A., Korchevin N.A.

INHIBITION OF RADICAL POLYMERIZATION

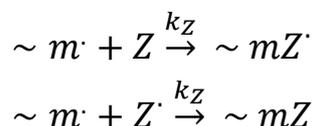
Аннотация. Рассмотрены основные процессы ингибирования радикальной полимеризации.

Ключевые слова: полимеризация, ингибирование, цепные реакции, инициирование, радикалы, полимеры, ингибитор, скорость ингибирования, константа ингибирования

Abstract. The basic processes of inhibition of radical polarization are considered.

Keywords: polymerization, inhibition, chain reactions, initiation, radicals, polymers, inhibitor, inhibition rate, inhibition constant

Ингибиторами называются соединения, реагирующие с первичным радикалом или радикалом роста с образованием соединения, неспособного к продолжению кинетической цепи, т.е. реинициированию, или малоактивного в этом направлении. Ингибитор Z может присоединяться к радикалу с образованием стабильного радикала, активность которого недостаточна для инициирования полимеризации, или насыщенного соединения (в том случае, если Z – стабильный радикал) [1–5]:



Во всех случаях активность ингибитора оценивается константой ингибирования $C_Z = k_Z/k_2$, равной отношению констант скоростей взаимодействия радикала с ингибитором и роста цепи. Уравнение скорости радикальной полимеризации в присутствии ингибитора может быть получено с использованием метода стационарных состояний. В данном случае в уравнение (1), выражающее условие стационарности, необходимо ввести слагаемое, отражающее обрыв растущих цепей на ингибиторе [6–11]:

$$k_{\text{ин}}[I] = k_0[\dot{m}]^2 \quad (1)$$

$$V_{\text{ин}} = 2k_0[\dot{m}]^2 + k_Z[Z][\dot{m}] \quad (1.1)$$

Выразив концентрацию радикалов через (1.1), приходим к соотношению [12–15]:

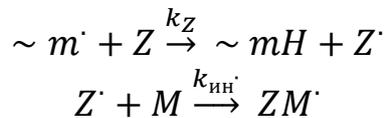
$$V = \frac{2k_0V^2}{k_z^\varepsilon} + \frac{c_zV[Z]}{[M]} \quad (1.2)$$

которое содержит в неявной форме скорость радикальной полимеризации V . При преимущественном обрыве кинетических цепей в результате реакции радикалов роста с ингибитором уравнение (1.2) принимает более простую форму:

$$V = \frac{V_{ин}[M]}{c_z[Z]}. \quad (1.3)$$

Из уравнения (1.3) следует, что скорость ингибированной полимеризации пропорциональна скорости инициирования. Напомним, что в отсутствие ингибитора скорость радикальной полимеризации пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования [8].

Все ингибиторы делятся на сильные и слабые. Последние обычно применяются для снижения скорости полимеризации с целью предотвращения чрезмерного разогрева реакционной системы и связанных с этим нежелательных последствий. Слабые ингибиторы реагируют с радикалами роста, достигшими достаточно большой степени полимеризации порядка 10^2 - 10^3 . Продукты их взаимодействия с радикалами роста могут инициировать рост новых цепей [11–18]:



В отличие от передатчиков цепи в данном случае $k_{ин} \ll k_p$, что приводит к существенному уменьшению скорости полимеризации. Поэтому слабые ингибиторы называются также замедлителями полимеризации. Пример, отражающий их влияние на скорость полимеризации, приведен на рисунке 1 (кривая 3).

Сильные ингибиторы реагируют с радикалами роста, содержащими 1-2 мономерных звена, или с первичными радикалами, когда вероятность бимолекулярного обрыва ничтожна. На этом основан очень производительный метод измерения скорости инициирования $V_{ин}$. Если в систему, помимо инициатора, ввести ингибитор, полимеризация не пойдет в течение некоторого времени $\tau_{и}$, называемого индукционным периодом, пока не прореагируют все молекулы ингибитора. Если каждая из них взаимодействует с одним радикалом роста, то скорость расхода ингибитора $[Z]/\tau_{и}$ равна скорости генерирования радикалов, т.е. скорости инициирования. Обычно ставят несколько опытов с разными концентрациями ингибитора, тогда [19–21]:

$$\frac{[Z]_1}{\tau_{и1}} = \frac{[Z]_2}{\tau_{и2}} = \dots = \frac{[Z]_n}{\tau_{ин}} = V_{ин}. \quad (1.4)$$

Данный метод корректен лишь в тех случаях, когда ингибитор не вызывает никаких побочных реакций, в частности реиницирования. Критерием отсутствия побочных реакций является равенство скоростей полимеризации в отсутствие ингибитора и в его присутствии по окончании индукционного периода (см. рис. 1, кривые 1, 2). В таблице 1 представлены константы ингибирования ряда соединений. Обращает на себя внимание большое влияние природы мономера, точнее, соответствующего ему радикала, на величину константы ингибирования. Особенно велико значение полярного фактора [22].

