

До Тхи Къеу Лоан (асп.), Е. Н. Черезова (д.х.н., проф.), А. А. Петухов (д.т.н., проф.)

## ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ С ФТАЛОЦИАНИНОМ В ПРОЦЕССЕ ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
кафедра технологии синтетического каучука  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68; e-mail: doloan.hus@gmail.com

Do Thi Kieu Loan, E. N. Cherezova, A. A. Petukhov

## PECULIARITIES OF USING DIATOMIC PHENOLS AND THEIR COMPOSITIONS WITH PHTHALOCYANINE IN THE PROCESS INHIBITION POLYMERIZATION STYRENE

Kazan National Research Technological University  
68, Karla Marksa Str., 420015, Kazan, Russia; e-mail: doloan.hus@gmail.com

Исследовано влияние двухатомных фенолов *трет*-бутилпирокатехина и гидрохинона и их композиций с фталоцианином меди(II) на ингибирование термополимеризации и изменение цвета стирола в процессе его выделения и хранения. Методом дилатометрии показано, что композиции, включающие *трет*-бутилпирокатехин или гидрохинон ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$  % мас.) в сочетании с фталоцианином меди(II) ( $10^{-9}$ % мас.) проявляют синергический ингибирующий эффект при термополимеризации стирола. Эффект появления синергизма ингибирующего действия обусловлен образованием комплексов между фталоцианином меди(II) и полифенольным ингибитором. При этом эффективность действия композиций фталоцианина меди(II) с *трет*-бутилпирокатехином выше эффективности действия композиций с гидрохиноном, что связано с взаимным расположением гидроксильных групп в фенольных ингибиторах. Методом УФ-спектроскопии установлено, что стирол, содержащий полифенольные ингибиторы *трет*-бутилпирокатехин или гидрохинон, в процессе хранения окрашивается, что связывают с образованием хинонов. Использование композиций, включающих полифенольный ингибитор и фталоцианин меди(II) позволяет замедлить окрашивание товарного стирола.

**Ключевые слова:** винилбензол; гидрохинон; двухатомный фенол; ингибирование полимеризации; композиции термо(цвето)стабилизаторов; *трет*-бутилпирокатехин; фталоцианин; цветостабильность

The influence of diatomic phenols *tert*-butylpyrocatechol and hydroquinone and their compositions with copper(II) phthalocyanine on the inhibition of thermopolymerization and color change of styrene during its extraction and storage was investigated. Dilatometry showed that compositions containing *tert*-butylpyrocatechol or hydroquinone ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$  % wt.) in combination with copper(II) phthalocyanine ( $10^{-9}$ % wt.) exhibit a synergistic inhibitory effect on the thermopolymerization of styrene. The synergistic inhibitory effect is due to the formation of complexes between copper(II) phthalocyanine and the polyphenolic inhibitor. The effectiveness of copper(II) phthalocyanine compositions with *tert*-butylpyrocatechol is higher than that of compositions with hydroquinone, which is related to the mutual arrangement of hydroxyl groups in phenolic inhibitors. UV spectroscopy has shown that styrene containing the polyphenolic inhibitor *tert*-butylpyrocatechol or hydroquinone becomes discolored during storage, which is associated with the formation of quinones. The use of compositions containing a polyphenolic inhibitor and copper(II) phthalocyanine slows down the discoloration of commercial styrene.

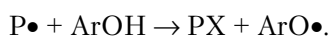
**Key words:** color stability; diatomic phenol; hydroquinone; phthalocyanine; polymerization inhibition; *tert*-butylpyrocatechol; thermo(color)-stabilizer compositions; vinylbenzene

Дата поступления 23.06.25

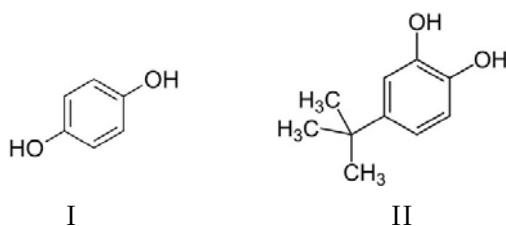
На стадиях производства, переработки, хранения и транспортировки мономеров может происходить их нежелательная полимеризация, протекающая по радикальному механизму с автоускорением, что приводит к осложнению технологического процесса и потере конечного продукта. Для минимизации процесса полимеризации при перегонке и хранении мономеров используют ингибиторы, обрывающие рост цепей.

