

УДК 541(64+515):542.978

**ПРИМЕНИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ
К ИССЛЕДОВАНИЮ
РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ**

*Малышева Л. И., Дьячков А. И., Овчинникова Ю. И.,
Чувилин В. В., Зубов В. П.*

Предложен удобный метод изучения кинетики распада инициаторов с помощью ингибиторов. Константа скорости распада и эффективность иницирования определяются по начальному участку кинетической кривой одного опыта. Рассмотрены границы применимости некоторых радикальных ингибиторов.

Для определения скорости и эффективности иницирования при исследовании кинетики и механизма радикальных реакций часто используют методы, основанные на применении ингибиторов [1–3]. Сложность методов заключается в выборе ингибитора, обеспечивающего надежные результаты. В литературе неоднократно высказывались сомнения относительно корректности данных, полученных при использовании, например, 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) и иода [4, 5] в качестве ингибиторов. Кроме того, известные методы требуют проведения реакции до полного исчерпания инициатора или ингибитора, что приводит к большим затратам времени или к необходимости работы с концентрациями инициатора, существенно превышающими концентрации ингибитора. В последнем случае из-за протекания побочных реакций, учет которых затруднителен, возможно искажение результатов [6].

Цель данного исследования — разработка способа быстрого определения параметров иницирования и установление концентрационных границ применимости некоторых радикальных ингибиторов.

Известно, что если при распаде инициатора в присутствии ингибитора все радикалы, вышедшие из «клетки», реагируют с ингибитором и продукты реакции не влияют на кинетику распада инициатора и не вступают во взаимодействие вторично, то эффективность иницирования f определяется соотношением

$$f = \frac{n([\text{InH}]_0 - [\text{InH}])}{2([\text{In}]_0 - [\text{In}])}, \quad (1)$$

где $[\text{InH}]_0$, $[\text{In}]_0$, $[\text{InH}]$, $[\text{In}]$ — концентрации ингибитора и инициатора в начальный и текущий моменты времени соответственно; n — стехиометрический коэффициент.

Учитывая, что в присутствии ингибитора скорость распада соединений на радикалы описывается кинетическим уравнением первого порядка, и принимая во внимание соотношение (1), для скорости расходования ингибитора можно записать

$$-\frac{d[\text{InH}]}{dt} = \frac{2fk}{n}[\text{In}]_0 - k([\text{InH}]_0 - [\text{InH}]), \quad (2)$$

где k — константа скорости распада инициатора.

Уравнение (2) позволяет найти k и f , измеряя кинетику расхода ингибитора, концентрация которого в системе может быть определена рядом химических или физико-химических методов.

В частности, если в электронном спектре исследуемой системы можно выделить полосу поглощения, характерную только для ингибитора, и если

при этом выполняется закон Ламберта — Бера

$$D = \epsilon l [\text{InH}], \quad (3)$$

то уравнение (2) с учетом выражения (3) трансформируется в соотношения (4) или (5)

$$-\frac{dD}{dt} = \frac{2fk\epsilon l}{n} [\text{In}]_0 - k(D_0 - D) \quad (4)$$

$$\frac{d(\lg I)}{dt} = \frac{2fk\epsilon l}{n} [\text{In}]_0 - k \lg \frac{I}{I_0}, \quad (5)$$

где D_0 , D — оптические плотности раствора в начальный и текущий моменты времени; I_0 , I — интенсивности световых потоков, прошедших через раствор, или значения соответствующих фототоков детектора; ϵ — мольный коэффициент поглощения ингибитора; l — толщина слоя раствора.

