

УДК 541.64:547(538.141+561)

ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ФЕНОЛАМИ. АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ

Курбатов В. А., Борейко Н. П., Лиакумович А. Г.

Изучен процесс окислительной полимеризации стирола в присутствии различных фенолов. Кинетика реакции является ступенчатой и характеризуется наличием первичного τ_1 и вторичных τ_i периодов индукции. Изменение τ_1 в зависимости от концентрации фенола и кислорода подчиняется известным закономерностям. Ступенчатый характер кинетики свидетельствует о периодическом, автоколебательном накоплении вторичного ингибитора в системе, образующегося из исходных продуктов в ходе радикально-цепной реакции. Изучено влияние исходной концентрации фенола и кислорода и скорости иницирования на автоколебательный режим полимеризации. Делается вывод об участии фенолов и продуктов их окислительного превращения в образовании вторичного ингибитора. Обсуждаются общие закономерности и предложен гипотетический механизм явления.

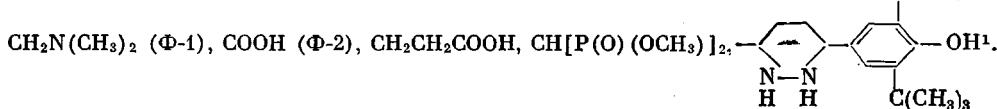
Фенолы хорошо изучены как ингибиторы окисления органических субстратов [1–3]. Однако исследование их влияния на радикальную полимеризацию виниловых мономеров носит в основном частный характер. Так, достаточно подробно изучена кинетика ингибирования фенолами инициированной полимеризации MMA [4, 5]. Показано, что функция данного класса соединений как ингибиторов реализуется лишь в присутствии кислорода, и в работе [6] выведены основные кинетические зависимости.

Кинетика радикально-цепных реакций при наличии ингибиторов, в том числе и фенолов, независимо от их природы, как правило, имеет два ярко выраженных участка: торможения и стационарности. Известны случаи, когда кинетическая кривая является S-образной, причем скорость процесса во времени проходит через минимум. Это наблюдалось при окислении кумола и ПП, ингибированном пирокатехинфосфитами и 2-окси-5-метилбензилсульфидом [7, 8], когда истинный ингибитор образуется из исходного продукта в ходе радикально-цепного процесса.

В данной работе сообщается о новом типе кинетики полимеризации мономеров, ингибированной фенолами, на примере стирола.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом. В качестве инициатора применяли ДАК, перекристаллизованный из спирта; использовали свежеперегнанный промышленный стирол, не содержащий ингибиторов. Исходную концентрацию кислорода в мономере задавали продувкой газами с различным его содержанием. Фенолы очищали перекристаллизацией из спирта.

Исследовали гидрохинон (ГХ), *n*-*трет*-бутилпирокатехин (ТБК) 2,6-ди-*трет*-бутилфенолы со следующими заместителями в положении 4: CH₃, H, C(CH₃)₃, CH₂OCH₃, C(CH₃)₃¹.



Концентрацию фенола Ф-1 определяли калориметрически по интенсивности окраски комплекса, образуемого метилоранжем с бензиламинным фрагментом².

¹ Отдельные фенолы были любезно предоставлены В. В. Ершовым и Б. Е. Ивановым.

² Методика разработана в лаборатории А. Г. Панкова (НИИМСК).

Кинетика полимеризации стирола в присутствии фенолов и кислороданосит ярко выраженный ступенчатый характер и характеризуется наличием первичного τ_1 и вторичных τ_2 периодов индукции (рис. 1).

Коэффициенты акцептирования f_i , вычисленные при различных скоростях инициирования и $[\Phi]_0$ по формуле $\tau_1 w_i / [\Phi]_0$ (w_i — скорость инициирования), составляют $\sim 10^{-2}$.