Возможные варианты обрыва цепей рассмотрены в ряде монографий и обзоров<sup>1-3</sup>. Как результат фундаментальных исследований реакций ингибирования процесса полимеризации различных виниловых мономеров, сформировались три основных пути их остановки: **1** – обрыв в результате рекомбинации (ингибирование полимеризации с участием стабильных радикалов (SFRP)); **2** – обрыв в результате окислительно-восстановительных реакций (ингибирование полимеризации в реакции с переносом атома (ATRP)); **3** – обрыв в результате реакций передачи цепи (ингибирование полимеризации с обратимой передачей цепи (RAFT) (рис. 1).

Для остановки радикальных процессов, которые происходят в мономерных системах, наиболее часто применяются фенольные ингибиторы различного строения, действие которых состоит в превращении активных радикалов (P•) в неактивные молекулярные продукты (PX) по схеме:



В ряде работ для ингибирования полимеризации винилароматических соединений предложено использовать двухатомные фенолы гидрохинон (I)<sup>4</sup>, 4-*трет*-бутилпирокатехин (II)<sup>4,5</sup>:



Последний рекомендован государственным стандартом для ингибирования полимеризации стирола при хранении<sup>6</sup>.

Наличие двух фенольных OH-групп позволяет ожидать увеличения эффективности действия полифенольных соединений в реакции с радикалами в сравнении монофенолами<sup>7</sup>.

Чтобы добиться лучшего ингибирующего эффекта, предлагаются также композиции полифенольных соединений с соингибиторами, работающими по аналогичному фенольным или иному механизму. Исследования в данном направлении сосредоточены на поиске сочетания ингибиторов, обладающих синергическим стабилизирующим эффектом.

В частности, предложены композиции ингибиторов полимеризации мономеров, состоящие из полифенольного соединения и производных монофенола<sup>8</sup>, или ариламина, имеющего, по крайней мере, одну связь N–H<sup>9,10</sup>, или пиперидинового NO-свободнорадикального соединения<sup>11</sup>.

В ходе анализа литературных данных было отмечено также, что эффективность работы фенольных ингибиторов повышается в присутствии солей металлов. Так, в патенте<sup>12</sup> предложено использовать для ингибирования термополимеризации винилароматических соединений смесь стабилизаторов, состоящую из *трет*-бутил-пирокатехина и диэтилдитиокарбамата меди.

В работе<sup>13</sup> рассматривают антиоксидантное действие комплексов переходных металлов с макроциклическими N-, N,S-содержащими лигандами (порфиринов, фталоцианинов и др.). Металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов рассматривались также в ряде исследований, посвященных контролируемой радикальной (со)полимеризации олефинов, в качестве соединений, участвующих в стадии обратимого обрыва растущей цепи<sup>14,15</sup>. Показано, что порфирины (фталоцианины) образуют неактивные комплексы со свободными радикалами, которые таким образом выводятся из процесса полимеризации.



Рис. 1. Варианты обрыва радикальных цепей полимеризации<sup>1</sup>

Исходя из изложенного выше, можно ожидать появления синергического эффекта ингибирования полимеризации при использовании композиции порфирина (фталоцианина) и фенольного (полифенольного) стабилизатора.

Отметим, что при изучении механизма ингибирующего действия (поли)фенольных соединений установлено, что в ходе их взаимодействия с радикалами происходит образование хинонов по реакциям, представленным на рис. 2<sup>1</sup>.

