

**Тема:** механізм дії ініціаторів, інгібіторів та регуляторів полімеризації.

**Мета:** ознайомитися з процесами ініціювання та інгібування реакції.  
полімеризації.

Вступ

### План.

1. Ініціювання.
2. Ефективність ініціювання.
3. Інгібітори і регулятори полімеризації.

Висновки

Література

Питання

### Вступ

Загальна швидкість радикальної полімеризації визначається найбільш повільною стадією – ініціюванням.

Чим більша швидкість обриву ланцюга й передачі ланцюга, тим швидше макрорадикал перетворюється в неактивну макромолекулу й тим нижчою буде ММ полімеру.

Утворення первинних радикалів (ініціювання) може бути викликане дією тепла (термічна полімеризація), радіоактивного опромінення (радіаційна полімеризація), спеціальними хімічними ініціаторами (хімічно ініційована полімеризація), світлом (фотополімеризація).

### 1. Ініціювання.

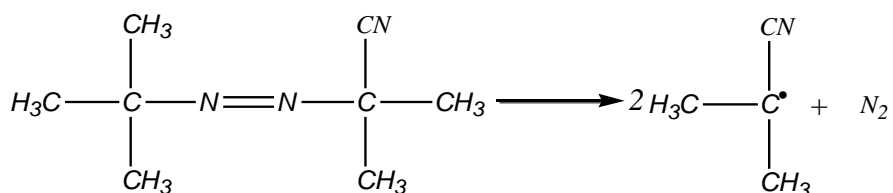
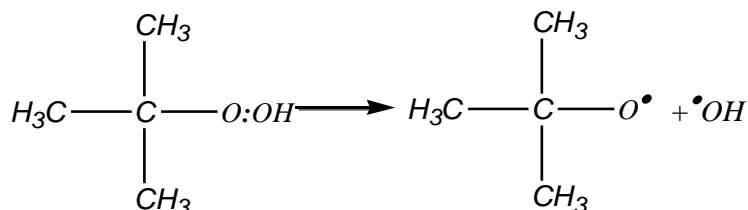
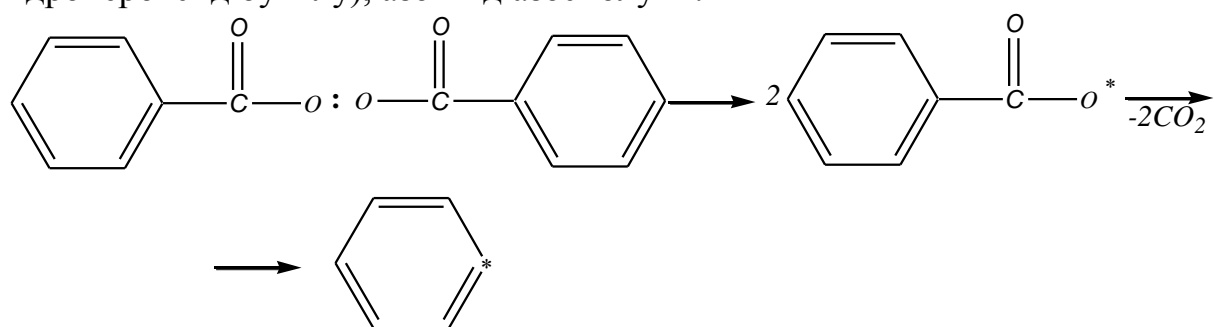
Багато мономерів здатні полімеризуватися під час нагрівання за відсутності ініціаторів. Найчастіше це пов'язано з присутністю молекул домішок, від яких мономер доволі важко очистити. Тобто, і у такому разі присутній ініціатор, але невизначеної будови та невідомої концентрації. Щоб не допустити цього процесу під час зберігання мономерів, до них додають *інгібітори* - речовини, які блокують первісні радикали. І все ж можливість термічного самоініціювання надійно доведена, щоправда, лише для трьох мономерів - стиролу, метилметакрилату та етилену. Практичне значення має лише термічне самоініціювання стиролу. Таку полімеризацію (без ініціатора та розчинника) використовують у промисловому масштабі для одержання найчистішого полістиролу, що не містить залишків ініціатора. Швидкість полімеризації відповідає при температурі 60 °С становить всього 9,09 % на годину, що майже в 100 разів менше ніж за присутності ініціатора, але при 150 °С за годину полімеризується вже близько 50 % стиролу. Багаторічне вивчення цієї реакції і досі не дало остаточного висновку щодо її механізму, хоча більшість дослідників вважають, що спочатку утворюються бірадикали.

