

До Тхи Кьеу Лоан, асп.;
А.А. Петухов, д-р техн. наук, проф.;
Е.Н. Черезова, д-р хим. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»), г. Казань, Российская Федерация)

ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОВЫШЕНИЕ ЦВЕСТАБИЛЬНОСТИ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Для обеспечения ингибирования полимеризации при выделении мономеров для производства синтетических каучуков на подавляющем большинстве предприятий используют замещенные фенолы, в частности: агидол-1, агидол-2 [1, 2], гидрохонон [3], основание Манниха [4] и т.п. Это обусловлено высокой эффективностью процесса ингибирования полимеризации замещенными фенолами за счет акцептирования пероксидных радикалов, возникающих при хранении и ректификации непредельных соединений, их малой токсичностью, а также возможностью варьировать свойства замещенного фенола в широких пределах путем изменения структуры заместителей в ароматическом кольце [5].

Одним из требований потребителей мономеров является отсутствие цвета в видимой области спектра [6]. Изучение научной литературы показало, что использование замещенных фенолов не учитывает вероятности повышения цветности товарной продукции при ее хранении и транспортировке вследствие превращения замещенных фенолов в соответствующие хиноны.

Целью данной работы является исследование изменения окраски мономеров при хранении, на примере стирола, с использованием фенольных ингибиторов и возможности использования для сохранения цвета в видимой области с использованием натурального красителя 3',3'',5',5''-тетра-бромфенолсульфонфталеина (бромфенолового синего).

Выбор бромфенолового синего (Б) обусловлен тем, что молекулах Б существуют замкнутые системы сопряжения. Делокализации π -электронов приводит к тому, что переход π -электронов будет происходить при облучении светом с меньшей энергией, чем в несопряженных системах, что обуславливает происходит батохромный сдвиг.

Используемые ингибиторы представлены в таблице. Количество ингибитора составляло 0,1% к массе стирола.

Для изучения изменений цвета в видимой области образцы стирола были подвергнуты УФ-анализу на спектрофотометре Specord 210

plus [7]. Товарный стирол был предварительно перегнан под вакуумом. Наблюдение показало, что оптическая плотность образцов при хранении изменяется.

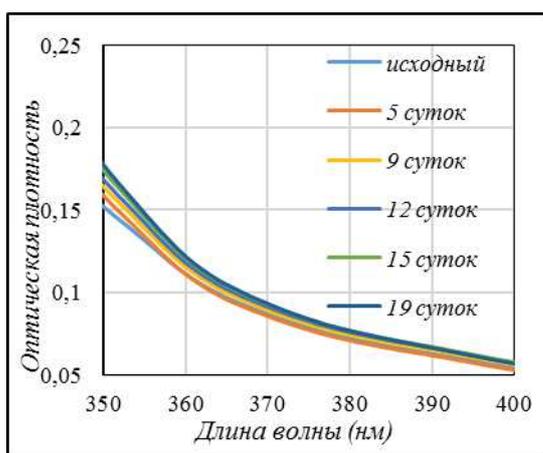
Таблица – Исследуемые ингибиторы термополимеризации

№	Исследованные ингибиторы термополимеризации	Торговое название	Условное обозначение
1	2,6-дитретбутил-4-метилфенол	Агидол-1	А-1
2	2,2'-метиленбис-6-трет-бутил-4-метилфенол	Агидол-2	А-2
3	бензол-1,4-диол	Гидрохинон	Г
4	2,6-ди-третбутил-4-диметиламинометилфенол	Основание Манниха	ОМт

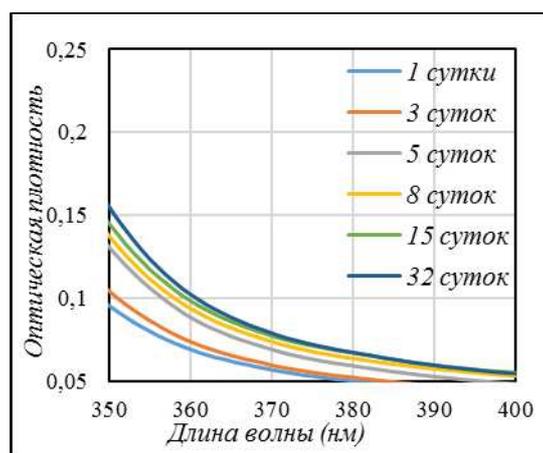
Перегнанный стирол имеет начальную оптическую плотность при 350 нм 0,1519, оптическая плотность по истечении 20 суток составила 0,1779 (рисунок 1а). Таким образом, при хранении стирола имеет место увеличение его цветности.

