На правах рукописи

ПАРИЛОВА
Марина Владимировна

ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ФЕНОЛОВ

02.00.06. Высокомолекулярные соединения по химическим наукам

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск-2003

Работа выполнена в лаборатории синтеза полимеров Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского Сибирского Отделения Российской Академии наук и в Центре технологических исследований и контроля ОАО «Ангарская нефтехимическая компания».

Научные руководители	доктор химических наук А. Ф. Гоготов
	доктор химических наук, профессор А. К. Халиуллин
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор О. Я. Царик
	кандидат химических наук, доцент О. В. Лебедева
Ведущая организация:	Байкальский институт экологии и природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Защита диссертации состоится «18» февраля 2004 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д. 212.074.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ.

Автореферат разослан «17» января 2004 г.

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 664033, Иркутск-3, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, ученому секретарю диссертационного совета Эдельштейн О. А.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н., доцент Эдельштейн О. А.

2006-4
32029

2285727

Актуальность работы. Одной из важнейших проблем многотоннажного производства полимерных материалов является получение мономеров высокой степени чистоты, поскольку именно этот фактор в первую очередь определяет качество конечного продукта. Степень чистоты мономеров зависит как от методов их получения, выделения и очистки от нежелательных примесей, так и от способа и условий их хранения, транспортировки и подготовки к полимеризации. Особых мер предосторожности требует такой термический метод выделения и очистки мономеров как ректификация, являющийся основным технологическим приемом получения мономеров высокой степени чистоты.

Стирол относится к чрезвычайно лабильным к термическому воздействию мономерам, и поэтому неизбежны его потери во время ректификации в результате термически инициированной радикальной полимеризации. Для подавления полимерообразования, которое приводит также к неудовлетворительной работе теплообменного оборудования и сокращению межремонтных пробегов технологических установок, применяют ингибиторы полимерообразования. В настоящее время доминирующим ингибитором термополимеризации стирола (при различных методах его получения), является диоксим *п*-хинона (ДОХ), являющийся высокоэффективным, но недостаточно технологичным. К его основным недостаткам относятся плохая растворимость в ароматических углеводородах, взрыво- и пожароопасность пылевоздушных смесей, токсичность. Применяемые сегодня в мировой практике ингибиторы радикальной полимеризации стирола, такие как нитросоединения, стабильные нитроксильные радикалы, наряду с высокой эффективностью, также обладают рядом существенных недостатков: сравнительно высокой токсичностью, нестабильностью при хранении и возможностью реакции реинициирования кинетической цепи за счет распада аддукта «ингибитор-мономер» (для нитроксильных радикалов). Таким образом, при наличии большого числа публикаций и патентов по этой теме, круг промышленно применяемых ингибиторов термической полимеризации стирола довольно узок. Поскольку в настоящее время отсутствует единая стратегия создания систем ингибиторов полимеризации, подбор состава ингибирующих композиций носит во многом эмпирический характер.

Поэтому актуальным является поиск наиболее простых и экономически целесообразных путей синтеза новых соединений, в том числе производных алкилированных фенолов, обладающих антирадикальной активностью. Работа выполнена в соответствии с планами НИР СО РАН (тема «Синтез и исследование полимерных материалов с комплексом технически ценных свойств», № государственной регистрации 01860109691; «Направленный синтез биологически важных гетероциклических и открытых гетероатомных структур на базе ацетилена и его производных», № государственной регистрации 01990000410).

Цель работы. Целью диссертационной работы является исследование эффективности ингибирующих композиций термополимеризации стирола, включающих соингибиторы класса алкилированных фенолов и азотсодержащих производных фенолов.

Задачи исследования включали:

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
2006 РК

• Создание ингибирующих композиций термополимеризации стирола на основе ряда известных фенольных антиокислителей для использования их в условиях присутствия атмосферного кислорода, а также при окислительных способах получения стирола.

• Синтез производных ряда ароматических альдегидов, имеющих антирадикальную активность, на основе доступного промышленно производимого сырья и доказательство структуры синтезированных соединений.

• Исследование антирадикальной активности синтезированных соединений в композиции с фенольными ингибиторами при термополимеризации стирола.

Научная новизна. Предложен новый подход к повышению эффективности ингибирующих композиций термополимеризации стирола в результате использования фенольных ингибиторов, обладающих антиоксидантной активностью.

Впервые изучены зависимости степени превращения стирола от состава ингибирующих композиций в условиях, не исключающих присутствия кислорода. Показано, что введение антиоксидантов повышает эффективность ингибирующих систем в результате регенерации диоксима *п*-хинона из продукта его превращения.

В результате направленного синтеза на основе ароматических гидроксиальдегидов и фенилгидразина, *п*-нитроанилина и барбитуровой кислоты получен ряд высокоэффективных соингибиторов 4-*трет*-бутилпирокатехина, обеспечивших полное исключение диоксима *п*-хинона из состава ингибирующих композиций термополимеризации стирола. Установлено влияние строения синтезированных соединений на их ингибирующую активность.

Практическая значимость работы. Предложены новые ингибирующие композиции термополимеризации стирола на основе применяемого в промышленности ДОХ и известных фенольных антиокислителей. Реализация предложенного подхода позволила существенно снизить расход ДОХ, что обусловлено его регенерацией при взаимодействии с пространственно затрудненными фенолами. Перспективные ингибиторы получены из доступного сырья одно- и двухстадийными синтезами, а также выбраны из соединений класса алкилированных фенолов, являющихся известными антиокислительными присадками.

Разработаны полностью растворимые в стиролсодержащих технологических смесях ингибирующие композиции на основе пространственно затрудненных двухатомных фенолов и основания Манниха, существенно превосходящие по эффективности известную отечественную композицию «Синомс-5».