Фотополімеризація ініціюється освітленням мономера світлом з довжиною хвилі порядку 3.000 Å. Для цього використовують ртутну лампу, відповідний світлофільтр і кварцовий посуд. Цей метод ініціювання використовують в основному під час лабораторних досліджень полімеризації.

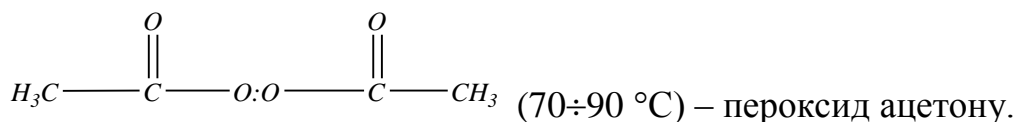
Радіаційна полімеризація нагадує фотополімеризацію. Опромінення проводять  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - променями, прискореними  $e^-$ , протонами, нейтронами, а  $R^\bullet$ , що виникають при цьому, ініціюють полімеризацію. Радіаційна полімеризація також не знайшла застосування в промисловості.

Хімічно ініційована полімеризація. Вона проходить у присутності спеціально доданих речовин – ініціаторів (речовин, що легко розпадаються на вільні радикали). Під час нагрівання завдяки великій кількості зіткнень молекули одержують додаткову коливальну енергію. Коли ця енергія перевищує енергію дисоціації зв'язку між атомами в молекулі, відбувається розривання цього зв'язку.

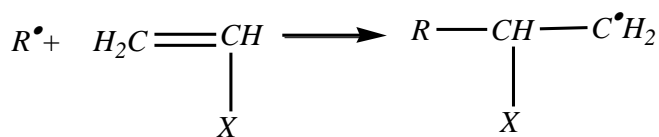
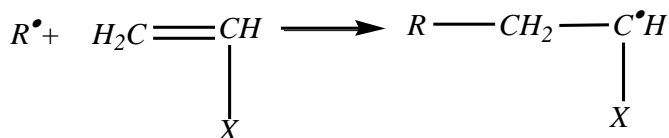
До основних типів ініціаторів належать органічні пероксиди, гідропероксиди та аліфатичні азодинітрильні сполуки. Серед ініціаторів найбільше поширення знайшли пероксиди (пероксид водню, пероксид бензоїлу, гідропероксид бутилу), азо- й діазосполуки:



(виділення азоту, 70 ккал/моль,  $50 \div 70^\circ\text{C}$ ).



Вільні радикали, що утворюються, приєднують молекулу мономера з утворенням нових радикалів:

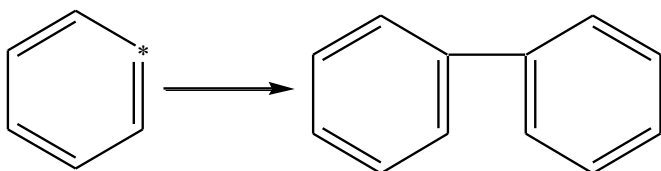
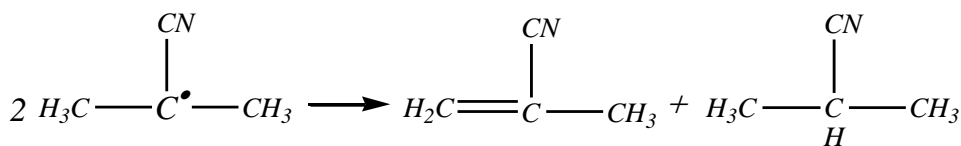
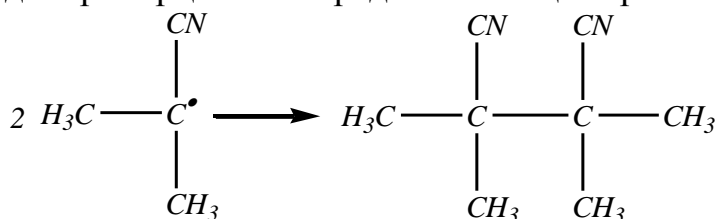


(менш імовірна, через те, що потребує більшої енергії активації – можливі стеричні утруднення).

## 2. Ефективність ініціювання.

Не всі радикали, що утворились з ініціатора, ініціюють реакцію.

