

УДК 661.7(075.8)

Студ. А. С. Колесникова

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько

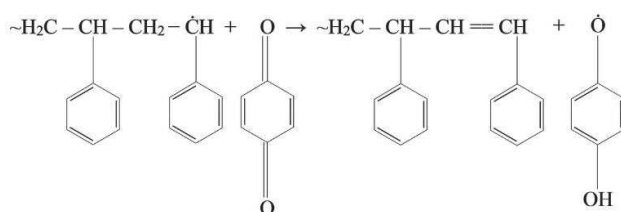
(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

ИНГИБИРОВАНИЕ СИСТЕМ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ СТАБИЛИЗАЦИИ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ

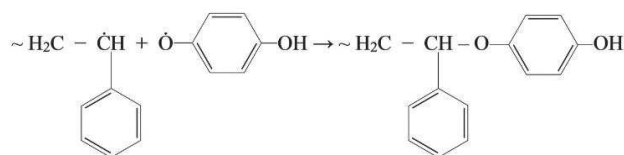
В настоящее время многие ученые-химики и исследователи усиленно и досконально изучают такое явление как ингибирование и рассматривают свойства веществ-ингибиторов, с целью использования их во многих сферах жизни для улучшения ее качества. Ингибитор (от лат. *inhibeo* — удерживаю) - вещество, которое способно понизить скорость химических (в т.ч. ферментативных) реакций или вообще их предотвращать.

Рассмотрим влияние ингибиторов на регулирование и ингибирование радикальной полимеризации.

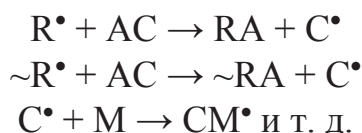
Если вводимое в полимеризующуюся систему вещество АВ реагирует с иницирующими радикалами (R^\bullet): $R^\bullet + АВ \rightarrow RA + V^\bullet$ или с растущими макрорадикалами $\sim R^\bullet$ с образованием радикалов V^\bullet , не способных иницировать полимеризацию исходного мономера, то вещество АВ является ингибитором. При этом радикалы V^\bullet могут взаимодействовать с R^\bullet и $\sim R^\bullet$ с обрывом цепи. Например, полимеризация стирола ингибируется гидрохиноном. Исходный ингибитор- бензохинон (продукт окисления гидрохинона). Бензохинон реагирует с иницирующими и растущими радикалами с образованием радикала семихинона:



Из-за сопряжения неспаренного электрона с π -электронами бензольного кольца радикал семихинона малоактивен и не иницирует полимеризацию стирола, хотя и реагирует с растущим полимерным радикалом, обрывая цепь:



Наибольшим ингибирующим эффектом обладают соединения, реагирующие с иницирующим радикалом (свободные радикалы, неактивные для иницирования полимеризации, но реагирующие с иницирующими радикалами) например, трифенилметильный радикал Ph_3C . Замедлителем полимеризации является вещество, реагирующее с R^\bullet и $\sim\text{R}^\bullet$ с образованием новых радикалов, отличающихся пониженной активностью, но способных в какой-то мере иницировать полимеризацию исходного мономера:



Однако, такие радикалы (C^\bullet) легче реагируют с $\sim\text{R}^\bullet$, что понижает среднюю степень полимеризации полимера. Одно и то же вещество может быть или ингибитором, или замедлителем в зависимости от природы мономера. Так, бензохинон - ингибитор полимеризации стирола и замедлитель для метилметакрилата. Ингибитор обеспечивает значительно большую скорость обрыва кинетической цепи по сравнению со скоростью роста цепи. До тех пор, пока ингибитор не израсходуется, полимеризация не происходит, но после исчерпания ингибитора она начнет протекать с такой же скоростью, как и без него (рис. 1, а). Время от момента внесения ингибитора в мономер до начала полимеризации называют индукционным периодом, который прямо пропорционален концентрации ингибитора. Так как одна молекула ингибитора реагирует с одним радикалом, то, зная концентрацию ингибитора и продолжительность индукционного периода, можно определить среднюю скорость образования иницирующих радикалов:

$$r_i t_{\text{инд}} = [\text{In}], \text{ или } r_i = [\text{In}] / t_{\text{инд}}$$

При добавлении замедлителя полимеризации (рис. 1, б) индукционный период отсутствует, но скорость процесса тем меньше, чем выше концентрация замедлителя (рис. 1, б). Иногда наблюдается одновременно и ингибирующий, и замедляющий эффект добавки.

Наиболее распространены ингибиторы процессов окисления органических веществ. Их называют антиоксидантами. Наиболее известные антиоксиданты: аскорбиновая кислота (витамин С), токоферол (витамин Е), β -каротин (провитамин А) и ликопин (в томатах). К ним также относят полифенолы: флавин и флавоноиды (часто встречаются в овощах), танины (в какао, кофе, чае), антоцианы (в красных ягодах).

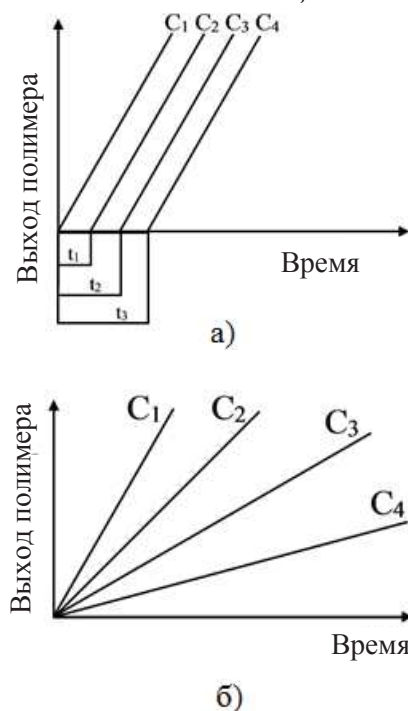


Рисунок 1 – Изменение выхода полимера во времени с добавками ингибитора (а) и замедлителя (б). Концентрация добавок: $C_1=0$, $C_2 < C_3 < C_4$

Антиоксиданты делятся на два больших подкласса в зависимости от того, являются ли они растворимыми в воде (гидрофильные) или в липидах (липофильный). В общем, водорастворимые антиоксиданты окисляются в цитозоле клетки и плазме крови, в то время как липидорастворимые антиоксиданты защищают клеточные мембраны от перекисного окисления липидов.

Антиоксиданты в настоящее время широко используются для стабилизации ракетного топлива. Осмоление топлива резко замедляется при добавлении незначительных количеств антиоксидантов (0,1 % и менее); к таким антиоксидантам относятся параоксидифениламин, альфа-нафтол, различные фракции древесной смолы и др. К смазочным маслам и консистентным смазкам добавляют следующие антиоксиданты (1—3 %): параоксидифениламин, ионол, трибутилфосфат, диалкилдитиофосфат цинка (или бария), диалкилфенилдитиофосфат цинка и др.

Таким образом, целесообразно будет сделать вывод о том, что ингибиторы являются эффективными компонентами стабилизации и регулирования свойств многообразных систем.