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на Российской конференции с международным участием "Актуальные проблемы нефтехимии" (Москва, 2001); Научно-технической конференции "Современные технологии и научно-технический прогресс" (Ангарск, 2001); Молодежной научной школе-конференции "Актуальные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2001); Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений, высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полиме-

ров и материалов на их основе» (Улан-Удэ, 2002); VII симпозиуме по химии древесины и целлюлозы BSWPC-2001 (Белу-Оризонте, Бразилия, 2001); на VI международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002» (Нижнекамск, 2002); на юбилейной конференции «50 лет АНХК» (Ангарск, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей и 8 тезисов докладов.

Структура работы. Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц, 22 рисунка, 69 схем реакций, список литературы, содержащий 136 ссылок. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и библиографии.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный ингибиторам радикальной полимеризации и механизму их антирадикального действия.

Во второй главе обсуждаются результаты исследования процессов ингибирования радикальной полимеризации стирола композициями на основе диоксима *п*-бензохинона (а также известного фенольного ингибитора 4-*трет*-бутилпирокатехина (ТБПК)) и подобранных соингибиторов-синергистов. В первом и втором разделе этой главы обсуждаются результаты, полученные при ингибировании термополимеризации стирола композициями на основе ДОХ и смеси пространственно затрудненных фенолов, таких как ионол, агидол-2, основание Манниха, а также пирокатехиновой фракции коксохимических фенолов. В третьем разделе описаны композиции, не включающие ДОХ и содержащие в качестве соингибиторов, наряду с известными фенольными антиокислителями, синтезированные нами производные ароматических гидроксиальдегидов и аминов, а также барбитуровой кислоты, рассмотрено влияние их строения на антирадикальную активность.

В третьей главе представлены методики эксперимента. Диссертация завершается выводами и списком литературы.

СПИСОК ПРИМЕНЯЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ДОХ	Диоксим *п*-хинона
ПНФ	*п*-Нитрофенол
ПЗФ	Пространственно затрудненные фенолы
ТБПК	4-*Трет*-бутилпирокатехин
Ионол (агидол-1, А-1)	2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол
ПКФ	Пирокатехиновая фракция фенолов
Агидол-2 (А-2)	2,2[1]-метилен*бис*-6-*трет*-бутил-4-метилфенол
ОМ	Основание Манниха (N,N-диметил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензиламин)
ВБ	Ванилинбарбитурат (4-гидрокси-3-метоксибензилиденбарбитуровая кислота)
ББ	Барбитурат бензальдегида
Б *п*-оксиБА	Барбитурат *п*-оксибензальдегида
БСА	Барбитурат сирингового альдегида
5-ФВ	5-Формилванилин

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Ингибирующую активность композиций оценивали по степени конверсии стирола в течение 7 часов при 120±1.5 °С. Термостатирование мономера проводили в стальных бомбах, оборудованных пробоотборным устройством. Степень конверсии мономера определяли путем отгона под вакуумом незаполимеризовавшегося стирола из пробы с известной массой.

Конденсацию ароматических гидроксиальдегидов с барбитуровой кислотой, фенилгидразином и *п*-нитроанилином проводили по известным методикам. Структуру полученных соединений устанавливали по данным ИК-спектроскопии, хроматомасс-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и элементного анализа.

1. Исследование ингибирующей активности композиций на основе диоксима *п*-бензохинона

С целью повышения эффективности ингибирующей композиции для ректификации стирола было предложено использовать соингибитор, обладающий антиоксидантной активностью. Поэтому вместо известной системы, состоящей из ДОХ и ПНФ – акцептора алкильных радикалов – и оказавшейся малоэффективной в присутствии малых концентраций атмосферного кислорода, была использована композиция, где в качестве соингибитора содержится смесь пространственно затрудненных фенолов (ПЗФ). В сравнении с ПНФ смесь алкилированных фенолов гораздо менее токсична и хорошо растворима в ароматических углеводородах, что делает ее более технологичной.

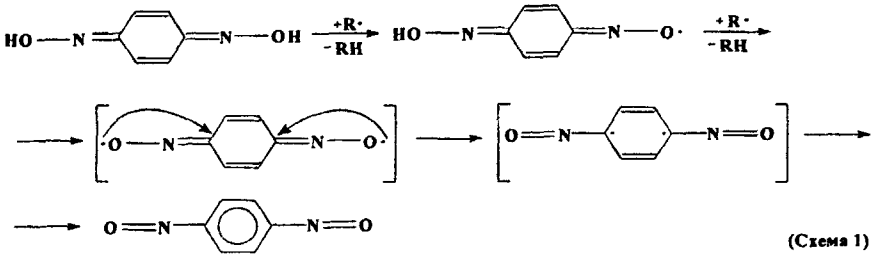
Смесь ПЗФ, состоящая из ТБПК и ионола, использованная в концентрации, в три раза меньшей, чем расход ПНФ в известной композиции, снижает степень конверсии стирола в 1.7 раза (рис. 1, кривые 1 и 2, соответственно).

Рис. 1. Система «ДОХ+пространственно-затрудненные фенолы»
Содержание ингибитора (% от массы стирола):
1. 0 017 ДОХ+0.017 ПНФ
2 0 017 ДОХ+(0.005 ТБПК+0 001 ионола)
Время введения соингибитора – через 2 часа после основного

Роль соингибиторов заключается в регенерации ДОХ. Если ингибиторы вводятся одновременно друг с другом, то в реакционной системе динитрозобензол присутствует еще в небольших количествах, и соингибитор очень интенсивно срабатывается на другие реакции. Оптимальным оказалось введение

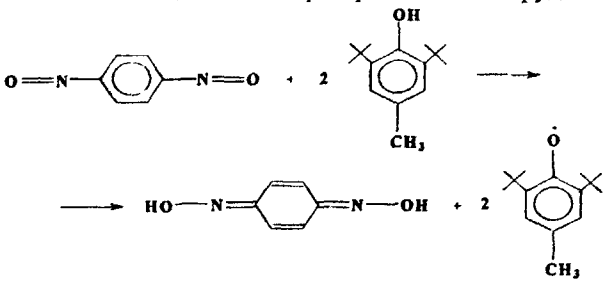
соингибитора (ПНФ) через 2 часа после начала реакции (далее использовали именно эту схему добавления соингибитора либо смеси соингибиторов).