Для прочих четырехзамещенных фенолов получены идентичные по порядку значения. Столь низкие величины f_i можно объяснить тем фактом,

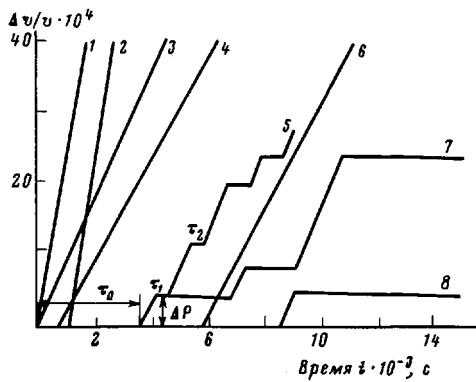


Рис. 1

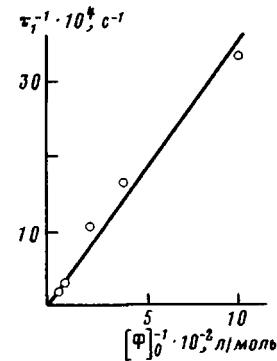


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации стирола при 60°: 1, 3 — без ингибитора, 2 — $[\Phi\text{-I}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4 — $[\text{ДОХ}]_0 = 10^{-4}$, 5 — $[\Phi\text{-I}]_0 = 7,5 \cdot 10^{-3}$, 6 — $[\text{ДФФД}]_0 = 10^{-4}$, 7 — $[\text{ГХ}]_0 = 10^{-2}$, 8 — $[\text{ТБК}]_0 = 10^{-3}$ моль/л; $w_i = 36 \cdot 10^{-8}$ ($1, 2$) и $6,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с ($3-8$)

Рис. 2. Зависимость обратных периодов индукции от $[\Phi\text{-I}]_0$ ($w_i = 6,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с, продувка техническим азотом. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, был найден при использовании более крупного масштаба)

что они являются эффективными. Действительно, в соответствии с работами [6, 8], период индукции в присутствии кислорода определяется выражением

$$\tau_1 = \frac{fk_7[\text{O}_2]_0[\Phi]_0}{(k_2[\text{M}] + k_7[\Phi]_0)w_i}, \quad (1)$$

где f — максимально возможный коэффициент акцептирования, в данном случае равный 2; k_7 и k_2 — константы скорости реакций $\text{R}\text{O}_2 + \Phi$ и $\text{R}\text{O}_2 + \text{M}$ соответственно; M — мономер; $[\text{O}_2]_0$ — исходная концентрация растворенного в мономере кислорода. Это подтверждается и результатом увеличения периода индукции с ростом $[\text{O}_2]_0$.

При обработке полученных данных в координатах $\tau_1^{-1} - [\Phi]_0^{-1}$ (рис. 2) и $\tau_1^{-1} - [\text{O}_2]_0^{-1}$ (в последнем случае по двум точкам для воздуха и кислорода) были вычислены константы скорости k_7 , которые составили $2,4 \cdot 10^4$ и $1,25 \cdot 10^4$ л/моль·с соответственно, а концентрация растворенного кислорода в первом случае при использовании технического азота $3,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для фенола Ф-2 получены значения $k_7 \sim 10^4$ л/моль·с, $[\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (продувка воздухом). Подобные значения констант скорости реакции стерически затрудненных фенолов с полистирилперекисными радикалами являются типичными [9]. Более того, используя корреляционную зависимость $\lg k_7 - \sigma^+$ [1] и значение k_7 для Ф-1, равное $2,4 \cdot 10^4$ л/моль·с, которое следует считать более достоверным, можно получить константу заместителя $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, равную $-0,6$. Подставляя значение частоты v колебания ОН-группы фенола $1,3650 \text{ см}^{-1}$, которое было нами определено методом ИК-спектроскопии в растворе CCl_4 , в зависимость $\nu_{\text{ОН}} - \sigma^-$ [10], находим $\sigma^- = -0,3$, что соответствует $\sigma^+ \approx -0,5$ [11]. Такое совпадение констант ($-0,5$ и $-0,6$) следует считать удовлетворительным. Сопоставляя полученные значения σ с приводимыми в работе [11] для $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, можно сделать

вывод о том, что метиленовая группа в данной серии снижает эффект заместителя в 2–3 раза.

Таким образом, при ингибиции радикальной полимеризации стирола фенолами в присутствии кислорода механизм их действия подчиняется известным закономерностям.

Явление ступенчатой кинетики полимеризации может быть результатом нескольких причин: периодических колебаний температуры; поступлением в систему дополнительных продуктов, таких, например, как кислород; спецификой протекающих химических процессов.