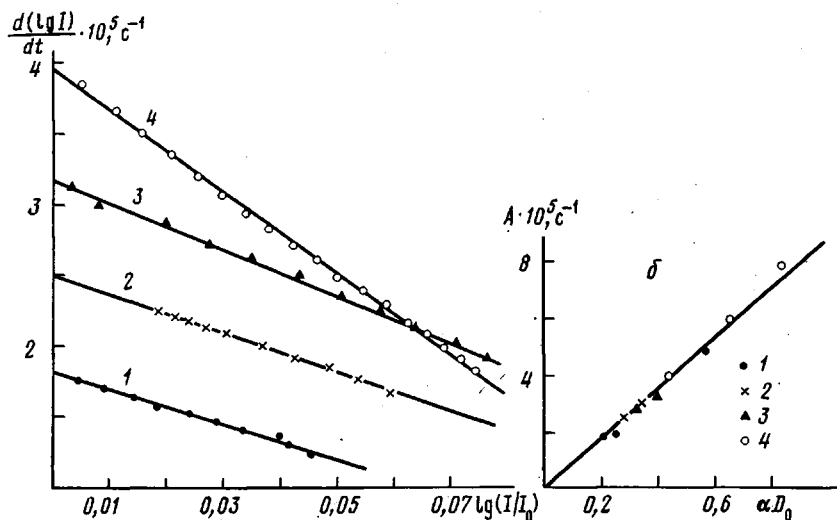


Рис. 1. Зависимость $d(\lg I)/dt$ от $\lg(I/I_0)$ (а) и A от αD_0 (б) ДАК в бензоле в присутствии йода при 80° и $\alpha = 0,31$ (1), $0,46$ (2), $0,70$ (3), и $1,07$ (4)

Таким образом, подобно другим методам [7] получено дифференциальное уравнение для расчета константы скорости, позволяющее находить k графически из зависимостей $d(\lg I)/dt - \lg(I/I_0)$ или $dD/dt - (D_0 - D)$ как тангенс угла наклона прямых и f из отсекаемого на оси ординат отрезка $A = \frac{2fk\epsilon l}{n} [\text{In}]_0$.

Данным методом исследована применимость ДФПГ, йода и 1,3,5-трифенилвердазила (ТФВ) к изучению распада ДАК и бис- n -(триметилсилилбензил)пероксидикарбоната (ПОДК).

ДАК применяли после двойной перекристаллизации из метанола. Синтез и очистка ПОДК описаны в работе [8]. ДФПГ очищали перекристаллизацией из хлороформа, ТФВ — из метанола; использовали йод, соответствующий ГОСТ 4159-64. Бензол марки ч.д.а. очищали по обычной методике [9]; кислород из растворителя удаляли продувкой аргоном. Изучение кинетики распада инициатора проводили на установке, подобной описанной ранее [10] и модернизированной применением электрометрического усилителя ПВ-5, позволяющего компенсировать входной сигнал более чем в 10 раз.

Для измерений использовали прямоугольные кварцевые кюветы, герметичность которых обеспечивалась применением резьбовой пробки с прокладкой из хроматографической резины. Кювету термостатировали с точностью $\pm 0,05^\circ$ и затем вводили в нее шприцем $\sim 0,05$ мл отдельно приготовленного раствора инициатора с ингибитором в том же растворителе. Время проведения измерений не более 2 ч. Измерения выполняли на длине волны, соответствующей максимуму поглощения ингибитора (для ДФПГ, йода и ТФВ в бензоле — 520, 500 и 710 нм соответственно). Расчет производной может быть выполнен методом средних [7] или методом конечных разностей [11]. Начальную концентрацию инициатора рассчитывали по величине $\alpha =$

$= [In]_0/[InH]_0$ и по начальной концентрации ингибитора, определяемой через начальную оптическую плотность D_0 .

Как видно из рис. 1, а и таблицы, значения константы скорости распада и эффективность иницирования ДАК в присутствии иода зависят от величины α . При $\alpha < 0,7$ наклон прямых $d(\lg I)/dt - \lg(I/I_0)$, а следовательно, и величина k постоянны. Дальнейшее увеличение α ведет к существенному возрастанию значения k . Вероятно, увеличение концентрации инициатора по отношению к концентрации ингибитора приводит к неполному захвату акцептором первичных радикалов или к быстрому накоплению