На схеме 1 показано взаимодействие ДОХ с радикальными частицами, причем акцептирование двух атомов водорода оксимных групп алкильными радикалами может быть двумя последовательными актами:



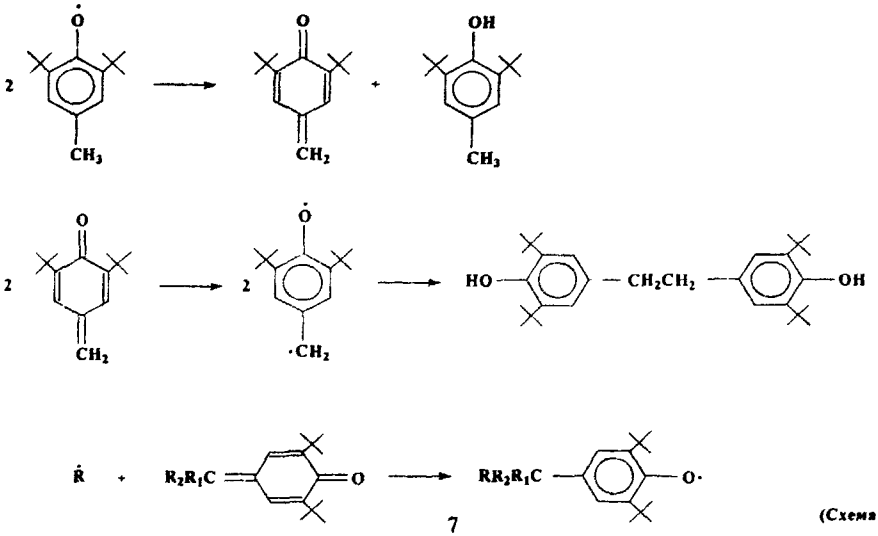
(Схема 1)

Динитрозобензол, образующийся из ДОХ в процессе акцептирования свободными радикалами атомов водорода, также может претерпевать обратную реакцию за счет взаимодействия с пространственно затрудненным фенолом:



(Схема 2)

Первичным продуктом диспропорционирования 4-алкил-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильных радикалов являются *п*-метиленхинон и исходный фенол:



(Схема 3)

Таким образом, ПЗФ, такие как ионол, способны взаимодействуя с динитрозобензолом генерировать вторичный ингибитор типа метиленхинона.

Высокая соингибирующая активность данной композиции может быть объяснена содержанием в ее составе одноатомных и двухатомных фенолов, которые могут проявлять себя как синергисты за счет реакции, аналогичной представленной на схеме 4, включающей регенерацию пространственно незатрудненного фенола, взаимодействующего с затрудненным (алкилированные пирокатехины и ионол):

(Схема 4)

По аналогии с вышеописанной системой была предложена композиция, содержащая в качестве фенольной составляющей пирокатехиновую фракцию фенолов коксогазового производства (ПКФ) ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». Состав использованной в работе ПКФ приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав пирокатехиновой фракции

Компоненты ПКФ	Средний состав, % масс.	Состав, использованный в работе, % масс.
Фенол	2.1-2.9	2.5
Крезолы	2.3-3.1	2.7
Ксиленолы+этилфенолы	0.5-1.3	0.9
Пирокатехин	10.9-11.7	11.3
3-Метилпирокатехин	7.2-8.0	7.6
4-Метилпирокатехин	13.4-14.2	13.8
Резорцин+гидрохинон	8.2-9.0	8.6
4-*Трет*-бутилпирокатехин	1.1-1.9	1.5
Изомеры диметилгидрохинона	3.9-4.7	4.3
Изомеры метилрезорцина	14.4-15.2	14.8
Диметил-, этилрезорцины	13.3-14.1	13.7
Коксохимическая смола	17.9-18.7	18.3

При использовании ПКФ вместо ТБПК, степень конверсии мономера уменьшается в 5 раз (рис. 1 и 2).

Не ухудшает результат и исключение из состава композиции ионола (кривая 1, рис. 2). Становится возможным также значительное снижение концентрации ДОХ при повышении концентрации ПКФ (кривая 2).

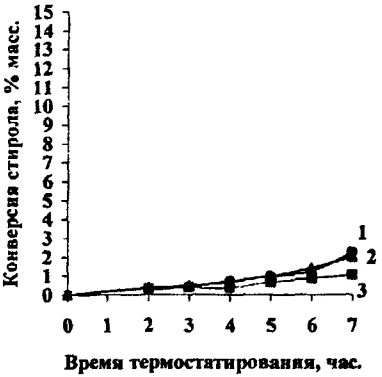


Рис. 2. Соингибирующая активность фракции коксохимических фенолов в композиции с ДОХ

Содержание ингибитора (% от массы стирола):

1. 0.017 ДОХ+0.005 ПКФ
2. 0.004 ДОХ+0.2(0.012 ПКФ)+0.8(0.012 ПКФ)
3. 0.017 ДОХ+[0.005 ПКФ+0.001 ионола]

Время введения соингибитора – через 2 часа после основного

Высокий ингибирующий эффект данной композиции обусловлен уже отмеченной ранее возможностью регенерации ДОХ из его отработанной формы – 1,4-динитрозобензола – по реакции с пространственно затрудненным фенолом (схема 2), в роли которых могут выступать компоненты пирокатехиновой фракции. Не исключена возможность торможения радикальных процессов продуктами превращения двухатомных фенолов, таких как гидрохинон, который, окисляясь до 1,4-бензохинона, способен тормозить полимеризацию по реакции с алкильными радикалами.

В качестве соингибитора ДОХ в составе ингибирующих композиций были протестированы соединения класса гидроксиарилиденбарбитуровых кислот. Использование ванилинбарбитурата (ВБ) приводит к резкому снижению выхода полимера. В то же время композиция ДОХ с традиционным соингибитором – *п*-нитрофенолом, дает высокую степень конверсии мономера (рис. 1 и рис. 3).