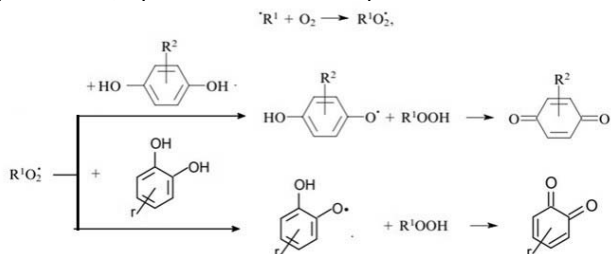


Рис. 2. Схема превращения фенола в хинон в присутствии кислорода<sup>1</sup>

Известно, что хиноны имеют желто-оранжевый цвет. Появление цвета влияет как на качество мономера, так и на качество товарной продукции, и ограничивает области применения данных ингибиторов.

Учитывая, что, порфирины (фталоцианины) характеризуются высоким молярным коэффициентом поглощения света в области 650–770 нм<sup>16, 17</sup>, следует ожидать, что при их совместном использовании с фенольными ингибиторами будет повышаться и цветостабильность мономера. Однако данные об изучении таких эффектов в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение влияния комбинации двухатомных фенольных ингибиторов с фталоцианином меди на термостабильность и цветостабильность мономера стирола.

## Материалы и методы

Используемые ингибиторы представлены в табл. 1.

### Подготовка образцов для испытаний

Товарный стирол (винилбензол) выдерживали в течение суток над предварительно прокаленным при температуре 200 °С в течение 5 ч гамма-оксидом алюминия, затем отфильтрованный стирол очищали перегонкой под вакуумом в токе азота. Температура кипения отобранной фракции 62 °С. Показатель преломления очищенного стирола при 20 °С составлял 1.5465.

Далее были подготовлены образцы стирола, содержащие ингибитор класса фенолов (ТБПК или ГХ) в концентрации (10<sup>-1</sup>% мас.) и раствор фталоцианина меди(II) в концентрации (10<sup>-3</sup>%

мас.). Для получения меньших концентраций применяли метод разбавления-смешивания.

Таблица 1

### Используемые ингибиторы

| № | Название (условное обозначение)                                            | Нормативный документ | Формула |
|---|----------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------|
| 1 | 4-трет-бутилпирокатехин (ТБПК)                                             | CAS 98-29-3          |         |
| 2 | Гидрохинон (ГХ)                                                            | ГОСТ 19627-74        |         |
| 3 | Фталоцианин меди(II) C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>8</sub> (ХМ) | ГОСТ 6220-76         |         |

Для наблюдения за ходом термополимеризации стирола использовали метод dilatометрии<sup>18</sup>. Испытания проводили при 120 °С в атмосфере азота. Критерием эффективности ингибирования термополимеризации стирола служил индукционный период до фиксирования в системе 2% мас. полистирола.

Степень превращения стирола в полимер  $X_i$  определяли как отношение количества полученного в данном замере полимера  $G_i$  к теоретическому количеству полимера, которое было бы получено при 100% превращении стирола  $G_T$ <sup>19</sup>:

$$X_i = \frac{G_i}{G_T} \quad (1)$$

Расчет константы скорости полимеризации  $k$  проводили на основе общего кинетического уравнения для реакций 1-го порядка<sup>20</sup>:

$$\ln[A_i] = \ln[A_0] - kt_i \quad (2)$$

где  $[A_0]$  и  $[A_i]$  – исходная и текущая концентрации реагента в системе, соответственно, моль/л;

$t_i$  – время от начала реакции, с.

Если степень превращения выразить через  $[A_0]$  и  $[A_i]$  (уравнение 3), то кинетическое уравнение можно преобразовать в уравнение (4):

$$X_i = \frac{[A_0] - [A_i]}{[A_0]} = 1 - \frac{[A_i]}{[A_0]} \quad (3)$$

$$-\ln[1 - X_i] = kt_i \quad (4)$$

Константу скорости полимеризации рассчитывали для каждого замера по формуле (5):

$$k_i = -\frac{\ln[1 - X_i]}{t_i} \quad (5)$$

и затем полученные результаты усредняли.

