

УДК 541.64:542.943

**О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И СИНЕРГИЗМЕ  
ДЕЙСТВИЯ СМЕСЕЙ ПРИ ИНГИБИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

*Ю. А. Ершов*

Сформулированы точные условия существования критической концентрации ингибиторов при окислении углеводородов в общем случае. На основе этих условий впервые получены выражения критических концентраций через константы скорости элементарных стадий сложных схем окисления, в том числе с двумя ингибиторами.

При введении в окисляемый высокомолекулярный или низкомолекулярный углеводород смесей из двух и более компонент нередко наблюдают неаддитивные эффекты ингибиции — синергизм [1—3]. Неаддитивные эффекты тесно связаны с критическими явлениями, характерными для разветвленных цепных реакций [4]. В случае цепных реакций с вырожденным разветвлением (окисление углеводородов) добавление ингибиторов — обрывателей цепей — может привести к переходу от быстрого автускоренного режима окисления к медленному окислению, идущему со скоростью, близкой к скорости спонтанного инициирования [5, 6]. Для сильных ингибиторов такой переход наблюдают в очень узком интервале концентраций. Соответствующую концентрацию называют критической.

Семенов [5] сформулировал условие, согласно которому при концентрации ингибитора, равной критической, скорость реакции продолжения цепи окисления равна скорости реакции линейного обрыва цепи на ингибиторе. Это условие хорошо выполняется для одного из частных механизмов ингибиционного окисления, подробный анализ которого дан в работах [6, 7]. Строгой формулировки критических условий для различных механизмов не имеется.

Определим условие существования критической концентрации ингибитора в общем случае.

Скорость окисления углеводорода (в дальнейшем РН) равна

$$w = -d[\text{PH}]/dt = k_2[\text{PH}]r, \quad (1)$$

где  $r$  — концентрация радикалов  $\text{PO}_2$ ,  $k_2$  — константа скорости реакции продолжения цепи  $\text{PO}_2 + \text{PH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{POOH} + \text{PO}_2$ .

При стационарном процессе скорость окисления постоянна по определению, т. е. должно выполняться условие

$$dw/dt = 0 \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) с необходимостью вытекает, что  $dr/dt = 0$  (при малых глубинах окисления  $[\text{PH}] = \text{const}$ ), и концентрации перекисных радикалов, а следовательно, и гидроперекиси  $r$  должны быть постоянными, поскольку последняя при постоянной скорости инициирования  $w_0$  является однозначной функцией  $r$ .

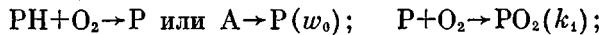
Таким образом, в самом общем случае стационарный режим имеет место при одновременном выполнении условий

$$dr/dt=0 \quad (3)$$

$$dp/dt=0 \quad (4)$$

Эти равенства точные, и их не следует смешивать с условиями квазистационарности. Если в окислении помимо  $\text{PO}_2$  участвуют другие реагенты, например ингибитор или его радикалы, к условиям (3) и (4), очевидно, необходимо добавить условия постоянства концентраций этих реагентов. В частности, для экспериментальной реализации стационарного режима концентрация ингибитора должна поддерживаться постоянной путем восполнения доли прореагированного ингибитора [2, 6].

В присутствии разных добавок общими являются следующие элементарные стадии окисления [8] ( $[\text{O}_2]=\text{const}$ ):



где  $\text{A}$  — инициатор,  $M$  — молекулярные продукты,  $\delta$  — выход радикалов на акт распада  $\text{POOH}$ , в скобках скорость инициирования  $w_0$  и константы скорости. Предполагается, что  $k_1 \gg k_2$ . Выход радикалов меняется в пределах  $0 \leq \delta \leq 2$ . При больших значениях величины  $\delta k_3$  имеет место обычный разветвленный процесс.