Рис. 3 Сравнение соингибирующей активности производных ароматических гидроксиальдегидов и барбитуровой кислоты в композиции с ДОХ

Содержание ингибитора (% от массы стирола):

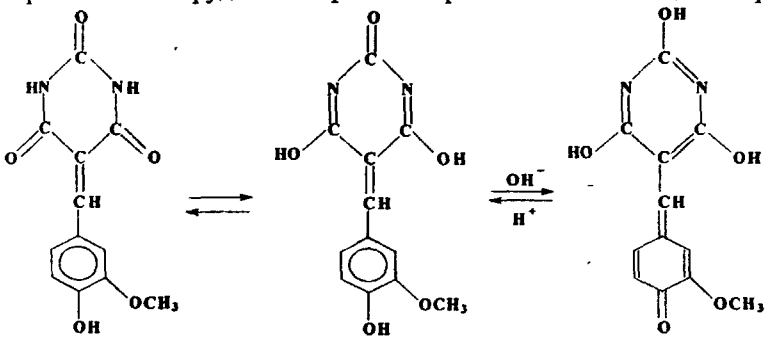
1. 0.017 ВБ
2. 0.017 ДОХ+0.017 *о*-ВБ
3. 0.017 ДОХ+0 017 *м*-ВБ
4. 0.017 ДОХ+0.017 Б *п*-оксиБА
5. 0.017 ДОХ+0.017 *п*-ВБ
6. 0.017 ДОХ+0.017 БСА

Время введения соингибитора – через 2 часа после основного

Сравнение эффективности ингибирования синтезированных нами впервые барбитуратов *о*-и *м*-ванилина и *п*-ванилинбарбитурата показало высокую эффективность производного более распространенного изомера *п*-ванилина. Сравнение эффективности барбитуратов-гомологов ванилина: *п*-оксибензальдегида (неметоксилированный оксибензальдегид), ванилина и сирингового (сиреневого) альдегида (диметоксипроизводного *п*-оксибензальдегида), которые также были синтезированы впервые, показывает, что метоксилирование ароматического кольца приводит к возрастанию ингибирующей способности предлагаемых соингибиторов, поскольку алкоксигруппы являются разновидностью объемных алкильных заместителей.

Не исключено, что наряду с возможностью участия гваяцильного фрагмента ВБ, а именно, фенольного гидроксила, в реакции регенерации ДОХ из его отработанной формы (схема 1), в дезактивации свободных радикалов принимают участие хиноидные таутомеры ВБ, структуры которых приведены ниже (схема 5).

Возможно присутствие и взаимодействие со свободными радикалами ВБ в форме (б) и (в). Ингибирующие свойства ВБ при повышенной температуре в апротонных средах, таких как стирол, можно объяснить также отрывом атома водорода фенольного гидроксила. Образовавшийся феноксильный радикал, возможно, способен реагировать со свободнорадикальными частицами как пространственно затрудненный фенол с образованием хинолидных пероксидов.



(Схема 5)

Гетероциклический фрагмент в сопряжении с ароматическим кольцом проявляет ингибирующие свойства. Не исключено, что в барбитуровом фрагменте антирадикальными центрами выступают насыщенные атомы азота. Это предположение связано с тем, что в исходной барбитуровой кислоте атомы водорода при атомах азота весьма подвижны и легко замещаются на алкильные и арильные заместители.

2. Ингибирующие композиции на основе диоксима *п*-бензохинона с пониженным содержанием основного ингибитора

Существенно снизить расход ДОХ в ингибирующих композициях позволило использование в их составе N,N-диметил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензиламина – основания Манниха (ОМ). В настоящее время одной из самых эффективных композиций, включающих ДОХ, является отечественная композиция (ДОХ+ОМ+ПНФ). Композиция предполагает очень небольшой расход ДОХ (от 0.002 до 0.003 % масс.). Однако практически в условиях производства применяют расход 0.006 % масс. (или 60 г/тонну стирола). Это обусловлено недостаточно высокой соингибирующей активностью ПНФ. Даже в присутствии ОМ выход полимера достигает 18 % (рис. 4, кривая 3).

Замена ПНФ в составе стандартной композиции на ПКФ (рис. 4) обеспечивает значительное повышение эффективности ингибирования: выход полимера снижается с 18 до 0.85 % масс. В то же время, использование индивидуального фенола (ТБПК) взамен ПНФ оказалось неэффективным.

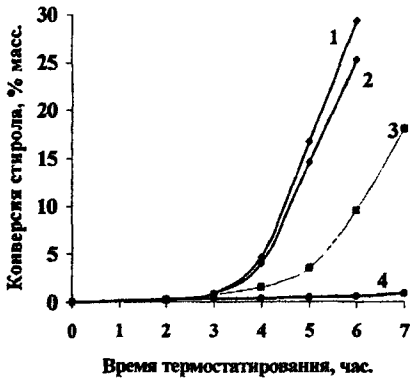


Рис. 4 Сравнение соингибирующей активности ТБПК, ПКФ и ПНФ в композиции с ДОХ и основанием Манниха

Содержание ингибитора (% от массы стирола):

1. 0.004 ДОХ
2. 0.004 ДОХ+0.2(0.023 ОМ+0.015 ТБПК)+0.8(0.023 ОМ+0.015 ТБПК)
3. 0.004 ДОХ+0.2(0.023 ОМ+0.015 ПНФ)+0.8(0.023 ОМ+0.015 ПНФ)
4. 0.004 ДОХ+0.2(0.023 ОМ+0.015 ПКФ)+0.8(0.023 ОМ+0.015 ПКФ)

Время введения последней части смеси соингибиторов – через 2 часа после основного

Для увеличения эффективности ингибирующей композиции к ДОХ прибавили в смеси с ТБПК по 0.01 % масс. ионола (или агидола-2). Указанный расход для второго фенольного соингибитора определялся экономической целесообразностью использования его именно в этой концентрации. Обе композиции проявили хорошую ингибирующую эффективность ~ 1.17 % масс. полимера за 7 часов термостатирования при использовании в смеси агидола–2 (кривая 4) и 1.23 % масс. в присутствии 0.01 % ионола (рис. 5).