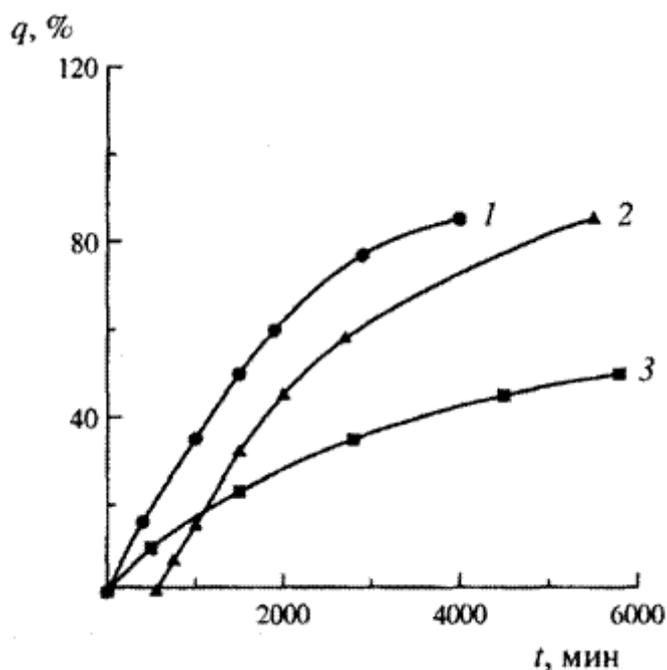


Рисунок 1 – Термическая полимеризация стирола при 100⁰С в отсутствие ингибитора (1), в присутствии 0,1% сильного ингибитора бензохинона (2), в присутствии 0,5% слабого ингибитора нитробензола (3)

Таблица 1

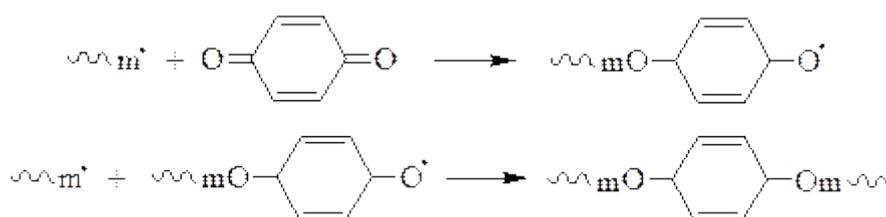
Константы ингибирования C_z , 50-60 °С

Ингибитор	Мономер	$C_z = \frac{k_{t2}}{k_p}$
Нитробензол	Метилметакрилат	0,00464,
	Стирол	0,326,
	Винилацетат	11,2
Бензохинон	Метилметакрилат	5,7
	Стирол	518,0
CuCl ₂	Метилметакрилат	~1000
	Стирол	~11000

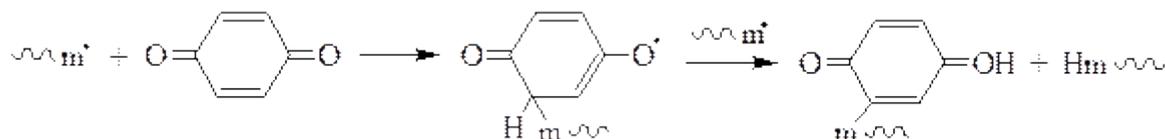
Так, константа ингибирования нитробензолом радикальной полимеризации метилакрилата на два порядка меньше по сравнению с полимеризацией стирола [6]. Радикал роста метилакрилата и нитробензол имеют электроакцепторные заместители, а радикал роста стирола – электронодонорный. Это означает, что преимущественно взаимодействуют радикалы и ингибиторы, имеющие противоположную поляризацию активных центров. Аналогичны примеры с бензохиноном и CuCl_2 [23].

Большое влияние на константу ингибирования оказывает также активность радикалов. Так, нитробензол в 30 раз более активен в реакции с радикалом роста винилацетата по сравнению с радикалом роста стирола, реакционная способность которого снижена из-за сопряжения ненасыщенного углерода с ароматическим заместителем.