С целью дискриминации перечисленных факторов был проведен ряд специальных экспериментов. Так, изменялся объем дилатометров, теплоносителя, тип термостатирующего устройства. В серии опытов с различными концентрациями фенолов синхронность хода кинетических кривых не наблюдалась. В отсутствие ингибитора образование полимера происходило с постоянной скоростью. В первичном индукционном периоде колебания уровня жидкости в капилляре в пределах чувствительности метода не наблюдалось. Сопоставление регистрируемых значений ΔP (рис. 1) и расчетных, обусловленных изменением объема реакционной массы в результате погрешности термостата, показывает, что последнее минимум в 4 раза меньше. Создание гелиевой атмосферы в капилляре в ходе эксперимента и использование открытых и закрытых дилатометров (шлиф, отпайка) не изменяет общей феноменологической картины. Наконец, замена фенолов на диоксим-*n*-хинон (ДОХ) или дифенил-*n*-фенилендиамин (ДФФД) приводит к полной потере эффекта ступенчатой полимеризации (рис. 1).

Таким образом, однозначно можно считать, что наблюдаемая специфика рассматриваемого процесса связана исключительно с особенностями его кинетики и механизма, а именно с периодическим образованием вторичного ингибитора In_2 , концентрация которого осциллирует во времени. Такой режим изменения содержания продуктов в ходе реакции называется автоколебательным.

В теории ингибиции радикально-цепных процессов аналогии отсутствуют. Однако, в принципе, подобные ситуации известны. Так, наблюдалось периодическое изменение концентрации ионов четырехвалентного церия при катализе окисления карбоновых кислот и их эфиров в кислой среде бромат-ионом, периодические явления при фотосинтезе и ферментативных реакциях [12].

Как и любая колебательная система, данная система характеризуется наличием двух состояний, отличающихся по скорости полимеризации от w_0 (в отсутствие ингибитора) до некоторой w во вторичных индукционных периодах. Поскольку мы имеем дело с закрытой системой, из которой не выводятся и в которую не поступают продукты, то колебания концентрации вторичного ингибитора связаны исключительно с участием в реакции промежуточных продуктов и являются кинетическими, незатухающими в наблюдаемом временном интервале. Так как система находится в двух состояниях относительно долго, а переход между ними осуществляется достаточно быстро, то колебания необходимо считать релаксационными, а систему пороговой. По достижении порогового значения концентрации вторичного ингибитора система переходит в иное состояние. Данные обстоятельства предполагают, что накопление ингибитора должно происходить по степенному закону, автокаталитически. В точках перехода, называемых особыми точками, выполняется условие $k_6[\dot{R}] = k_7[In_2]$. Здесь k_6 — константа скорости квадратичного обрыва кинетических цепей; k_7 — константа скорости линейного обрыва на ингибиторе и $[In_2]$ — пороговая концентрация вторичного ингибитора.

Условием реализации колебательного режима является наличие обратной связи. В данном случае она должна быть отрицательной, так как происходит уменьшение концентрации радикалов, ведущих кинетические цепи от стационарной $[\dot{R}]_0$ до $[\dot{R}]$, т. е. ингибитор или продукт, ответственный за его образование, генерируется в радикально-цепном процессе. Однако должна быть и положительная обратная связь: окончание индук-

ционного периода дает «команду» системе на автокаталитическую генерацию ингибитора или его предшественника. Как следует из рис. 1, величины τ_i и ΔP_i могут сложным образом изменяться во времени. Поэтому мы ограничимся рассмотрением лишь первых двух ступеней.