Ефект “клітки” – пара радикалів окиснюється в клітці (мономер-розчинник)  $\approx 10^{-10}$  см. Може проходити первинна рекомбінація або диспропорціонування радикалів ініціатора.



Ефективність ініціювання коливається в межах  $0,6 \div 1,0$ .

Температуру реакції можна понизити у разі використання як ініціатора полімеризації редокс-системи. У таких системах між двома її компонентами у процесі реакції утворюються активні радикали. Найбільш типовим прикладом редокс-системи є суміш, яка складається із пероксиду водню і солі двовалентного заліза. У результаті реакції між компонентами окислювально-відновної системи утворюються вільні гідроксильні радикали:



При переході одного електрона від  $Fe^{2+}$  до  $H_2O_2$  легко утворюється радикал  $HO^{\bullet}$ , який надалі може реагувати з молекулою мономеру і при цьому ініціювати полімеризацію.

Додатково часто застосовують відновники, які переводять  $Fe^{3+}$  у  $Fe^{2+}$ . Крім  $Fe^{2+}$  використовуються інші відновники – солі змінної валентності  $Cu^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^+$  у вигляді водних розчинів або емульгованих систем.

Окисно-відновні системи дозволяють суттєво зменшити  $T$  полімеризації і вести полімеризацію за кімнатної  $T$  ( $+20^{\circ}C$ ), за  $0^{\circ}C$ . Це виключає розгалуженість у полімерах, наприклад, ріст ланцюга проходить так:

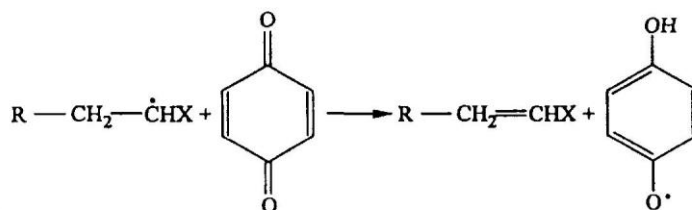
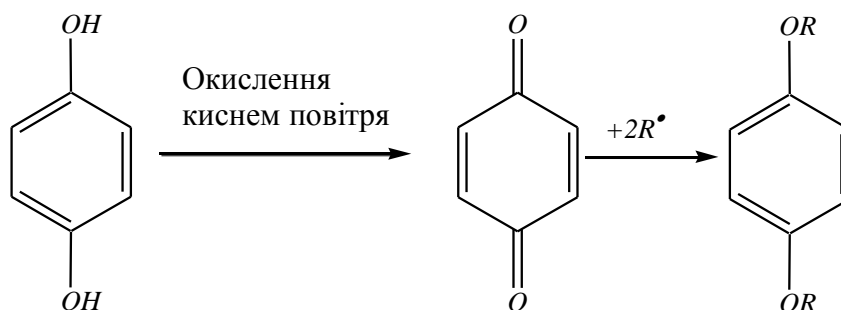
Енергія активації росту макромолекул  $E=8$  ккал/моль, що в 4–5 разів перевищує енергію утворення початкових радикалів у разі звичайного ініціювання пероксидами.

Хоча швидкість полімеризації на початкових стадіях є постійною величиною, вона зменшується зі збільшенням в'язкості системи в результаті утворення значних кількостей полімеру. Так, константа швидкості росту макрорадикала вінілацетату (ВА) після 57% конверсії мономера в 3 рази менша, ніж на початку реакції, і у 22 рази менша в разі 62% конверсії ВА.

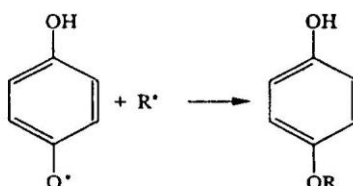
### 3. Інгібітори і регулятори полімеризації.