Влияние соотношений концентраций инициатора и ингибитора на константу скорости распада и эффективность иницирования ДАК и ПОДК в бензоле

| Инициатор | Ингибитор | α | $k \cdot 10^4, c^{-1}$ | f | $\bar{k} \cdot 10^4, c^{-1*}$ | \bar{f}^{**} |
|------------|-----------|----------|------------------------|------|-------------------------------|----------------|
| ДАК (80°) | Иод | 0,31 | 1,45 | 0,59 | 1,47 | 0,59 |
| | | 0,31 | 1,43 | 0,53 | | |
| | | 0,31 | 1,44 | 0,58 | | |
| | | 0,46 | 1,39 | 0,64 | | |
| | | 0,46 | 1,63 | 0,55 | | |
| | | 0,70 | 1,85 | 0,46 | | |
| | | 0,70 | 1,72 | 0,46 | | |
| | | 1,07 | 2,68 | 0,34 | | |
| | | 1,07 | 2,47 | 0,36 | | |
| | | 1,07 | 2,80 | 0,33 | | |
| | | 1,70 | 3,92 | 0,14 | | |
| ДАК (80°) | ТФВ | 0,90 | 1,30 | 0,80 | 1,36 | 0,75 |
| | | 0,90 | 1,37 | 0,80 | | |
| | | 1,27 | 1,44 | 0,72 | | |
| | | 1,27 | 1,32 | 0,77 | | |
| | | 2,19 | 1,88 | 0,55 | | |
| ПОДК (65°) | ДФПГ | 0,25 | 3,45 | 0,59 | 3,45 | 0,35 |
| | | 0,50 | 3,45 | 0,53 | | |
| | | 1,0 | 3,26 | 0,39 | | |
| | | 2,0 | 7,2 | 0,14 | | |
| | | 10,0 | 28,6 | 0,04 | | |
| | | 20,0 | 34,7 | 0,03 | | |

* Среднее значение экспериментально определенной константы при таких α , когда $k \approx \text{const}$.

** Эффективности иницирования, рассчитанные из графика зависимости A от αD_0 при $k = \bar{k}$.

продуктов реакции, которые также способны взаимодействовать с первичными радикалами, что было показано специальными опытами. В обоих случаях, согласно уравнениям (1) и (4), снижается наблюдаемая эффективность иницирования и повышается константа скорости распада. Как следовало ожидать, величина A линейно изменяется при варьировании начальной концентрации инициатора независимо от соотношения α (рис. 1, б). В области постоянства k и f полученные значения удовлетворительно совпадают с литературными данными ($k = 1,36 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ [12], $f = 0,57$ [13]).

Таким образом, в данном случае оптимальное соотношение инициатор — ингибитор $\alpha < 0,7$.

Аналогичная ситуация имеет место и в случае применения в качестве ингибитора ДФПГ в системе ПОДК — бензол (рис. 2, таблица). В зависимости от соотношения α наблюдаемая константа скорости распада имеет различную величину. При $\alpha \leq 0,5$ значения k не зависят от соотношения концентраций и удовлетворительно совпадают с результатом, полученным методом иодометрического титрования ($k = 2,4 \cdot 10^{-4} c^{-1}$). Величина A линейно связана с начальной концентрацией инициатора и не зависит от соотношения α . Следовательно, при применении ДФПГ оптимальная величина $\alpha \leq 0,5$.

Допустимость применения ТФВ для изучения распада ДАК в бензоле при 80° была предварительно проверена экспериментально, так как в работе [14] указывалось на возможность разложения этого радикала при

длительном прогревании при 80° с образованием лейковердазила, не обладающего ингибирующими свойствами. Проверка показала, что за время опыта оптическая плотность раствора ТФВ в бензоле не изменялась, т. е. эта реакция в данном случае несущественна.

Закономерности распада ДАК в присутствии ТФВ аналогичны закономерностям, установленным при использовании иода как ингибитора. Наблюдаемые константы скорости распада и эффективности иницирования практически постоянны при различных соотношениях $\alpha < 2$ (таблица). Значения f , однако, выше, чем полученные с применением иода, хотя и в этом случае линейность зависимости A от начальной концентрации