В зависимости от природы ингибитора и условий окисления к перечисленным выше добавляются реакции с участием ингибитора и ингибиторного радикала  $Y$  [9]. Влияние этих реакций на критические явления удобно рассмотреть на примере различных модельных схем окисления, которые могут реализоваться в разных системах. Для иллюстрации рассмотрим вначале одну из простых схем, описывающих ингибирование бисфенолами.

**Схема 1.** Цепь обрывается на  $Z$  по реакции  $\text{PO}_2+Z \rightarrow \text{POOH}+Y(k_7)$ , радикал ингибитора также обрывает цепь, образуя неактивный продукт, по реакции  $\text{PO}_2+Y \rightarrow M_1(k_8)$ . Условия (3), (4) с учетом постоянства концентрации  $Y$  имеют вид ( $z, y$  — концентрации ингибитора и его радикала,  $k'_2 = k_2[\text{PH}]$ )

$$dr/dt = w_0 + \delta k_3 p - k_7 z r - k_8 r y - k_6 r^2 = 0 \quad (5)$$

$$dp/dt = k'_2 r - k_3 p + k_7 z r = 0 \quad (6)$$

$$dy/dt = k_7 z r - k_8 r y = 0 \quad (7)$$

С учетом условия (7) равенство (5) преобразуется к виду

$$k_6 r^2 + 2 k_7 z r - (w_0 + \delta k_3 p) = 0, \quad (8)$$

откуда следует

$$r = k_6^{-1} [-k_7 z + \sqrt{(k_7 z)^2 + k_6 (w_0 + \delta k_3 p)}] \quad (9)$$

Подстановка этого значения  $r$  в (6) и решение полученного уравнения дает

$$p = (k'_2 + k_7 z) (-g + \sqrt{g^2 + 4 k_6 w_0}) / 2 k_3 k_6, \quad (10)$$

где

$$g = (2 - \delta) k_7 z - \delta k'_2 \quad (11)$$

Таким образом, стационарный процесс окисления может наблюдаться при любых концентрациях ингибитора. Соответствующие стационарные концентрации радикалов и гидроперекиси зависят от  $z$  как от параметра. С уменьшением  $z$  возрастают обе концентрации, а следовательно, и скорости окисления.

При больших  $z$ , когда  $g^2 \gg 4k_6 w_0$ , стационарная концентрация гидроперекиси равна

$$p = w_0 k_3^{-1} g^{-1} (k_2' + k_7 z) \quad (12)$$

При уменьшении  $z$  достигается момент, когда величина  $g$  становится равной нулю. Это значение концентрации ингибитора, равное, как следует из условия (11),

$$z_k = \delta k_2' / (2 - \delta) k_7 \quad (13)$$

называется критическим. В соответствии с условиями (9) и (10) в критической точке

$$p_k = 2k_2' \sqrt{w_0/k_6} / (2 - \delta) k_3 \quad (14)$$

$$r_k = \sqrt{w_0/k_6} \quad (15)$$

При дальнейшем уменьшении  $z$  величина  $g$  меняет знак, и стационарная концентрация гидроперекиси согласно уравнению (10) растет значительно быстрее, чем при  $z > z_k$ . При этом снова начинает выполняться условие  $g^2 \gg 4k_6 w_0$ , и

$$p = -k_3^{-1} k_6^{-1} g (k_2' + k_7 z) \quad (16)$$

Сравнение выражения (9), (12) и (16) для различных углеводородов и сильных ингибиторов показывает, что при переходе через критическую точку стационарные концентрации активных центров и гидроперекиси резко возрастают, что приводит к соответствующему увеличению скорости окисления. На кривых зависимости периода индукции от концентрации соответственно наблюдают резкий излом.

Быстроту увеличения стационарной концентрации гидроперекиси с уменьшением концентрации  $z$  при переходе через критическую точку можно охарактеризовать количественно значением производной

$$dp/dz \approx (\delta - 1) k_2' k_7 / k_3 k_6$$

Из приведенного выражения следует, что величина производной и, следовательно, «резкость» излома на кривых зависимости периода индукции от концентрации пропорциональна константе ингибирования  $k_7$ .

