

УДК 541(64+124.7)

**О СИНЕРГИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ СМЕСЕЙ ИНГИБИТОРОВ
В ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ**

Ериков Ю. А., Гладышев Г. П.

Проведен анализ вопросов синергизма с общих позиций теории цепных реакций. Рассмотрены синергетические смеси двух ингибиторов, один из которых уменьшает скорость вырожденного разветвления, синергетические смеси фотоабсорбера и антиоксиданта, синергетические смеси, содержащие вещество, регенирующее эффективный ингибитор, а также синергизм в неразветвленных цепных реакциях. Получены теоретические формулы, связывающие эффективность ингибирования смесями с составом смесей через элементарные константы. Теоретические зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Понятие синергизма в области стабилизации полимеров и низкомолекулярных соединений относится к явлению, связанному с неаддитивным сложением ингибирующих эффектов компонентов стабилизирующих смесей. Использование синергетических композиций позволяет добиваться высокой эффективности стабилизации при относительно малом содержании стабилизирующих добавок в заданных системах. Поэтому естественно, что экспериментальному изучению синергизма посвящены многие работы [1–7]. В теоретическом плане подробно разработаны лишь отдельные вопросы синергизма для вырожденно-разветвленных цепных реакций окисления [8–10]. В целом проблема содержит ряд неясных моментов, начиная от основных определений и кончая трактовкой тех или иных эффектов. В данной статье авторы делают попытку рассмотреть вопросы синергизма с общих позиций.

Наиболее полно синергизм можно определить как явление неаддитивного усиления катализического или ингибирующего действия смеси добавок на тот или иной химический процесс. (Явление неаддитивного ослабления действия смеси добавок называют антагонизмом.) Параметром, по которому определяется неаддитивность, является концентрация добавок смеси. Если эффект действия смеси больше, чем сумма эффектов действия отдельных компонентов при тех же концентрациях, что и концентрации в смеси, имеет место синергизм.

Следует отметить, что предлагаемое определение охватывает не только процессы окисления органических веществ, но также различные цепные и катализитические процессы в химии и биохимии. Ниже будут рассмотрены в основном синергетические эффекты при ингибировании.

Для количественной оценки эффекта синергизма можно использовать различные кинетические характеристики процесса. С практической точки зрения предпочтительной оказывается оценка синергетических эффектов ингибирования с использованием величин периодов индукции. Помимо простоты экспериментального определения, период индукции «учитывает» замедляющее действие не только самих ингибиторов, но и продуктов их превращения.

При оценке по периодам индукции эффект синергизма может быть охарактеризован разностью

$$\Delta\tau_{\text{син}} = \tau_{12} - (\tau_1 + \tau_2) \quad (1)$$

или относительной величиной

$$s_r = \Delta\tau_{\text{син}} / (\tau_1 + \tau_2), \quad (2)$$

где τ_{12} — период индукции процесса в присутствии смеси компонентов при их суммарной концентрации $z_{1,2} = z_1 + z_2$, τ_1 , τ_2 — периоды индукции в присутствии либо только первого, либо только второго компонента при концентрациях z_1 и z_2 соответственно.

При оценке синергизма по скоростям брутто-процесса в уравнения (1) и (2) вместо τ_i следует подставлять обратные значения соответствующих скоростей w_i . В этом случае эффект синергизма характеризуется относительной величиной

$$s_w = w_1 w_2 / [w_{12} (w_1 + w_2)] - 1 \quad (3)$$

Иногда полагают [5], что синергизмом следует считать лишь такое явление, при котором ингибирующая эффективность смеси выше, чем любого компонента в отдельности, взятого в концентрации, равной суммарной концентрации смеси. Этот случай характеризуется появлением максимума на диаграммах типа состав — период индукции. Введение такого определения обусловлено существованием критических концентраций для некоторых типов добавок [9, 11], и для таких добавок, очевидно, следует вводить указанное ограничение в определение синергизма. В общем случае такое ограничение обедняет понятие синергизма, исключая из рассмотрения неаддитивное поведение добавок при отсутствии максимума на диаграмме состав — кинетическая характеристика. Целесообразно оба эти случая рассматривать вместе и характеризовать их как явления экстремального и простого синергизма.