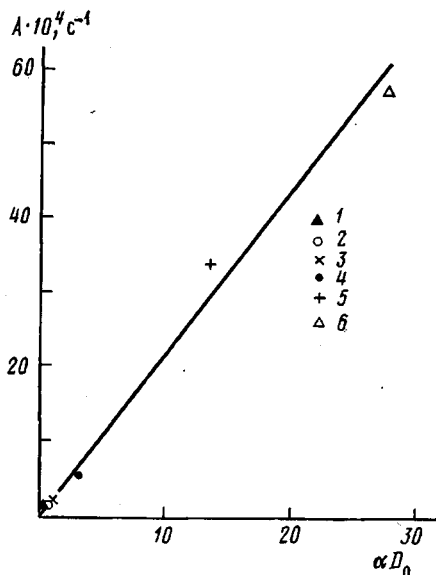


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость A от αD_0 для распада ПОДК в бензоле в присутствии ДФПГ при 65° и $\alpha=0,25$ (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 10,0 (5) и 20,0 (6)

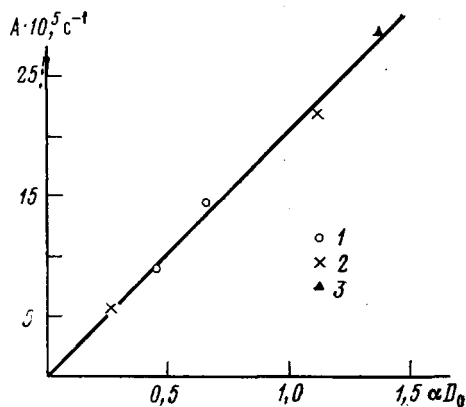


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость A от αD_0 для распада ДАК в бензоле в присутствии ТФВ при 80° и $\alpha=0,90$ (1), 1,27 (2) и 2,19 (3)

инициатора при различных значениях α сохраняется (рис. 3). По-видимому, в присутствии 2-(2-циано)пропильных радикалов при данной температуре происходит «непроизводительный» расход ТФВ [15], возрастающий при повышении α , что находит отражение в экспериментально наблюдаемом ускорении реакции расходования ТФВ со временем. Совпадение полученных значений константы скорости распада с литературными данными вряд ли является чисто случайным. Вероятно, ТФВ можно использовать для определения k в области значений $\alpha < 2$.

Наблюдаемые особенности поведения систем инициатор — ингибитор, вероятно, имеют общий характер. Надежность получаемых результатов обеспечивается только при работе с оптимальными соотношениями концентраций инициатор — ингибитор; как правило, эти соотношения существенно сдвинуты в сторону ингибитора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 30.
2. Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, № 11, с. 2037.
3. Braun D., Quella F. Makromolek. Chem., 1978, v. 179, № 2, p. 387.
4. Hammond G. S., Sen J. N., Boozer C. E. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 12, p. 3244.
5. Lissi E. A., Aljaro J. Polymer Letters, 1976, v. 14, № 8, p. 499.
6. Hideki Sasaki, Masako Nagayama. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 11, p. 2097.
7. Рудаков Е. С. Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 2, с. 177.
8. Фомин В. А., Овчинникова Ю. И., Нозрина Ф. Д., Эглис В. С. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, № 5, с. 1076.

9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
10. Синев В. В. Ж. неорган. химии 1973, т. 9, № 9, с. 1921.
11. Гугер Р. С., Овчинский Б. В. Элементы численного анализа и математическая обработка результатов опыта. М.: Гос. изд-во физико-математической лит., 1962, с. 101.
12. Van Hook J. P., Tobolsky A. V. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 4, p. 779.
13. Антоновский В. Л., Безбородова Л. Д., Ясельман М. Э. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, № 9, с. 2281.
14. Полумбрик О. М. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 8, с. 1444.
15. Kinoshita M., Miura Y. Makromolek. Chem., 1969, v. 124, № 4, p. 211.

Поступила в редакцию
30.III.1981

APPLICATION OF SOME INHIBITORS TO THE STUDY OF REACTIONS OF RADICAL INITIATION

*Malysheva L. I., D'yachkov A. I., Ovchinnikova Yu. I.,
Chuvilin V. B., Zubov V. P.*

Summary

The convenient method of the study of kinetics of initiators decay with the aid of inhibitors is proposed. The rate constant of the decay and the efficiency of initiation are determined on the initial part of the kinetic curve of single experiment. The limits of the application of some radical inhibitors for this purpose are discussed.