Изменение цвета образцов стирола во времени фиксировали методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре Specord 210 plus <sup>21</sup> в спектральном диапазоне 190–1100 нм (щель 1 нм,  $\Delta\lambda$  1 нм, скорость 5 нм/с). Абсолютная погрешность спектрофотометра при измерении поглощения в спектральном диапазоне от 400 до 750 нм составляет  $\pm 0.5\%$ , в остальных диапазонах  $\pm 1.0\%$ . Используем кюветы с оптическим диаметром 1 см.

Для изучения комплексообразования фенольных ингибиторов с фталоцианином меди использовали метод эквивалентных точек, при этом концентрацию ингибитора и фталоцианина меди (II) варьировали в диапазоне  $0-0.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, с шагом  $0.1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В качестве растворителя использовали толуол, предварительно перегнанный над натрием.

Оценка значений синергизма (эффект считается зафиксированным, если  $S > 0$ ) и практического синергизма (эффект считается зафиксированным, если  $S_{np} > 1$ ) вычислен по формулам (6, 7) <sup>22</sup>.

$$S = \frac{\tau_{см} - (\tau_1 + \tau_2)}{\tau_1 + \tau_2} \quad (6)$$

где  $\tau_{см}$  – индукционный период при применении смеси ингибиторов;

$\tau_1$  и  $\tau_2$  – то же для каждого компонента смеси при концентрациях, соответствующей мольной доли в смеси.

$$S_{np} = \frac{\tau_{см}}{\tau_1^0} \quad (7)$$

где  $\tau_1^0$  – индукционный период для более эффективного компонента смеси при концентрации, принятой для смеси ингибиторов.

## Результаты и их обсуждение

Объектами исследования являлись двухатомные фенольные соединения 4-трет-бутилпирокатехин (ТБПК) и гидрохинон (ГХ), которые используются в промышленных масштабах для ингибирования полимеризации непредельных углеводородов. В качестве соингибитора использован фталоцианин меди(II). Выбор последнего обусловлен данными о его высокой химической и термической стабильности <sup>23</sup>.

На первом этапе работы определено влияние количества фенольных ингибиторов ТБПК и ГХ на продолжительность индукционных периодов до появления полимера стирола. В условиях проведения эксперимента (120 °С) время до фиксации образования полистирола в отсутствие ингибитора

составляло 17 мин. ТБПК в концентрации  $10^{-3}-10^{-1}$  % мас. обеспечивал индукционный период 46–56 мин, что в 1.5 раза больше в сравнении с индукционным периодом в присутствии ГХ, продолжительность которого в том же интервале концентраций составляла 28–39 мин (табл. 2). По-видимому, наличие двух фенольных ОН-групп в соседних положениях в структуре пирокатехинового фрагмента приводит к образованию внутримолекулярной водородной связи, за счет которой происходит ослабление одной из связей О–Н, и, как следствие, возрастает скорость взаимодействия ТБПК с радикалами в сравнении с ГХ, где НО-группы находятся в пара-положении относительно друг друга.

Увеличение индукционного периода полимеризации зафиксировано также в присутствии ХМ. Так, при использовании ХМ в количестве  $10^{-9}\%$  мас. индукционный период составил 42 мин (табл. 2).