С теоретической точки зрения оценка торможения по величине периода индукции страдает тем недостатком, что представляет собой интегральную характеристику сложного процесса и связь с константами элементарных актов чаще всего неизвестна. Кроме того, как и всякие интегральные характеристики, период индукции в отличие от элементарных констант зависит от начальных и краевых условий. Тем не менее поскольку подавляющая часть экспериментальных данных по ингибированию в целом и по синергизму в частности оценивается по периодам индукции, следует искать теоретические зависимости между этой интегральной характеристикой и константами элементарных актов процесса. Ниже будут рассмотрены некоторые из этих зависимостей.

Синергизм, обусловленный добавкой, уменьшающей скорость вырожденного разветвления. Важный класс составляют синергические смеси двух ингибиторов, один из которых обрывает цепи окисления, а другой разрушает гидроперекиси (ГП).

В качестве ингибиторов, обрывающих цепи, широко используют алкилзамещенные фенолы и амины, в качестве разрушителей ГП — элементоорганические соединения: сульфиды, фосфороорганические, комплексные соединения металлов с переменной валентностью и др. [3].

Из ингибиторов окисления углеводородов наиболее подробно исследованы бисфенолы [4]. Эти ингибиторы обладают малым значением критической концентрации z_k . Если начальная концентрация ингибитора $z_0 > z_k$, наблюдают период индукции τ , выражющийся в отсутствии заметного поглощения кислорода. При $z_0 < z_k$ период индукции мал и лишь незначительно возрастает с увеличением z_0 . Поэтому в случае бисфенолов с хорошей степенью точности можно считать, что τ равно времени, за которое начальная концентрация z_0 уменьшится до z_k [9, 10]. При $z > z_k$ скорость расходования ингибитора с хорошей точностью описывается выражением

$$-dz/dt = w_0/f, \quad (4)$$

где w_0 — скорость инициирования; f — стехиометрический коэффициент ингибирования.

Это выражение лежит в основе ингибиторного метода определения скорости инициирования [12]. В случае окисления полиолефинов в расплаве при $z > z_k$ также наблюдают, как правило, практически нулевой порядок по расходованию ингибитора [13]. В соответствии с принятым выше определением периода индукции из (4) следует

$$\tau = -f \int_{z_0}^{z_k} dz / w_0 = w_0^{-1} (z_0 - z_k) \quad (5)$$

В случае бисфенолов и ряда монофенолов критическая концентрация простым образом связана с элементарными константами [10]

$$z_k = \delta k_2' / k_7 (f - \delta), \quad (6)$$

где k_2' — константа скорости реакции продолжения цепи окисления $\text{PO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}^{\cdot}$, умноженная на концентрацию лабильных атомов водорода

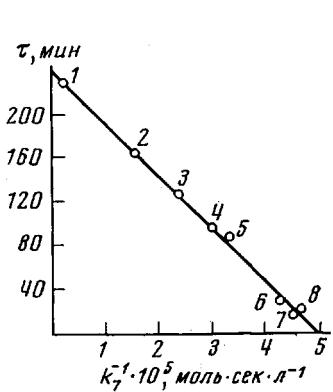


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость периода индукции окислительной деструкции полипропилена от обратной величины константы ингибирования:

1 — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет. бутилфенол); 2 — тетра-[(4-окси-3,5-ди-трет. бутилфенил)-этокси] силан; 3 — 4,4'-бис-(6-ди-трет. бутилфенол); 4 — 2,2'-метилен-бис-(4,6-ди-трет. бутилфенол); 5 — 4,4'-метилен-бис-(2,6-ди-трет. бутилфенол); 6 — 3,3'-5,5'-тетра-трет. бутил-2,2'-дигидроксидифенил; 7 — 2,6-ди-трет. бутил-4-метилфенол; 8 — 2,4, 6-три-трет. бутилфенол

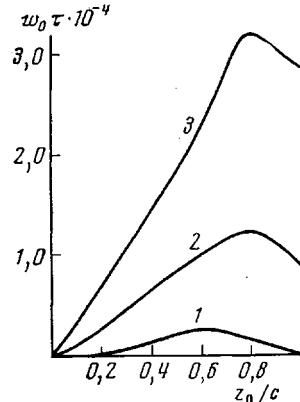


Рис. 2

Рис. 2. Теоретические диаграммы состав — период индукции для ингибионированного окисления углеводорода при $c \cdot 10^3 = 1$ (1), 2 (2) и 4 моль/л (3)

рода $[\text{RH}]$, k_7 — константа скорости ингибирования реакции $\text{PO}_2 + \text{InH} \rightarrow \text{POOH} + \text{In}$, δ — выход радикалов на молекулу распадающейся ГП.

