

2. Виноградов Г.В. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.—440 с.
3. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Фрэнк С.Я. Структура макромолекул в растворах. – М.: Наука, 1964. 719 с.

УДК 543.3

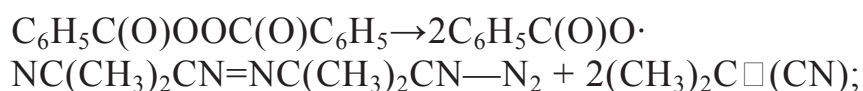
Студ. М.А. Селецкая  
Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько  
(кафедра нефтегазопереработки и нефтехимии, БГТУ)

## **ИНИЦИИРОВАНИЕ И ИНГИБИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

Ингибирование и инициирование широко используются в органическом синтезе для проведения и регулирования скорости радикальных реакций.

Инициирование химических реакций (от латинского initiator - зачинатель), возбуждение цепных химических реакций путём генерирования свободных радикалов или других реакционноспособных частиц. Химическое инициирование достигается:

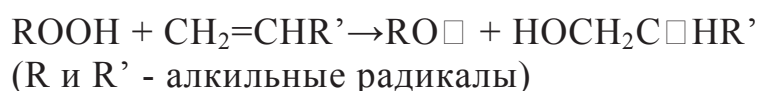
введением в реакционную среду легко распадающихся на свободные радикалы химических соединений - инициаторов, таких как пероксиды или азосоединения, например бензоилпероксида или азоизобутиронитрила, разлагающихся при слабом нагревании по схемам:



добавлением пероксида и соли металла переменной валентности, что приводит к окислительно-восстановительным реакциям с образованием радикалов, например при использовании реактива Фентона (смеси H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и FeSO<sub>4</sub>) радикалы генерируются по схеме:

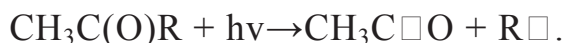


путём введения окислителя, при реакции которого с субстратом образуются радикалы, например при окислении алкенов гидропероксидами:



Константа скорости инициирования  $k_i$  равна  $2ekd$  где  $k_d$  - константа скорости распада инициатора на свободные радикалы,  $e$  - вероятность выхода радикалов в объём (в данной среде) из «клетки», образованной молекулами растворителя [1].

Фотохимическое инициирование заключается в генерировании радикалов под действием видимого света или УФ-излучения из молекул субстрата или специально введённого фотоинициатора, например при фотолизе кетонов по схеме:



При радиационно-химическом инициировании радикалы образуются под действием ионизирующего излучения, например при действии пучка электронов или  $\gamma$ -лучей на молекулу воды возникают радикалы  $\text{H}\cdot$  и  $\text{HO}\cdot$ , которые иницируют цепной процесс.

Иницирующее внешнее воздействие на реакцию систему широко применяется в технологии получения полимеров и олигомеров, для вулканизации каучуков, в органическом синтезе для проведения радикальных реакций [2].

Ингибиторы (от лат *inhibeo* - останавливаю, сдерживаю), вещества, тормозящие химические реакции. Ингибирование характерно для каталитических и цепных реакций, которые протекают с участием активных центров или активных частиц. Тормозящее действие обусловлено тем, что ингибитор блокирует активные центры катализатора или реагирует с активными частицами с образованием малоактивных радикалов, не способных продолжать цепь. Ингибиторы вводятся в систему в концентрации много меньшей, чем концентрации реагирующих веществ (10<sup>-2</sup>-10<sup>-5</sup> моль%).

Ингибирование гетерогенно-каталитических реакций осуществляется в-вами, которые называются ядами каталитическими.

Торможение реакции обусловлено снижением активности катализатора вследствие адсорбции ингибитора на его поверхности.

Кинетика реакций с участием ингибиторов принципиально различна для каталитических и цепных реакций. В каталитической реакции число активных центров фиксировано, и ингибитор, блокируя часть из них, не расходуется в ходе процесса. Поэтому при введении ингибитора скорость реакции снижается, а затем процесс протекает длительное время с постоянной скоростью. В некоторых случаях эта скорость может медленно возрастать из-за расходования ингибитора по какой-либо побочной реакции. В цепной реакции активные

частицы непрерывно генерируются, что приводит к расходованию ингибитора и постепенному самоускорению реакции (в случае цепной неразветвленной реакции обычно восстанавливается исходная скорость) [3].

Ингибиторы окислительных реакций тормозят окисление молекулярным кислородом; они добавляются к топливам, маслам и смазкам для замедления их окисления при хранении и в процессе применения.

В качестве ингибиторов окислительных реакций используют главным образом фенолы, ароматические амины и некоторые сернистые соединения. Например, в бензины добавляют фенил-п-аминофенол, 2,4-диметил-6-трет-бутилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (техническое название тонанол-О) и др.

Ингибиторы химические, вводимые с той же целью в смазочные масла, обладают обычно сложной химической природой и, помимо повышения стойкости к окислению, улучшают также и ряд других эксплуатационных характеристик масел [4].

Ингибиторы полимеризации задерживают или замедляют полимеризацию мономеров (а также олигомеров) при их хранении или перегонке. Ингибиторы полимеризации должны предохранять не только от спонтанной полимеризации, но и от окисления кислородом воздуха. Ингибиторами полимеризации являются сера, фенолы, таннин, канифоль, соли меди и др.

Применение. Ингибирование широко используется для регулирования скорости радикальной полимеризации, в частности при получении изделий большого объема. Ингибиторы окисления используют для стабилизации полиолефинов и каучуков при их переработке и в условиях эксплуатации), для стабилизации смазочных материалов и углеводородных топлив, сохранения пищевых жиров и лекарственных препаратов; в технологии получения мономеров они используются для предотвращения окислительной полимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпников Ю. А., Кирюгакин С. Г., Марьин А. П., Антиокислительная стабилизация полимеров, М., 1986 – 128 с.
2. Лебедев Н.Н. //Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Москва, 1971 – 210 с.
3. Денисов Е. Т., Денисова Т. Г., Покидова Т. С. Книга свободных радикальных инициаторов. Уайли, 2003 – 306 с.
4. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. //Теоретические основы технологии производства органических веществ, Минск, 2007 – 133 с.