Для различных фенолов длительность индукционных периодов τ_2 и τ_3 может изменяться при постоянной скорости инициирования. Так, при $w_i = 6,34 \cdot 10^{-8}$ л/моль·с для стерически затрудненных фенолов эти значения составляют $(3-6) \cdot 10^2$ с, а для двухатомных явно больше. Например, в случае $[GX]_0 = 10^{-2}$ моль/л длительность индукционного периода $6 \cdot 10^3$ с, а при $[TBE]_0 = 10^{-3}$ моль/л — $15 \cdot 10^3$ с. Величина ΔP_1 уменьшается с ростом исходной концентрации ингибитора. Концентрациям $[\Phi-2] = 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} моль/л соответствуют значения ΔP_1 $5,76 \cdot 10^{-2}$, $3,84 \cdot 10^{-2}$ и $1,92 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Такая зависимость наблюдается не для всех фенолов; для большинства в исследуемом интервале концентраций величина ΔP_1 постоянна и равна $1,92 \cdot 10^{-2}$, а для 3,5-ди-тет-бутил-4-бензилметилового эфира — $3,84 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Скорость полимеризации во вторичных индукционных периодах зависит от концентрации антиоксиданта. В рамках чувствительности используемого метода данный эффект был отмечен лишь качественно. Тем не менее наблюдается синхронное ее уменьшение практически до нуля с ростом концентрации ингибитора. Соотношение между ΔP_1 и ΔP_2 может быть различным. Однако в большинстве случаев они либо равны, либо ΔP_2 превышает ΔP_1 в 2–4 раза. При скорости инициирования $36 \cdot 10^8$ моль/л·с и концентрации $[\Phi-1]_0 = 10^{-2}$ моль/л ступенчатый характер кинетики исчезает. Однако при увеличении $[\Phi-1]_0$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л он проявляется снова с параметрами: $\Delta P_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $\tau_2 = 6 \cdot 10^2$ с. Скорость полимеризации при этом во вторичном индукционном периоде в 2 раза меньше w_0 . Увеличение $[\Phi-1]_0$ до $6,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л делает ступенчатый характер кинетики еще более явным. При этом $\tau_2 = 3 \cdot 10^3$ с, а $w = 0$, $\Delta P_1 = 1,92 \cdot 10^{-2}$ моль/л, как и в случае предыдущей скорости инициирования. Предельное значение ΔP_1 реализуется также и в случае $w_i = 1,44 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, $[\Phi]_0 = 0,2$ моль/л, при этом $\tau_2 = 1,3 \cdot 10^3$ с. Варьирование исходной концентрации кислорода продувкой стирола азотом, воздухом, кислородом не изменяет величины ΔP_1 , но приводит к снижению скорости полимеризации w до нуля и к уменьшению ΔP_2 в ряду: $5,76 \cdot 10^{-2}$, $3,84 \cdot 10^{-2}$, $1,92 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Наконец, трехкратное перемораживание мономера в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) аннулирует ступенчатый характер кинетики полимеризации. Полученные результаты важны и означают, что исходные продукты количественно влияют на автоколебательный режим ингибирования, а его проявление возможно лишь в определенных границах.

Время достижения особых точек $t_n = \frac{\Delta P_i}{w_0}$ характеризует брутто-скорость образования вторичного ингибитора на данном участке. Приведенные результаты показывают, что фенолы и кислород стимулируют этот процесс. Вместе с тем увеличение скорости инициирования при прочих равных условиях приводит к запаздыванию скорости генерации ингибитора по сравнению со скоростью его расхода, что соответствующим образом отражается на t_n . Отмеченный в ряде опытов факт $\Delta P_2/\Delta P_1 > 1$ свидетельствует об уменьшении брутто-скорости образования In_2 на участке ΔP_2 . Это может быть обусловлено более низкой стартовой концентрацией продуктов ему предшествующих, которая существует в конце τ_2 , вероятно, по причине их расхода в данном временном интервале. Такая ситуация, естественно, требует для достижения особой точки большего времени «разгона».

Поскольку концентрация In_2 , при которой происходит переход системы из одного состояния в другое, в случае неизменной скорости инициирования должна быть постоянной, то различия τ_i и скоростей полимеризации в них зависимости от концентрации фенолов и кислорода указывают на участие исходных продуктов в образовании вторичного ингибитора не только в t_n , но и в τ_i . Очевидно, существует некий промежуточный продукт, который в ходе реакции с фенолом превращается в In_2 , а также может рас-

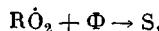
ходоваться конкурентно по «непродуктивному» маршруту. Отсутствие зависимости предельного значения ΔP_1 от условий эксперимента (концентрации фенолов, кислорода, скорости инициирования) указывает на то, что образование In_2 происходит в данном случае с нулевым кинетическим порядком по исходным продуктам и контролируется некоторым параметром. Такая ситуация не исключена для сложной системы конкурирующих реакций. Примечателен результат совпадения по абсолютной величине предельного значения ΔP с известным отношением $k_2/k_6^{0,5}$ ($1,92 \cdot 10^{-2}$ против $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ [13]). Данная величина может быть константой мономера и в рассматриваемом случае определять скорость накопления ингибитора.