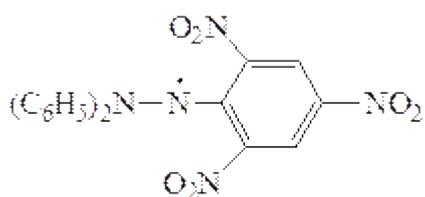
Для стабилизации мономеров часто используется гидрохинон, который активен лишь при наличии примесей кислорода: роль последнего заключается в окислении гидрохинона до хинона. Радикалы реагируют с хиноном по двум направлениям - путем атаки атомов кислорода:



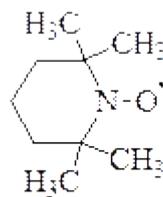
или ароматического кольца:



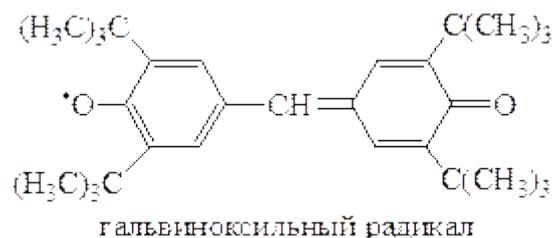
При определении скорости иницирования в качестве ингибитора обычно применяются стабильные радикалы, например:



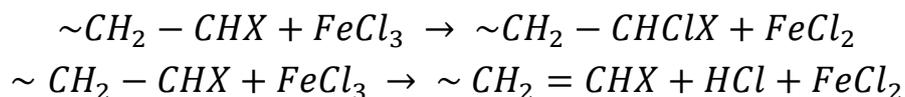
дифенилпикрилгидразин



2,2',6,6'-тетрамилпиперидиноксил-1



Для ингибирования полимеризации могут быть использованы соли металлов переменной валентности, например $FeCl_3$, $CuCl_2$. Последняя часто используется при очистке мономеров ректификацией для обработки элементов насадки – колец Рашига, спиралек и т.д. Реакция ингибирования с участием $CuCl_2$ или $FeCl_3$ является окислительно-восстановительной:



Таким образом, для ингибирования полимеризации на установке пиролиза наиболее целесообразно использовать хиноновый ингибитор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. Изд-во “Советская энциклопедия”, 1979. 1224 с.
2. Большая энциклопедия нефти и газа, <http://www.ngpedia.ru/index.html> (дата обращения 12.01.2017). [Электронный ресурс]
3. Робертс Дж. Основы органической химии, изд-во “Мир” 1978. 888с.
4. Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров, 1996, 432 с.
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров, 1968, 545 с.
6. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации, 1966, 300 с.
7. Коршак В.В. Итоги науки. Химические науки, химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. том 6, 1961, 854 с.
8. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения, 1981, 656 с.
9. Гальперн Г.Д. Химические науки. Химические науки, химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. том 3, 1959, 598 с.
10. Горбунов Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов, 1981, 368 с.
11. Кирпичников П.А. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков, 1981, 264 с.
12. Коршак В. В., Платэ Н.А., Ренард Т.Л. и др. Общая классификация полимеров и ее применение для поиска информации о полимерах // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1977. Т. 22. № 4. С. 393-397.

13. IUPAC. *Macromolecules*, 6, 149 (1973)
14. ИЮПАК. Номенклатура органических соединений, разд. А, В, С. 3 изд. Лондон, 1971.
15. Ring W., Mita I, Jenkins A. D., and Bikales N.M. *Pure Appl. Chem.*, 57, 1427 (1985).
16. Тальрозе Р.В. Номенклатура сополимеров, базирующаяся на их происхождении // *Высокомолек. соед. А*, 1986. Т. 28. № 5. С. 1096.
17. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units* // *Pure Appl. Chem.*, 51, 1 (1979)
18. Plesh P.H. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 13/14, 375 (1998).
19. Кабанов В. А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполимерных комплексов // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
20. Кабанов А.В., Кабанов В.А. Интерполиэлектролитные комплексы нуклеиновых кислот как средство доставки генетического материала в клетку // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. №2. С. 198.
21. Грасси Н., Скотт Дж. *Деструкция и стабилизация полимеров*. М: Мир, 1988. С. 47-48, 52-55.
22. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения*. Издательство Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.
23. Файловый архив студентов, <https://studfiles.net/preview/2030417/page:23/> (дата обращения 01.04.2018) [Электронный ресурс]