Эксперимент показал, что начальная оптическая плотность на той же длине волны образцов с введенными фенольными ингибиторами была ниже начальной оптической плотности стирола, не содержащего фенольного ингибитора. Образцы с введенными ингибиторами: А-1, А-2, Г и ОМт имеют начальную оптическую плотность при 350 нм 0,0955; 0,1153; 0,1206; 0,1054, соответственно (рисунок 1 б-д). В ходе хранения в течение 32 сут. наблюдалось повышение оптической плотности до 0,1555; 0,1756; 0,2357; 0,2392, соответственно. Выбор продолжительности наблюдения обусловлен требованиями ГОСТ 10003-90 [6]. Наиболее значительные рост оптической плотности наблюдали при добавлении Г и ОМт. Таким образом, использование гидрохинона и ОМт при хранении и транспортировке товарного стирола повышает цветность стирола больше, чем в отсутствие ингибитора полимеризации.

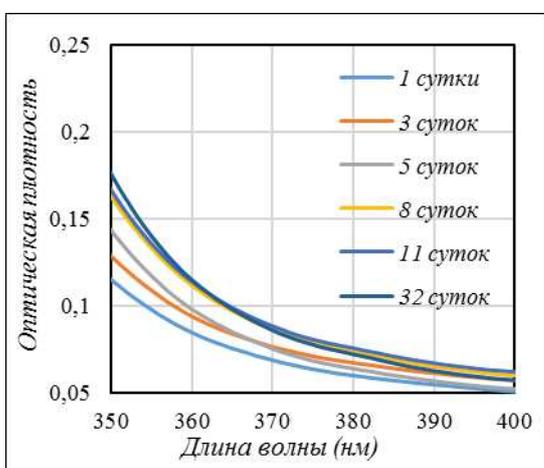
Для решения проблемы цветостабильности стирола при хранении в товарный стирол, содержащий фенольный ингибитор полимеризации, был использован натуральный краситель 3',3'',5',5''-тетрабромфенолсульфонфталеин (бромфеноловый синий (Б)). При добавлении $5 \cdot 10^{-5}\%$ Б к стиролу, содержащему ингибиторы гидрохинон или ОМт (рисунок 2а, 2б), начальная оптическая плотность при 350 нм составила 0,1026 и 0,0963 соответственно, что ниже исходной оптической плотности образцов, содержащих только соответствующий ингибитор. Оптическая плотность через 28 суток наблюдения составила 0,1617 и 0,2261, соответственно (рисунок 2а, 2б), что меньше, чем оптическая плотность в заключительный день наблюдения образцов, содержащих только ингибитор гидрохинон (0,2357) или ОМт (0,2392), соответственно.



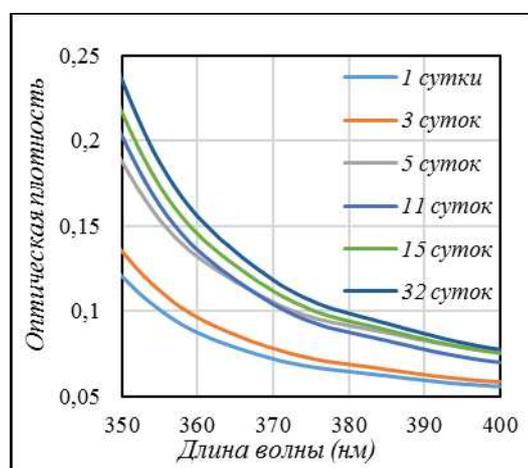
а)