Согласно уравнению (1), кислород в конце первичного индукционного периода должен отсутствовать. В таком случае его роль в образовании In_2 является косвенной и реализуется через продукты окислительного превращения фенолов. Так как алкильные радикалы в отличие от перекисных с фенолами практически не взаимодействуют, влияние последних на процесс образования вторичного ингибитора может оказываться в результате реакции либо с иным типом радикалов (более вероятно кислородцентрированными ($R_1\dot{O}$)), либо с другими реакционноспособными продуктами. В таком случае в конечном счете должен существовать процесс обмена \dot{R} на $R_1\dot{O}$.

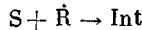
Основными из известных продуктов окислительного превращения фенолов являются хиноны, которые реагируют с алкильными радикалами, давая феноксильные радикалы ($R_1\dot{O}$), обладающие реакционной способностью к фенолам. Специальное введение хинонов, производных Ф-1 [10], в концентрациях $(1,0-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л совместно с Ф-1 приводит к уменьшению скорости полимеризации в t_2 практически до нуля, хотя влияние на кинетику процесса в целом является неоднозначным.

Мы попытались получить дополнительную информацию об автоколебательном режиме путем исследования кинетики расхода Ф-1. Превращение данного фенола происходит с индукционным периодом, который при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л почти на порядок выше, чем найденный из кинетики полимеризации. В дальнейшем он расходуется со скоростью в $\sim 10^2$ раза большей, чем w_1 . Причем энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости первого порядка составляют 45 кДж/моль и $2 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ соответственно, а следовательно, являются эффективными. Причиной наблюдаемого индукционного периода могут быть низкие степени конверсии Ф-1. Так, суммарный коэффициент акцептирования, вычисленный как $\tau_2 w_i / [\Phi]_0$, где $\tau_2 = \tau_1 + \sum \tau_i$, при концентрации ингибитора $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет $\sim 0,06$. Альтернативой может являться предположение о превращении данного фенола с сохранением бензиламинного фрагмента, на определении которого основана методика его анализа.

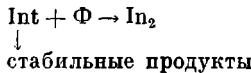
Механизм автоколебательного режима ингибирования радикальной полимеризации стирола можно представить в самом общем виде следующим образом. В первичном индукционном периоде происходит реакция фенола с перекисными радикалами, приводящая к вторичным продуктам



которые, взаимодействуя с алкильными радикалами, дают промежуточный продукт (Intermediate)



Последующая его реакция с фенолом генерирует ингибитор



Однако положительная обратная связь требует существования стадии разветвления по промежуточным продуктам. В настоящее время неясно, какая реакция и какой промежуточок выполняют эту функцию. Таким образом, мы имеем дело с довольно сложным нетипичным случаем образования ингибитора в радикально-цепном процессе, в котором участвует как исходный фенол, так и продукты его окислительного превращения. Совокупности по-

лученных на данном этапе исследования результатов недостаточно для интерпретации данного явления.

Авторы глубоко признательны Е. Т. Денисову за интерес, проявленный к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 361.
2. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 241.
3. Цепалов В. Р., Харитонова А. А., Гладышев Г. П., Эмануэль Н. М. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1261.
4. Творогов Н. Н., Матвеева И. А., Володькин А. А., Кондратьев А. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 347.
5. Goldwell R. G., Ihrig J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 16, p. 2878.
6. Творогов Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1461.
7. Humpis K. J., Scott G. Pure Appl. Chem., 1973, v. 36, № 2, p. 163.
8. Геренц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 524.
9. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 232.
10. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972, с. 10, 118.
11. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 137.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967, с. 430.
13. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 113.

Нижнекамское производственное
объединение «Нижнекамскнефтехим»

Поступила в редакцию
27.VI.1982

INHIBITION OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF STYRENE BY PHENOLS. AUTOVIBRATIONAL MODE

Kurbatov V. A., Boreiko N. P., Liakumovich A. G.

Summary

Oxidative polymerization of styrene in the presence of various phenols was investigated. The reaction kinetics was found to be step-wise with a primary τ_1 and a number of secondary τ_2 intrinsic lag times. The changes of τ_1 as of a function of phenol and oxygen concentrations are governed by common rules. The step-wise kinetics indicates a periodic, autovibrational accumulation in the system of a secondary inhibitor, which is formed from initial products during radical-chain reaction. The effect of initial concentrations of phenol and oxygen and of the rate of initiation on autovibrational mode of polymerization was examined. Phenols and the products of their oxidative transformations were deduced to be involved in the formation of the secondary inhibitor. General relations are discussed and the probable mechanism of the phenomenon is proposed.