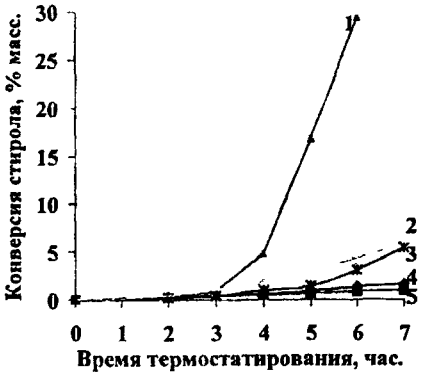


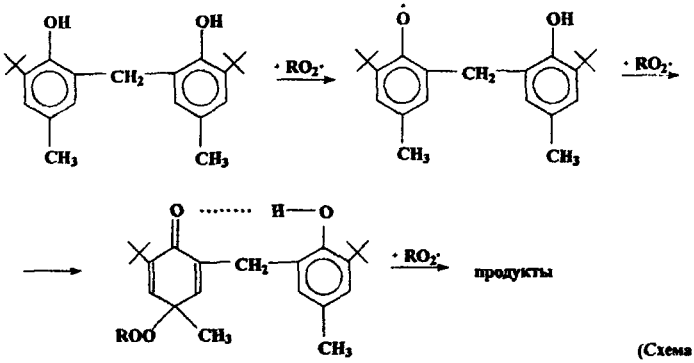
Рис. 5 Накопление полимера при использовании системы «ДОХ+ПЗФ»

Содержание ингибитора (% от массы стирола):

1. 0.004 ДОХ
2. 0.004 ДОХ+0.015 ТБПК
3. 0.004 ДОХ+0.2(0.015 ТБПК)+0.8(0.015 ТБПК)
4. 0.004 ДОХ+0.2(0.01 А-2+0.015 ТБПК)+0.8(0.01 А-2+0.015 ТБПК)
5. 0.004 ДОХ+0.2(0.01 А-1+0.015 ТБПК)+0.8(0.01 А-1+0.015 ТБПК).

Время введения последней части смеси соингибиторов – через 2 часа после основного

Практически одинаковую соингибирующую активность ионола и агидола-2 при термополимеризации стирола можно объяснить следующими образом. Агидол-2 в процессе ингибированного окисления претерпевает превращения по схеме:



(Схема 6)

а

Константа скорости взаимодействия перекисных радикалов с исходным соединением в ~ 50 раз выше, чем при взаимодействии с продуктом превращения (а) исходного *бис*фенола. Снижение реакционной способности второй НО-группы обусловлено наличием сильной водородной связи типа

$$—C{=}O\cdots HO—,$$

которая отсутствовала в исходном *бис*феноле.

Таким образом, экспериментально показана широкая возможность варьирования состава ингибирующих композиций на основе ДОХ. Эффективными соингибиторами показали себя фенолы, проявляющие антиокислительную активность, такие как ПЗФ, коксохимические, метоксилированные, двухатомные.

Существенное снижение расхода основного ингибитора показывает, что подобранные соингибиторы можно испытать в качестве самостоятельных, то есть перейти к системам, не содержащим ДОХ.

3. Ингибирующие системы, не содержащие диоксим *п*-бензохинона

Снижение расхода ДОХ, обеспеченное указанными выше результатами, значительно уменьшает стоимость ингибирующих композиций и делает системы более удобными в применении за счет уменьшения количества отложений в технологическом оборудовании, но все же не решает проблемы высокой токсичности и пожароопасности этого ингибитора.

С целью исключения ДОХ из состава ингибирующих композиций был увеличен расход фенольных соингибиторов, таких как основание Манниха (ОМ), ионол (А-1) или агидол-2 (А-2), ТБПК и созданы двухкомпонентные системы на их основе.

Использование бинарных систем ОМ–ТБПК и ОМ–ПКФ ограничивает выход полимера величиной 0.6 и 0.78 %, соответственно (примеры 4 и 3 табл. 2). В то же время, известные отечественные композиции «Синомс-5» (двойная система ОМ–стеариновая кислота) и ОМ-ПНФ значительно уступают по ингибирующей активности предложенным композициям (примеры 1 и 2).

Таблица 2

Эффективность ингибирующих систем на основе ОМ на стироле при 120 °С

№	Состав ингибирующей композиции, % к массе стирола	Степень конверсии стирола (%) при времени термостатирования, ч					
		2	3	4	5	6	7
1	ОМ (0.06) + СК (0.06)	0.43	0.49	0.65	0.98	5.30	13.4
2	ОМ (0.06) + ПНФ (0.06)	0.43	0.49	0.65	1.08	5.16	14.3
3	ОМ (0.06) + ПКФ (0.06)	0.18	0.22	0.38	0.49	0.62	0.78
4	ОМ (0.06) + ТБПК (0.06)	0.22	0.30	0.36	0.46	0.50	0.60
5	ОМ (0.03) + ТБПК (0.045)	0.21	0.31	0.34	0.45	0.54	0.63
6	ОМ (0.03) + ПКФ (0.045)	0.25	0.29	0.33	0.41	0.49	0.64

Высокая соингибирующая активность ТБПК и ПКФ позволяет уменьшить расход компонентов композиции без снижения ингибирующей эффективности (примеры 5 и 6).

По аналогии с разработанной системой, состоящей из ОМ и ТБПК (или ПКФ), при тех же соотношениях одно- и двухатомного фенолов (1:1.5) были изучены композиции ТБПК с ионолом и агидолом-2 (таблица 3). На возможность создания подобных композиций, состоящих из одних фенолов, указывалось выше. Исключение из состава диоксима 1,4-бензохинона стало возможным, как и в предыдущей композиции, за счет увеличения суммарного расхода фенольных соингибиторов. Выход полимера составил 1.4 и 0.74 % для систем с ионолом и агидолом-2, соответственно.