Из выражений (5) и (6) следует

$$\tau = f z_0 / w_0 - \delta f k_2' / w_0 k_7 (f - \delta), \quad (7)$$

т. е. τ линейно зависит от обратной величины константы ингибирования k_7 . Для экспериментальной проверки соотношения (7) достаточно знать значения τ и k_7 при постоянном значении z_0 (величины δ , k_2' — постоянны для данного вещества, величина f — практически одинакова для групп родственных ингибиторов [14]). К сожалению, лишь в немногих работах значения τ и k_7 определены в одинаковых условиях. Поэтому на рис. 1 приведена зависимость значений τ , определенных в опытах по окислению полипропилена (180° , давление O_2 200 torr) [13], от обратных величин k_7 , определенных в опытах по окислению этилбензола*. Очевидно,

* Данные любезно предоставлены Цепаловым В. Ф. и Харитоновой А. А.

приведенные данные хорошо согласуются с соотношением (7). Следовательно, введенное выше определение τ и выражение (6) для z_k качественно правильно описывают процесс ингибиции в рассматриваемом случае.

Следует заметить, что на глубоких стадиях расходования ингибитора до значений $z \leq z_k$ наблюдается отклонение от закона нулевого порядка (4), и в целом кинетика расходования ингибитора лучше описывается законом первого порядка [13]. Такое отклонение, вероятнее всего, связано со вторичными реакциями продуктов окисления ингибитора, а также с возрастающей долей испарения ингибитора [15].

Введение в систему вместе с бисфенолом разрушителя ГП (например, органического сульфида) существенно увеличивает период индукции, и наблюдают синергизм экстремального типа [9, 13]. Этот факт количественно объясняется на основе данных выше определений.

Критическая концентрация бисфенола в присутствии сульфида описывается выражением [10]

$$z_k = \delta k_2' / [f(1 + k_3^{-1} k_5 s) - \delta] k_7, \quad (8)$$

где k_3 — константа распада ГП, k_5 — константа взаимодействия ГП с добавкой, s — концентрация добавки. Из уравнения (8) видно, что добавление синергиста — разрушителя ГП — равносильно увеличению коэффициента ингибиции и приводит к уменьшению $z_k \cdot \tau$, следовательно, в соответствии с выражением (5) к увеличению τ . Полагая

$$z_0 + s_0 = c = \text{const} \quad (9)$$

и подставив выражение (8) в (5), получают аналитическое выражение для теоретической диаграммы состав смеси — период индукции

$$\tau_{12} = f z_0 w_0^{-1} - \delta f k_2' k_7^{-1} w_0^{-1} [(f - \delta + f k_3^{-1} k_5 c) - f k_3^{-1} k_5 z_0]^{-1} \quad (10)$$

При уменьшении z_0 в пределах $c \leq z_0 \leq z_k$ величина τ_{12} проходит через максимум в соответствии с экспериментом для систем данного типа. На рис. 2 приведены диаграммы, рассчитанные при разных концентрациях смеси со значениями констант, характерными для окисления углеводородов: $w_0 = 10^{-7}$ моль/л⁻¹·сек⁻¹, $\delta = 0,2$, $k_2' = 10^2$ сек⁻¹, $k_7 = 10^4$ л·моль⁻¹·сек, $f = 2$, $k_3 = 10^{-6}$ сек⁻¹, $k_5 = 10^{-2}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹.

Синергизм действия смеси фотоабсорбера и антиоксиданта. Синергические смеси широко применяют в целях стабилизации полимеров против фотоокислительной деструкции [3, 4]. Однако теоретически синергизм этого типа не рассматривался ранее. Рассмотрим здесь наиболее простой случай, когда антиоксидант лишь обрывает цепи окисления, а светостабилизатор лишь поглощает свет. Тогда роль света сводится к увеличению скорости инициирования и скорости разложения ГП [16]. Поэтому для расчета периода индукции фотоокислительного процесса можно использовать уравнение (7), положив в нем $\delta = \delta_\Phi$, $w_0 = w_\Phi$.

Величина δ_Φ представляет собой выход радикалов на молекулу ГП при разложении ГП под действием света. Эта величина зависит от энергии поглощенного кванта и обычно выше выхода при термическом разложении ГП [17]. Помимо этого, при невысоких температурах эксплуатации полимеров скорость фоторазложения ГП существенно выше скорости термического разложения, и последним можно пренебречь [18].