Таблица 2

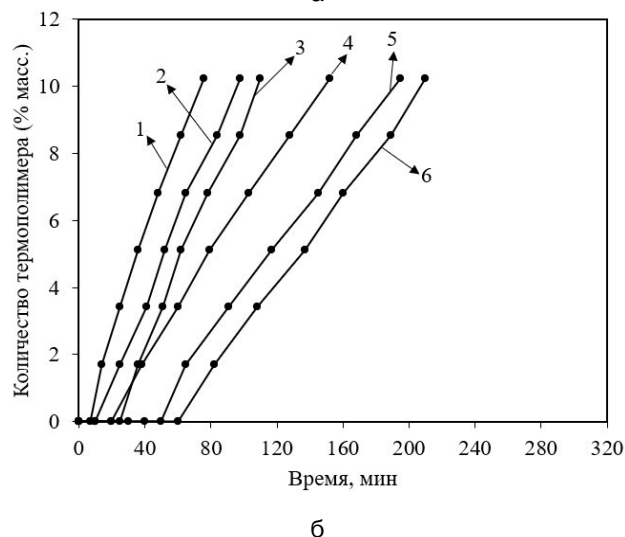
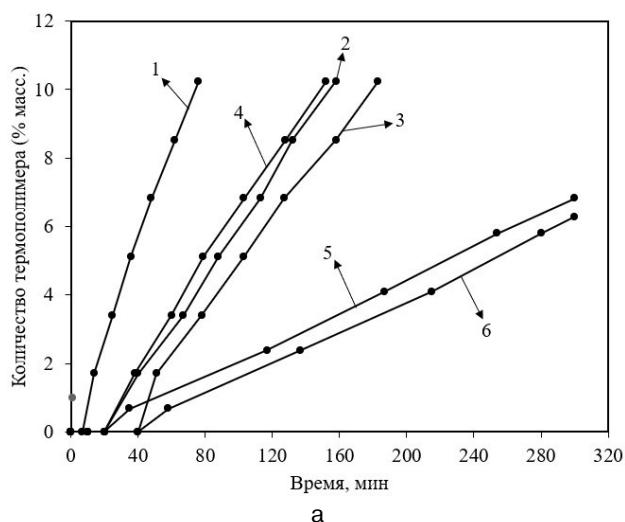
**Влияние концентрации ингибиторов на индукционный период термополимеризации стирола (120 °С), расчетные значения эффекта синергизма**

| Фенольный ингибитор | Кол-во, % мас. | ХМ, кол-во, % мас. | Индукционный период, мин | $S_{np}$ | S     |
|---------------------|----------------|--------------------|--------------------------|----------|-------|
| -                   | -              | -                  | 17                       | -        | -     |
| ТБПК                | $10^{-1}$      |                    | 56                       | -        | -     |
| ТБПК                | $10^{-2}$      |                    | 50                       | -        | -     |
| ТБПК                | $10^{-3}$      |                    | 46                       | -        | -     |
| ГХ                  | $10^{-1}$      |                    | 39                       | -        | -     |
| ГХ                  | $10^{-2}$      |                    | 33                       | -        | -     |
| ГХ                  | $10^{-3}$      |                    | 28                       | -        | -     |
| -                   | -              | $10^{-8}$          | 36                       | -        | -     |
|                     |                | $10^{-9}$          | 42                       | -        | -     |
|                     |                | $10^{-10}$         | 28                       | -        | -     |
| ТБПК                | $10^{-1}$      | $10^{-9}$          | 120                      | 2.14     | 0.22  |
| ТБПК                | $10^{-2}$      | $10^{-9}$          | 107                      | 2.14     | 0.16  |
| ТБПК                | $10^{-3}$      | $10^{-9}$          | 99                       | 2.15     | 0.13  |
| ГХ                  | $10^{-1}$      | $10^{-9}$          | 87                       | 2.07     | 0.074 |
| ГХ                  | $10^{-2}$      | $10^{-9}$          | 76                       | 1.81     | 0.013 |
| ГХ                  | $10^{-3}$      | $10^{-9}$          | 70                       | 1.67     | 0     |

При сочетании ХМ ( $10^{-9}$  % мас.) с ТБПК в концентрациях  $10^{-3}-10^{-1}$  % мас. индукционный период термополимеризации стирола увеличивался неаддитивно, находясь в диапазоне 99–120 мин (табл. 2). Причем по окончании индукционного периода скорость полимеризации оставалась много ниже, чем в присутствии ТБПК или ХМ (рис. 3а). Такой эффект может быть связан с обра-

зованием новых ингибирующих систем, в частности, комплексов между ХМ и ТБПК и продуктами его превращения.