С физической точки зрения переход через критическую концентрацию сопровождается переходом от области медленного заингибиованного процесса с линейным обрывом цепей на ингибиторе и преобладающей ролью спонтанного инициирования к области быстрого процесса окисления с квадратичным обрывом и преобладающей ролью инициирования за счет разветвляющего продукта. Критическую концентрацию ингибитора можно определить как такую концентрацию, при которой ингибиованное окисление идет как неразветвленный цепной процесс, и при постоянной концентрации ингибитора стационарная концентрация радикалов определяется выражением (15).

В реальных условиях, когда концентрация ингибитора не поддерживается постоянной с помощью искусственных приемов, происходит уменьшение исходной концентрации  $z_0$  в процессе окисления. Концентрации  $r$  и  $p$  при этом увеличиваются. До тех пор, пока  $z > z_k$ , наблюдают период торможения, возрастающий с увеличением разности  $z_0 - z_k$ . При  $z_0 \leq z_k$  период торможения мал и обычно лишь незначительно растет с увеличением  $z_0$ . При достижении значения  $z_0 = z_k$  и дальнейшем увеличении концентрации ингибитора наблюдают быстрое возрастание периода торможения. За меру периода торможения можно принять время  $\tau$ , за которое концентрация ингибитора в ходе окисления уменьшается от  $z_0$  до  $z_k$ . Тогда излом на кривой зависимости  $\tau$  от  $z_0$  будет определять критическую концентрацию. Такой метод обладает хорошей точностью в случае сильных ингибиторов, когда излом достаточно резкий.

В более сложных схемах ингибионного окисления помимо перекрестной рекомбинации перекисных и ингибиторных радикалов необходимо учитывать и другие реакции ингибиторного радикала [9]. Прямое использование условий (3) и (4) для таких схем приводит к системам нелинейных алгебраических уравнений порядка выше второго, и получить выражение для критической концентрации через элементарные константы, как правило, нельзя.

Вывод выражения для критической концентрации существенно упрощается на основе следующих соображений.

В критической точке концентрация радикалов определяется соотношением (15). Это соотношение получается, если в уравнении (5) схемы 1 положить

$$f(z, p, r, y) = \delta k_3 p - k_7 z r - k_8 r y = 0 \quad (17)$$

С учетом выражения (17) из (5) сразу получается уравнение (15). С учетом (6) и (7) из (17) легко получается выражение (13) для критической концентрации.

Интересно отметить, что условие (17) можно представить с учетом (7) в виде равенства

$$\delta k_3 p = 2 k_7 z r,$$

имеющего простой физический смысл: критический режим достигается, когда скорость обрыва на ингибиторе становится равной скорости вырожденного разветвления.

Условие (3) для произвольной схемы можно записать в виде

$$dr/dt = w_0 + f(z_i, p, r, y_i) - k_6 r^2 = 0, \quad (18)$$

где  $f(z_i, p, r, y_i)$  — билинейная функция, вид которой определяется конкретной схемой попарных взаимодействий ингибиторов  $Z_i$  и их радикалов  $Y_i$ . Очевидно, что, как и в рассмотренной выше схеме 1, критическая концентрация радикалов при  $z_i = z_k$  определяется соотношением (15), т. е. критическое условие в общем случае принимает вид

$$f(z_i, p, r, y_i) = 0 \quad (19)$$

Порядок уравнения (19) по концентрации  $r$  обычно ниже, чем порядок уравнения (3), и задача нахождения критической концентрации существенно упрощается. Используя условие (19), удается проанализировать ряд сложных кинетических схем ингибионного окисления.