Величина w_Φ представляет собой скорость фотохимического инициирования, обусловленного примесями. Для плоского образца [19]

$$w_\Phi = \gamma J_0 \epsilon x (1 - T) / (\epsilon_1 x + \epsilon_2 a), \quad (11)$$

где γ — квантовый выход фотоинициирования, J_0 — интенсивность падающего света (для упрощения полагаем свет монохроматическим), x , a — концентрации инициирующей примеси и абсорбера соответственно ϵ_1 ,

ε_2 — их коэффициенты экстинкции, T — пропускание

$$T = 10^{-(\varepsilon_1 x + \varepsilon_2 a) L}, \quad (12)$$

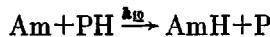
где L — толщина образца. Обычно $\varepsilon_1 x \ll \varepsilon_2 a$.

С учетом вышесказанного $\tau_{12} \gg \tau_1 + \tau_2$ и в соответствии с формулами (1) и (7) эффект синергизма при фотоокислении равен

$$\Delta \tau_{\text{сн}} = \frac{\varepsilon_2 a}{\gamma J_0 \varepsilon_1 x (1-T)} \left[z_0 + \frac{\delta_\Phi k'_2}{(f - \delta_\Phi) k_7} \right] \quad (13)$$

Полагая $a + z_0 = \text{const}$, на основе выражения (13) несложно показать, что при определенных значениях параметров могут быть получены диаграммы состав $-\Delta \tau_{\text{сн}}$ экстремального типа. Однако, насколько известно авторам, в литературе таких диаграмм не имеется, хотя для отдельных систем получен значительный синергический эффект при определенных составах смеси антиоксидант — абсорбер [4].

Синергизм, обусловленный добавкой вещества, регенерирующего эффективный ингибитор. Подробное количественное исследование синергизма, обусловленного регенерацией более эффективного ингибитора под действием второго компонента, проведено на примере смесей аминов и фенолов [20, 21]. Синергизм в этих системах обеспечивается реакцией радикального взаимодействия ингибиторов $\text{Am} + \text{PhOH} \xrightarrow{k_x} \text{AmH} + \text{PhO}$ (Am — аминный радикал, PhO — феноксильный радикал). Дополнительное усиление эффекта ингибирования достигается также в результате уменьшения концентрации активных радикалов Am , продолжающих цепь по реакции



Период индукции в смеси таких ингибиторов может быть рассчитан также по уравнению (5), но вместо z_k следует подставить [10] выражение для критической концентрации амина

$$z_{k*} = \delta k'_2 [k_8 (w_0/k_8)^{1/2} + k_{10}' + k_{xx}] / k_7 [(f - \delta) k_8 (w_0/k_8)^{1/2} - \delta k_{10}' + (1 - \delta) k_{xx}], \quad (14)$$

где x — концентрация фенола, $k_{10}' = k_{10} [\text{PhH}]$, k_8 — константа рекомбинации перекисных радикалов, k_8 — константа скорости реакции рекомбинации $\text{PO}_2 + \text{Am}$, остальные обозначения те же, что и выше.

Анализ соотношения (5) после подстановки выражения (14) показывает, что при постоянной суммарной концентрации смеси ингибиторов увеличение доли фенола может привести к неаддитивному росту периода торможения. В частности, может наблюдаться явление экстремального синергизма.

Синергизм в неразветвленных цепных реакциях. Данное выше определение позволяет обобщить понятие синергизма при ингибировании и на неразветвленные цепные процессы, в частности на процессы полимеризации и деполимеризации.

Введение в систему сополимеризующихся добавок может привести к изменению реакционной способности радикала-носителя цепи в реакции с ингибитором [22, 23].

Типичным примером является ингибированная полимеризация стирола в присутствии винилацетата, когда неактивный радикал стирола выменивается на активный радикал поливинилацетата, который взаимодействует с молекулой ингибитора с повышенной скоростью. Количественный расчет такого вида синергизма может быть легко сделан с использованием общей теории сополимеризации [24, 25]. С совершенно аналогичным механизмом может быть связан синергизм или антагонизм при цепной деполимеризации виниловых мономеров в присутствии различных непредельных соединений и кислорода. Явление синергизма может привести, казалось бы, к парадоксальному случаю, когда присутствие кислорода благоприятно

влияет на сохранение свойств полимером, стабилизированным антиоксидантом. Такое явление легко наблюдать при деполимеризации сополимера с низкой предельной температурой, когда присутствующий в системе кислород не участвует в реакции ингибирования, а реагирует только с неактивным по отношению к ингибитору алкильным радикалом — носителем цепи, превращая его в перекисный. Таким образом, например, алкильный радикал, реагирующий с молекулой ингибитора с константой скорости порядка $10^{-1} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$, выменивается на радикал PO_2 , взаимодействующий с радикалом ингибитора с соответствующей константой $10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$.