Таблица 3

Эффективность ингибирующих систем на основе пространственно затрудненных фенолов при 120 °С

№	Состав ингибирующей композиции, % к массе стирола	Степень конверсии стирола (%) при времени термостатирования, ч					
		2	3	4	5	6	7
1	А-1 (0.03) + ТБПК (0.045)	0.31	0.36	0.41	0.47	0.58	1.4
2	А-2 (0.03) + ТБПК (0.045)	0.25	0.33	0.47	0.57	0.67	0.74

По видимому, механизм синергического действия данных систем примерно одинаков и, вероятно, заключается в регенерации пространственно незатрудненного фенола (4-*трет*-бутилпирокатехина) посредством взаимодействия с экранированным фенолом (схема 4).

По аналогии с ранее разработанной системой «ДОХ+ВБ», была предложена композиция на основе ТБПК, включающая ВБ или барбитурат бензальдегида (ББ), а также производное 5-формилванилина и барбитуровой кислоты (дибарбитурат 5-ФВ), синтезированное нами впервые. При этом системы, включающие дибарбитурат формилванилина и ванилинбарбитурат, показали высокую ингибирующую эффективность (рис. 6). В то же время, барбитурат безальдегида не проявляет достаточной соингибирующей активности в композиции с ТБПК (кривая 1). Подобную низкую активность производного бензальдегида, в сравнении с ванилинбарбитуратом, можно отнести на счет невозможности существования этого вещества в таутомерных формах, в частности, хиноидных (аналогично схеме 5).

Рис. 6 Сравнение соингибирующей активности ванилинбарбитурата, дибарбитурата 5-формилванилина и барбитурата бензальдегида

Содержание ингибиторов (% от массы стирола):

1. 0.045 ТБПК+0.03 ББ
2. 0.045 ТБПК+0.03 ВБ
3. 0.045 ТБПК+0 03 дибарбитурата 5-ФВ

Для дипроизводного 5-формилванилина (5,5'-(1,5)-ди[бензилиден-4-гидрокси-3-метокси]*бис*барбитуровая кислота) возможно существование всех трех видов таутомерных форм (аналогично схеме 5), причем, скорее всего, барбитуровый фрагмент в 5 положении ароматического кольца остается в своей неизменной трикето-форме, поскольку таутомерным переходам более подвержен именно фрагмент в *п*-положении к фенольному гидроксилу, а заместитель в *орто*-положении может быть стабилизирован водородной связью (посредст-

вом карбонильной группы барбитурового фрагмента и гидроксильной группы гваяцильного).

Антирадикальная активность дипроизводного 5-формилванилина, вероятно, обусловлена наличием тех же самых функциональных групп, что и у ванилинбарбитурата и еще большей степенью экранирования фенольного гидроксила гетероциклами барбитуровых фрагментов.

Были синтезированы соединения класса ароматических аминов, в частности, фенилгидразоны ароматических альдегидов (ванилина, 5-формилванилина, бензальдегида), обладающие, согласно литературным данным, высокой антирадикальной активностью. Производное 5-формилванилина было синтезировано нами впервые.

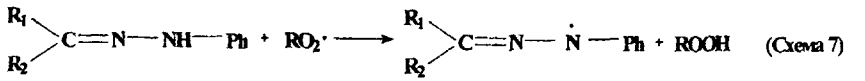
Тестирование бинарных композиций ТБПК и синтезированных соединений показало (рис. 7), что только продукт конденсации 5-формилванилина и двух эквивалентов фенилгидразина (5-фенилгидразон формилванилина или 4-гидрокси-5-метокси*изо*фталальдегид 3-(N-фенилгидразон)) обеспечивает удовлетворительный результат: 0.83 % масс. полимера за 7 часов термостатирования (кривая 3). Фенилгидразон бензальдегида (бензолкарбальдегид N-фенилгидразон) практически не проявляет соингибирующего эффекта. Фенилгидразон ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензолкарбальдегид N-фенилгидразон)в системе с ТБПК проявляет невысокую соингибирующую активность (выход полимера 5.18 %. за 7 часов).

Рис. 7 Сравнительная соингибирующая активность фенилгидразонов ароматических альдегидов в системе с 0.045 % масс. 4-*трет*-бутилпирокатехина

Содержание соингибиторов (% от массы стирола):

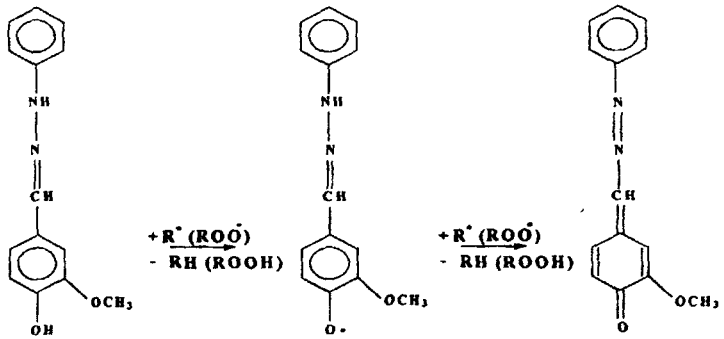
1. **0.03 фенилгидразона бензальдегида**
2. **0.03 фенилгидразона ванилина**
3. **0.03 5-фенилгидразона формилванилина**

Полученные результаты объясняются строением синтезированных ингибиторов, поскольку, реакционным центром, взаимодействующим с пероксидными радикалами, является HN-группа молекулы:



(Схема 7)

Вероятно, фенилгидразон ванилина, подвергаясь последовательному окислению сначала по фенольному гидроксилу, а затем по гидразонному фрагменту, способен превращаться в соединение хиноидного типа (а), схема 8:

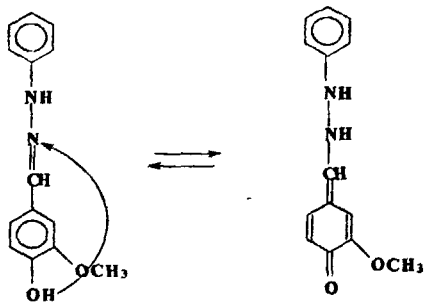


(Схема 8)

(а)

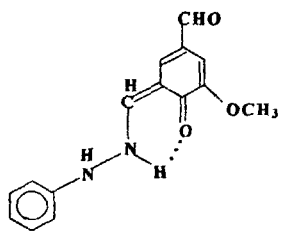
Не исключается антирадикальная активность продукта окисления фенилгидразона ванилина, одним из вероятных путей ее протекания является взаимодействие окисленной формы фенилгидразона ванилина как метиленхинона.