При совместном использовании для ингибирования полимеризации стирола ХМ и ГХ в тех же концентрациях индукционный период был ниже, чем при сочетании ХМ с ТБПК и составлял 70–87 мин (рис. 3б).



**Рис. 3.** Влияние состава ингибиторов на количество образующегося полистирола ( $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): а – ингибитор ТБПК; б – ингибитор ГХ. Концентрация соингибитора  $[\text{ХМ}] = 1 \cdot 10^{-9}\%$  мас.: 1 – без ингибитора; 2 – ТБПК (ГХ)  $10^{-3}\%$  мас.; 3 – ТБПК (ГХ)  $10^{-1}\%$  мас.; 4 – ХМ; 5 – композиция ТБПК (ГХ)  $10^{-3}\%$  мас. + ХМ; 6 – композиция ТБПК (ГХ)  $10^{-1}\%$  мас. + ХМ

Проведенный расчет (табл. 2) в обоих случаях указывает на появление синергического стабилизирующего эффекта при сочетании полифенольного ингибитора и ХМ. Однако в случае ТБПК эффект синергизма выражен более ярко.

О замедлении скорости полимеризации при сочетании полифенольных ингибиторов с ХМ свидетельствуют также константы скорости полимеризации образцов. Так, константы скорости по-

лимеризации стирола в присутствии ТБПК в концентрациях  $10^{-3}$ – $10^{-1}\%$  мас., составили  $(5.88\text{--}5.0) \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}$ , соответственно. При сочетании полифенольных ингибиторов с ХМ ( $10^{-9}\%$  мас.) константы скорости полимеризации образцов снизились более, чем в 2.7 раза и составили  $(2.19\text{--}1.84) \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}$  (табл. 3).

Снижение констант скорости полимеризации стирола зафиксировано также для образцов, содержащих композиции ГХ с ХМ. Они составили  $(4.44\text{--}3.9) \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}$ , что примерно в 2 раза ниже, чем у образцов, содержащих только ГХ в соответствующих концентрациях ( $10^{-3}$ – $10^{-1}\%$  мас.) (табл. 3).

Полученные данные подтверждают, что сочетание ХМ ( $10^{-9}\%$  мас.) и ТБПК ( $10^{-3}$ – $10^{-1}\%$  мас.) более эффективно снижает скорость полимеризации, чем сочетание ХМ и ГХ при этих же концентрациях.

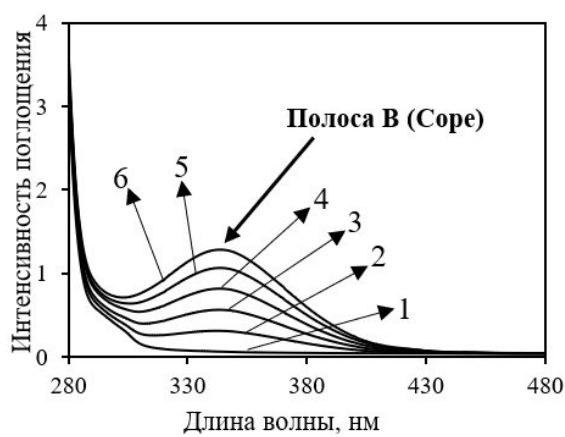
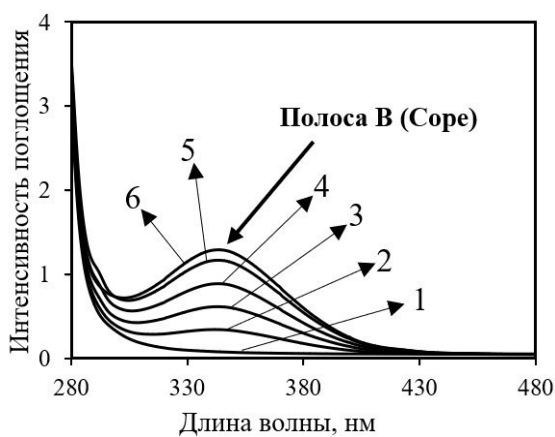
Таблица 3