К рассматриваемому виду синергизма (антагонизма) можно отнести и многие другие явления, связанные с изменением активности инициирующих и ведущих цепь радикалов. Эффекты синергизма в подобных случаях могут быть предсказаны цепной теорией.

Как показано в последние годы, для регулирования глубокой радикальной полимеризации может успешно использоваться метод слабого ингибирования [26]. В частности, для экстренной остановки процесса в полимеризационную систему со слабым ингибитором напускают воздух. В результате синергического действия кислорода и слабого ингибитора наблюдается весьма быстрая остановка процесса. Здесь, как и в разобранных выше случаях, эффект синергизма поддается количественной оценке на основе теоретически рассчитанных скоростей брутто-процесса с использованием общепринятой схемы полимеризации [25].

В присутствии кислорода, но без ингибитора стационарная скорость полимеризации равна

$$w_1 = k_2(w_0/k_6)^{1/2}m, \quad (15)$$

где m — концентрация мономера.

В присутствии слабого ингибитора без доступа воздуха стационарная скорость полимеризации равна

$$w_2 = k_1 w_0 m / 2k_9 z \quad (16)$$

При одновременном воздействии кислорода и слабого ингибитора стационарная скорость полимеризации становится равной

$$w_{12} = k_2 w_0 m / 2k_1 z \quad (17)$$

В уравнениях (15)–(17) использованы помимо введенных выше следующие обозначения: k_2 — константа скорости реакции $\text{PO}_2 + \text{M}$ (мономер), k_1 — константа скорости реакции $\text{P} + \text{M} \rightarrow \text{P}'$, k_9 — константа скорости реакции $\text{P} + \text{InH}$, k_7 — константа скорости реакции $\text{PO}_2 + \text{InH}$, z — концентрация ингибитора.

В соответствии с формулой (3) эффект синергизма равен

$$s_w = \frac{2k_1 k_7 z}{2k_2 k_9 z + k_1 (k_6 w_0)^{1/2}} - 1 \quad (18)$$

Если принять следующие значения [26]: $k_1 = 10^2$, $k_2 = 1$, $k_6 = k_7 = 10^4$, $k_9 = 10 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$; $w_0 = 10^{-7} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$; $z = 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$, то $s_w \approx 10^3$. Как следует из выражения (18), эффект неаддитивен.

Таким образом, проведенный в статье анализ показывает, что на основе простых схем ингибированных цепных процессов можно с хорошей точностью прогнозировать поведение во времени различных систем.

В заключение авторы благодарят Н. М. Эмануэля за постановку задачи и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Госхимиздат, 1961.
2. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Е. Неймана, «Наука», 1964.
3. G. Scott, Atmospheric oxidation and antioxidants, London — New York, 1965.
4. О. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», 1972.
5. П. И. Левин, В. В. Михайлов, Успехи химии, 39, 1687, 1970.
6. К. У. Ingold, Chem. Rev., 61, 563, 1961.
7. Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1056.
8. Г. И. Лихтенштейн, Я. Г. Урман, Высокомолек. соед., 5, 1016, 1963.
9. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Ж. физ. химии, 39, 2418, 1965.
10. Ю. А. Ершов, Высокомолек. соед., A18, 2707, 1976.
11. Н. М. Эмануэль, А. Б. Гагарина, Успехи химии, 35, 619, 1966.
12. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
13. Ю. А. Шляпников, Диссертация, 1967.
14. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
15. Н. М. Ливанова, А. П. Марьин, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B18, 410, 1976.
16. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391, 1973.
17. R. M. Noyes, Progress in reaction kinetics, v. 1, N. Y., 1961, p. 129.
18. Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, А. А. Батурина, Кинетика и катализ, 7, 596, 1966.
19. Ю. А. Ершов, Г. Е. Кричевский, Успехи химии, 43, 537, 1974.
20. М. Я. Мескина, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Нефтехимия, 11, 213, 1971.
21. М. Я. Мескина, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 213, 1124, 1973.
22. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 216.
23. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 76.
24. А. Алfreй, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
25. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
26. Г. П. Гладышев, Д. Х. Китаева, В. А. Попов, Е. Н. Пеньков, Докл. АН СССР, 215, 898, 1974.