Исходный фенилгидразон ванилина может существовать в таутомерной хиноидной форме, у которой антирадикальными центрами выступают аминогруппы, хиноидный таутомер способен тормозить радикальные реакции и как метиленхинон:

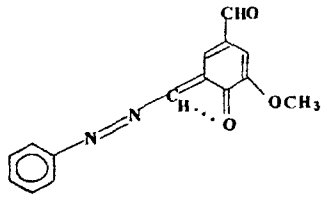


(Схема 9)

Хиноидный таутомер 5-производного формилванилина имеет аналогичную структуру, но атом водорода аминогруппы, связанной с метидной, образует водородную связь с карбонильной группой, и, таким образом, шестичленный квазигетероцикл:



При окислении 5-фенилгидразона формилванилина образуется *орто*-хинон:



Низкая соингибирующая активность фенилгидразона бензальдегида может быть обусловлена неустойчивостью образующегося из него радикала.

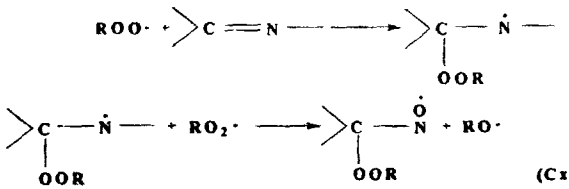
Для расширения ассортимента производных ароматических альдегидов, обладающих антирадикальными свойствами, также были синтезированы основания Шиффа по реакции ванилина (5-формилванилина) и бензальдегида с *п*-нитроанилином. Из них производное диальдегида получено нами впервые. Использование синтезированных шиффовых оснований в качестве соингибиторов полимеризации стирола показало высокую соингибирующую активность производных ванилина (4-гидрокси-3-метокси{[(4-нитрофенил)-имино]метил}бензол) и формилванилина (4-гидрокси-3-метокси{[(4-нитрофенил)-имино]метил}бензолкарбальдегид) и неудовлетворительные результаты для производного бензальдегида {[(4-нитрофенил)-имино]метил}бензол.

Рис. 8 Сравнительная соингибирующая активность производных *п*-нитроанилина и ароматических альдегидов в системе с ТБПК

Содержание ингибиторов (% от массы стирола):

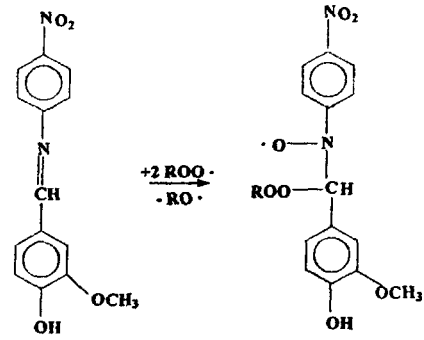
1. 0.045 ТБПК+0.03 ПНА бензальдегида
2. 0.045 ТБПК+0.03 5- ПНА формилванилина
3. 0.045 ТБПК+0.03 ПНА ванилина

Ингибирующая эффективность шиффовых оснований, вероятно, обусловлена реакцией перекисного радикала с азометиновой группой, протекающей по следующей схеме:



(Схема 10)

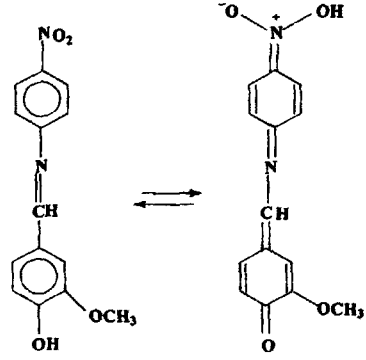
Для производного ванилина эти взаимодействия протекают по следующей схеме:



(Схема 11)

Далее возможна реакция, идущая с разрывом C-N-связи и образованием молекулярных продуктов, в том числе *п*-динитробензола.

Производные *п*-гидроксибензальдегидов, в частности, *п*-нитроанил ванилина, легко образуют из исходной бензоидной сопряженную хиноидную форму, которая может обладать высокой антирадикальной активностью:



(Схема 12)

Для 5-производного формилванилина возможны взаимодействия по азометиновой группе и ингибирующая активность продуктов этих взаимодействий, а также наличие *орто*-хиноидной таутомерной формы аналогично схеме 12.

Низкая соингибирующая эффективность производного бензальдегида и *п*-нитроанилина, по-видимому, обусловлена выраженной неустойчивостью N-радикала, образующегося в процессе взаимодействия этого производного со свободнорадикальными частицами.

ВЫВОДЫ

1. На основе критического анализа научно-технической и патентной литературы, посвященной ингибированию термополимеризации стирола и других виниловых мономеров, предложен подход к повышению эффективности ингибирующих композиций в результате использования фенольных соингибиторов, обладающих антиоксидантной активностью. В результате систематического исследования соингибирующих свойств фенолов различного строения найдены эффективные соингибиторы из числа промышленных реагентов, побочных продуктов производства и целенаправленно синтезированных соединений, обеспечившие значительное уменьшение расхода диоксимхинона вплоть до полного его исключения из состава композиций.

2. Установлена возможность значительного снижения расхода диоксимхинона в композициях при увеличении расхода смеси фенольных соингибиторов, таких как основание Манниха, 4-*трет*-бутилпирокатехин, ионол и агидол-2. Полученный результат объясняется генерацией вторичного ингибитора при окислении ионола и компонентов пирокатехиновой фракции фенолов, что приводит к регенерации ДОХ из отработанной его формы – динитрозобензола при взаимодействии с пространственно затрудненным фенолом.