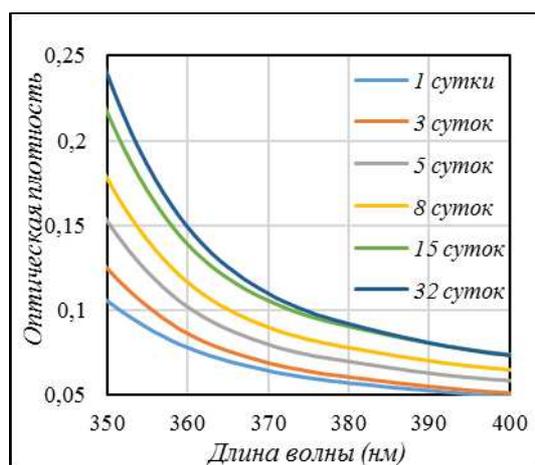
б)



в)



з)



д)

Рисунок 1 – УФ-спектры стирола, содержащего ингибитор в количестве 0,1% мас.:

а) без ингибитора; б) А-1; в) А-2; з) Г; д) ОМт

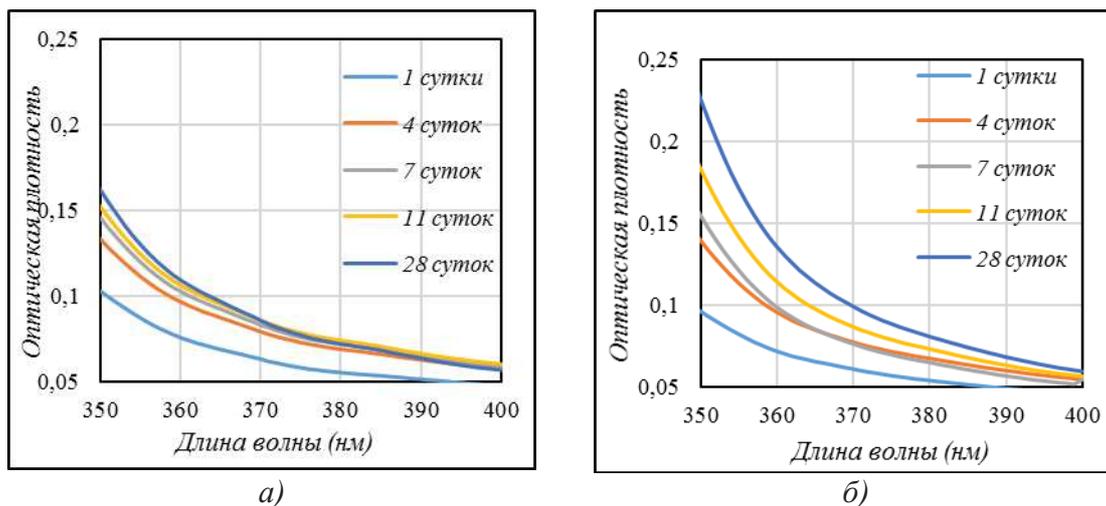


Рисунок 2 – УФ-спектры стирола, включающие $5 \cdot 10^{-5}\%$ красителя Б и ингибитор полимеризации в количестве 0,1% мас.:
а) Г; б) ОМт

Таким образом, добавление индикатора Б к товарному стиролу, содержащему ингибитор гидрохинон и ОМт, снижает окраску стирола при хранении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е. Т., Ковалев Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983. 272 с.
2. Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 248 с.
3. Кирпичников П.А. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков, 1981. 264 с.
4. Пат. 2290394 РФ, МПК С07С 7/20, С08F 2/24. Ингибирующая композиция термополимеризации стирола и способ ее получения / Гоготов А. Ф., Щербаков Б. В., Гусаров С. В., Заказов А. Н., Черепанов В. И., Лубинский М. И.– № 2005120358/04; заявл. 29.06.2005; опубл. 27.12.2006. 7 с.
5. Жигачева И. В., Бурлакова Е. Б., Голощапов А. Н. Фенозан калия изменяет функциональные характеристики митохондрий проростков гороха / Сборник материалов IX международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты». Москва, 2015. С 54-59.
6. ГОСТ 10003-90 Стирол. Технические условия.
7. Analytik Jena AG, SPECORD®PC 200 / 205 / 210 / 250 UV VIS Spectrophotometer, 2005. 43 с.