**Схема 2.** Помимо реакций обрыва на ингибиторе  $Z$  и его радикале  $Y$ , имеет место реакция продолжения цепи через ингибиторный радикал  $Y + PH + O_2 \rightarrow Z + PO_2 (k_{10})$ . Роль этой реакции велика при ингибионии окисления углеводородов ароматическими аминами, в частности фенил-β-нафтиламином [10]. Критические условия имеют вид

$$f(z, p, r, y) = \delta k_3 p - k_7 z r - k_8 r y + k_{10}' y = 0 \quad (20)$$

$$dp/dt = k_2' r - k_3 p + k_7 z r = 0 \quad (21)$$

$$dy/dt = k_7 z r - k_8 r y - k_{10}' y = 0 \quad (22)$$

Здесь и далее  $k_{10}' = k_{10} [PH]$ . Последовательное исключение переменных дает соотношение

$$r = \delta k_{10}' k_8^{-1} g^{-1} (k_2' + k_7 z) \quad (23)$$

В критическом режиме концентрация радикалов определяется выражением (15). Подставляя (15) в (23), замечаем, что одновременное выполнение этих условий возможно лишь при достаточно больших концентрациях ингибитора, когда  $g > 0$ . Равенство  $g = 0$ , как и в схеме 1, дает значение

$$z_{k1} = \delta k_2' / (2 - \delta) k_7 \quad (24)$$

Разрешая условие (23) относительно  $z$  после подстановки (15), получаем выражение для критической концентрации

$$z_{k2} = \delta k_2' [k_8(w_0/k_6)^{1/2} + k_{10}'] / k_7 [(2-\delta) k_8(w_0/k_6)^{1/2} - \delta k_{10}'] \quad (25)$$

Сравнивая условия (24) и (25), нетрудно показать, что  $z_{k2} > z_{k1}$ , причем  $z_{k2}$  стремится к  $z_{k1}$ , как к своему пределу при уменьшении  $k_{10}'$ . Отсюда можно сделать вывод, что при одинаковых константах ингибиования фенолы имеют меньшую критическую концентрацию, чем амины. Соответственно период торможения окисления у фенолов, действующих по схеме 1, больше, чем у аминов, действующих по схеме 2 [11–13].

При увеличении  $z$  в соответствии с выражением (23) концентрация перекисных радикалов асимптотически стремится к минимальному значению

$$r_{\min} = \delta k_{10}' / (2-\delta) k_8 \quad (26)$$

Отсюда в соответствии с выражением (1) следует, что при достаточно большой концентрации ингибитора  $z$  скорость окисления перестает зависеть от  $z$ . Концентрация ингибиторных радикалов при этом продолжает возрастать с увеличением  $z$ . Экспериментально данное явление может обнаруживаться как «верхняя» критическая концентрация. Существование «верхней» критической концентрации обнаружено экспериментально и обосновано теоретически на иных соображениях в работах [11, 12]. Однако явное выражение для  $z_{k2}$  через элементарные константы получено впервые.

Интересно отметить, что соотношение (25) дает верхний предел активности ингибиированного радикала, характеризуемой константой  $k_{10}'$

$$k_{10}' = (2-\delta) \delta^{-1} k_8 (w_0/k_6)^{1/2} \quad (27)$$

Выше этого предела выражение (25) становится отрицательным. Физический смысл данного предела ясен: при большой активности радикала  $Y$  вещество  $Z$  теряет свойства ингибитора.

На основе изложенного можно объяснить, почему критические явления для ингибиторов аминного типа практически не обнаруживаются. Критическая концентрация или отсутствует вовсе или не может быть определена по зависимости  $t$  от  $z_0$  вследствие нерезкости излома на графике этой зависимости.

В последнее время появились данные [14] о возможности продолжения цепи окисления в результате распада хинолидных перекисей на радикалы при использовании фенолов в качестве ингибиторов. Рассмотрим влияние этого фактора на критические явления.