3. Предложены полностью растворимые в технологических стиролсодержащих смесях ингибирующие композиции на основе пространственно затрудненных двухатомных фенолов и основания Манниха. Композиция, включающая основание Манниха и 4-*трет*-бутилпирокатехин, превосходит по эффективности ингибирования в 8-10 раз известную композицию «Синомс-5».

4. В результате целенаправленного синтеза на основе ароматических гидроксиальдегидов, являющихся компонентами природного возобновляемого сырья, путем одно- и двухстадийных реакций получены перспективные высоко эффективные соингибиторы термополимеризации стирола.

5. Установлено, что наиболее эффективными соингибиторами оказались производные ванилина и 5-формилванилина (барбитураты, дибарбитураты, фенилгидразоны и анилы), содержащие гидроксильную группу в *п*-положении к альдегидной. Высокая ингибирующая активность синтезированных соединений объясняется образованием таутомерной хиноидной формы производных ароматических гидроксиальдегидов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Гоготов А. Ф., Парилова М. В., Амосов В. В., Халиуллин А. К. Ингибирование термополимеризации стирола композициями, содержащими диоксимхинон и Основание Манниха // Производство и использование эластомеров. – 2001, № 3. – С. 7-10.

2. Гоготов А. Ф., Парилова М. В., Халиуллин А. К. Барбитураты ароматических оксиальдегидов как компоненты ингибирующих композиций термополимеризации стирола // Журнал прикладной химии. – 2001, Т. 74, № 5. – С. 867-868.

3. Парилова М. В. Ингибирование термополимеризации стирола композициями, не содержащими *п*-хинондиоксим: Молодежная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии". – Материалы конференции. – Новосибирск. – 2001. – С. 206.

4. Гоготов А. Ф., Парилова М. В., Халиуллин А. К. Новые подходы к созданию эффективных ингибирующих композиций, не содержащих диоксимхинон, в производстве стирола: Российская конференция с международным участием "Актуальные проблемы нефтехимии". – Материалы конференции. – Москва. – 2001. – С. 327.

5. Гоготов А. Ф., Парилова М. В., Халиуллин А. К. Ингибирующие композиции термополимеризации стирола на основе диоксимхинона и различных фенолов: Российская конференция с международным участием "Актуальные проблемы нефтехимии". – Материалы конференции. – Москва. – 2001. – С. 328.

6. Парилова М. В. Ингибирующие композиции термополимеризации стирола с пониженным расходом *п*-хинондиоксима: Научно-техническая конференция "Современные технологии и научно-техническй прогресс". – Материалы конференции. – Ангарск. – 2001. – С. 35.

7. Гоготов А. Ф., Парилова М. В., Амосов В. В., Халиуллин А. К. Ингибирование термополимеризации стирола растворимыми композициями на базе Основания Манниха, не содержащими диоксимхинон // Производство и использование эластомеров. – 2001, № 5. – С. 8-11.

8. Gogotov A. F., Parilova M. V. The use of productions of lignin processing in industrial organic synthesis. – 7-th International Simposium of Wood and Cellulose Chemistry. Abstracts. – Belu Horizonte (Brasil). – 2001. – P. 162-163.

9. Гоготов А. Ф., Парилова М. В., Халиуллин А. К. Новые эффективные двухкомпонентные растворимые ингибирующие композиции термополимеризации стирола, не содержащие диоксимхинон // Журнал прикладной химии. – 2002, Т. 75, № 5. – С. 829-831.

10. Гоготов А. Ф., Парилова М. В., Халиуллин А. К. Ингибирование термополимеризации стирола композициями на основе диоксимхинона и пространственно затрудненных фенолов при пониженном расходе основного ингибитора // Журнал прикладной химии. – 2002, Т. 75, № 8. – С. 1351-1356.

11. Парилова М. В., Гоготов А. Ф., Халиуллин А. К. Ингибирование термополимеризации стирола композициями с пониженным содержанием диоксим *п*-хинона и не содержащими его в качестве основного ингибитора. Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений, высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе». – Материалы конференции. – Улан-Удэ. – 2002. – С. 121.

12. Гоготов А. Ф., Парилова М. В., Халиуллин А. К. Синтез эффективных ингибирующих композиций термополимеризации стирола на основе различных фенолов // VI Междунар.конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002». – Материалы конференции. – Нижнекамск. – 2002. - С. 108-109.

13. Гоготов А. Ф., Иванова А. В., Парилова М. В., Амосов В. В., Цветков В.

В., Пученин Е. В., Халиуллин А. К., Станкевич В. К. Ингибирование нежелательной термополимеризации при переработке пироконденсатов и в производстве стирола // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 8. – С. 47-51 (юбилейный выпуск).

14. Парилова М. В., Гоготов А. Ф., Амосов В. В., Черепанов В. И. Разработка новых ингибирующих композиций термополимеризации стирола с использованием соингибиторов-антиоксидантов. Юбилейная научно-техническая конференция ОАО АНХК «Актуальные вопросы нефтепереработки и нефтехимии». – Материалы конференции. – Ангарск. – 2003. – С. 103-104.

15. Гоготов А. Ф., Иванова А. В., Амосов В. В., Цветков В. В., Пученин Е. В., Черепанов В. И., Станкевич В. К., Парилова М. В., Халиуллин А. К. Ингибирование процесса термополимеризации непредельных соединений в производствах Ангарского завода полимеров с использованием побочных продуктов Ангарской нефтехимической компании // Производство и использование эластомеров. – 2003, № 4. – С. 11-15.

Изд. лиц. ИД № 06003 от 05.10.2001. Подписано в печать 18.12.2003
Формат 60x84/16. Печать офсетная. Усл печ. л. 1,3 Уч.печ л. 1,3
Тираж 100 экз. Заказ 349.

Ангарская государственная техническая академия
665835, Ангарск , ул. Чайковского, 60

РНБ Русский фонд

2006-4
32029

02 ФЕВ 2004