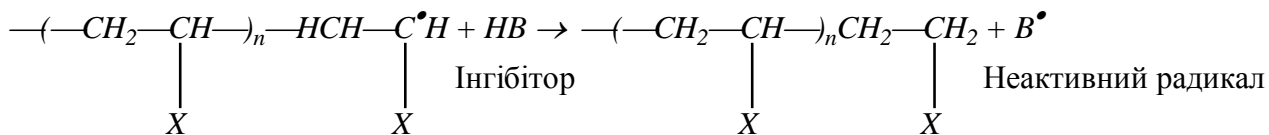
Явище обриву й передачі ланцюга широко використовують на практиці для недопущення полімеризації під час зберігання мономерів і регулювання швидкості полімеризації та ММ полімеру. У першому випадку до мономера додають інгібітори (стабілізатори) – речовини, що викликають обрив ланцюга й самі перетворюються в речовини, нездатні ініціювати полімеризацію. До них належать багатоатомні феноли (гідрохінон, пірокатехін, пірогалол), ароматичні аміни (М-феніл-2-нафтіламін, 4-аміно-1-нафтол), ароматичні нітросполуки (тринітробензол, пікринова кислота, 2,4-динітроанілін), а також сірка, йод, мідні, залізні і хромові солі оцтової, саліцилової, акрилової і метакрилової кислот.

З усіх інгібіторів найчастіше використовують гідрохінон, який під впливом кисню повітря окислюється до хінону. Хінон реагує з утвореним в системі радикалом, дезактивує його через відщеплення атому водню і перетворюється при цьому в семіхінон згідно з такою схемою:



Семіхінон має спарену систему подвійних зв'язків, являє собою стабільну сполуку і не здатний до ініціювання полімерного ланцюга. Надалі він може вступати в реакцію з наступним радикалом, дезактивуючи його:





$\text{B}\bullet$  – радикали, нездатні ініціювати, зароджувати полімеризацію.

Якщо інгібітор присутній спочатку, то полімеризація починається тільки після його вичерпання.

Інгібітори відіграють велику роль у зберіганні та перевезенні мономерів і захищають їх від довільної полімеризації. Вміст інгібітора становить 0,001...0,01% ваг. відносно мономеру.

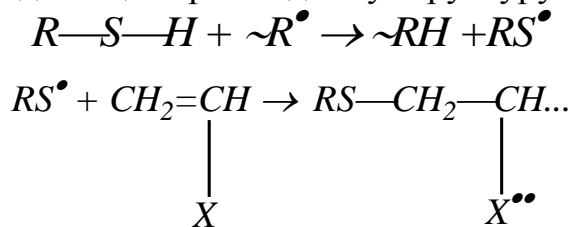
Мономери перед використанням їх у процесах полімеризації очищують від інгібітора розгонкою при пониженому тиску або промиванням розчином NaOH.

Поруч з інгібіторами застосовують сповільнювачі, які зменшують швидкість полімеризації.  $\text{B}\bullet$  – малоактивний радикал, здатний ініціювати полімеризацію, але константа швидкості ( $K_i$ ) менша, ніж в ініціатора.

Регулятори – це речовини, у присутності яких активність радикалів у результаті передачі кінетичного ланцюга така, що не призводить до зменшення швидкості полімеризації. Однак зменшується Мм.

Як регулятори використовують сполуки, що мають рухомий атом, здатний відриватися при зіткненні із макрорадикалом. До них належать хлоровані вуглеводні ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), меркаптани (додецилмеркаптан – додають для запаху в природний газ), тіогліколева кислота інші.

Регулятори аналогічно до ініціатора входять у структуру полімера.



## Висновки

1. Ініціювання в реакції полімеризації переважно проходить за допомогою допоміжних речовин, окрім декількох випадків самоініціювання.
2. Ініціювання може бути термічним, радіаційним, за допомогою світла та хімічним.
3. Найбільш поширеним видом ініціювання є хімічне.
4. Найчастіше в якості ініціаторів використовують пероксиди.
5. Інгібітори використовують для зберігання мономерів.
6. Найчастіше в якості інгібітора використовують гідрохінон.

## Література

1. В.А. Кабанов (ред.) Энциклопедия полимеров т. 1-3. П–Я. М., Сов. Энци., 1977. 1152 стр.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман Химия и технология полимеров т 1, 2. Химия, 1965. - 512 с.
3. А.М. Шур Высокомолекулярные соединения. Учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. , 1981. – 656 с.
4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія та технологія полімерів (Химия и технология полимеров) Издательство "Бескид Бит" 2006 г. 496 стр.
5. Гончарова Ю.Э., Емельянов С.В. Полимеризация. Москва, МИТХТ, 2003. - 42 с.

## Питання

1. Назвіть приклади самоініціювання.
2. Як проходить радіаційне ініціювання?
3. Як проходить фотополімеризація.
4. Напишіть декілька прикладів ініціаторів.
5. Напишіть реакції які проходять з гідрокіноном, коли його використовують в якості інгібітора.