**Схема 3.** К реакциям схемы 1 добавляется распад молекулярного продукта  $M_i \rightarrow \gamma PO_2(k_m)$ . Здесь  $\gamma$  — выход радикалов на молекулу  $M_i$ . Несложный расчет дает значение критической концентрации

$$z_k = \delta k_2' / [2 - (\delta + \gamma)] k_7 \quad (28)$$

Из выражения (28) следует, что эффект распада хинолидных перекисей может проявляться как увеличение выхода разветвлений.

Остановимся коротко на количественных оценках неаддитивного синергического эффекта. Для ряда случаев эффекты такого рода объяснены с привлечением сильно упрощенных схем ингибиированного окисления [15, 16]. В частности, получено выражение для критической концентрации ингибиторов в присутствии разрушителей гидроперекисей — сульфидов. Рассмотрим здесь более сложный случай синергизма, обусловленного регенерацией активного ингибитора [13].

**Схема 4.** К реакциям схемы 2 добавляется взаимодействие второго ингибитора  $X$  с радикалом  $Y$  первого ингибитора:  $X+Y \rightarrow Z+Y_1(k_x)$ . Предполагается, что  $Y$  гораздо более активен, чем  $Y_1$ . Поэтому учитывается лишь одна эта реакция. Система уравнений, описывающая эту схему, от-

личается от систем (20) — (22) лишь тем, что в уравнение (22) добавляет-  
ся величина  $k_{xx}y$ . Тем же способом получаем выражение для концентрации  
радикалов в стационарном режиме окисления

$$r = \{\delta k_2' (k_x x + k_{10}') - [(1-\delta) k_x x - \delta k_{10}'] k_7 z\} / k_8 [(2-\delta) k_7 z - \delta k_2'] \quad (29)$$

Разрешая выражение (29) относительно  $z$  после подстановки (15), полу-  
чаем значение критической концентрации в присутствии добавки

$$z_{xx} = \delta k_2' [k_8 (w_0/k_8)^{1/2} + k_{10}' + k_{xx}] / k_7 [(2-\delta) k_8 (w_0/k_8)^{1/2} - \delta k_{10}' + (1-\delta) k_x x] \quad (30)$$

При  $x=0$  выражения (29) и (30) естественным образом переходят в (23)  
и (25) соответственно. Возрастание  $x$  приводит к уменьшению критической  
концентрации  $z_{xx}$  и, следовательно, к увеличению периода торможения про-  
цесса окисления, что согласуется с экспериментальными данными [13].

Анализ соотношений (29), (30) показывает, что при постоянной сум-  
марной концентрации смеси ингибиторов увеличение доли  $x$  может приве-  
сти к неаддитивному росту периода торможения, т. е. обнаруживается си-  
нергизм действия смеси.

В заключение автор благодарит Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышева,  
В. Ф. Цепалова и Е. Т. Денисова за постановку задачи и плодотворные  
дискуссии.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Ю. Т. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, 1961.
2. Н. М. Эмануэль, А. Б. Гагарина, Успехи химии, 35, 619, 1966.
3. П. И. Левин, В. В. Михайлов, Успехи химии, 39, 1687, 1970.
4. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ГХТИ, 1934.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
6. А. Б. Гагарина, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 444.
7. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 28, 1964.
8. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления угле-  
водородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
9. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 42, 361, 1973.
10. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 152, 110, 1963.
11. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. И. Молина, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляп-  
ников, Высокомолек. соед., 8, 1405, 1966.
12. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек.  
соед., 8, 769, 1966.
13. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 182, 870, 1968.
14. В. А. Рогинский, Л. Г. Плаханова, В. З. Дубинский, Г. А. Никифоров, В. Б. Мил-  
лер, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1327.
15. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Ж. физ. химии, 39, 2418, 1965.
16. Г. И. Лихтенштейн, Я. Г. Урман, Высокомолек. соед., 5, 1016, 1963.