**Константа скорости ( $k$ ) полимеризации стирола в присутствии ингибитора ТБПК в диапазоне концентраций  $10^{-3}$ – $10^{-1}\%$  мас. и соингибитора ХМ в постоянной концентрации  $10^{-9}\%$  мас. (температура  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

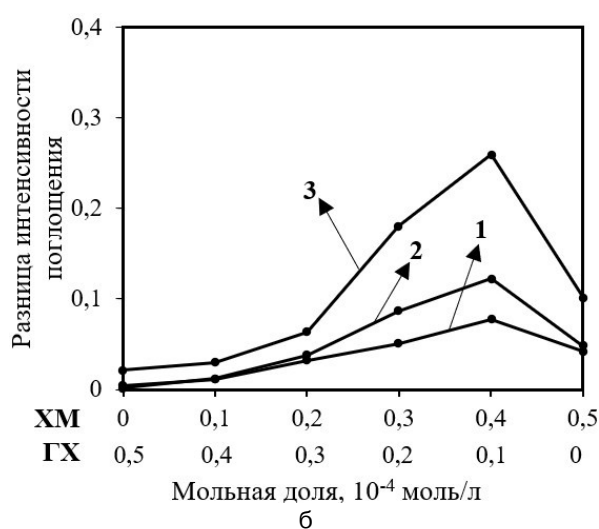
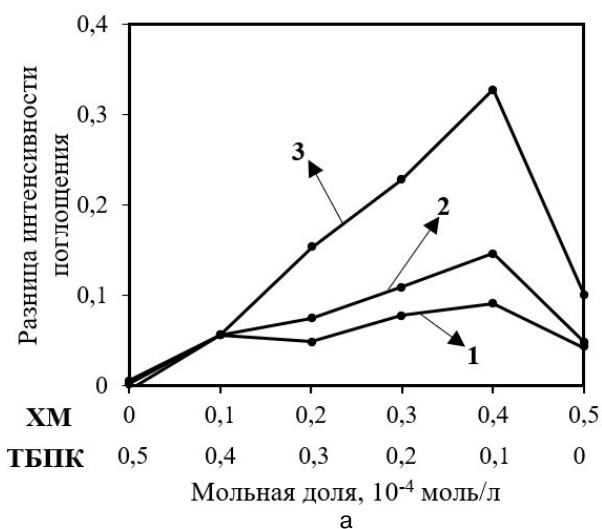
| № обр. | Количество ингибитора, % мас. |           | $k \cdot 10^4, \text{ мин}^{-1}$ |
|--------|-------------------------------|-----------|----------------------------------|
|        | ТБПК                          | ХМ        |                                  |
| 1      | -                             | -         | 14.10                            |
| 2      | $10^{-3}$                     |           | 5.88                             |
| 3      | $10^{-2}$                     |           | 5.46                             |
| 4      | $10^{-1}$                     |           | 5.00                             |
| 5      | -                             | $10^{-9}$ | 6.31                             |
| 6      | $10^{-3}$                     |           | 2.19                             |
| 7      | $10^{-2}$                     |           | 2.01                             |
| 8      | $10^{-1}$                     |           | 1.84                             |
|        | ГХ                            | ХМ        |                                  |
| 9      | $10^{-3}$                     | -         | 9.66                             |
| 10     | $10^{-2}$                     |           | 8.68                             |
| 11     | $10^{-1}$                     |           | 8.00                             |
| 12     | $10^{-3}$                     | $10^{-9}$ | 4.44                             |
| 13     | $10^{-2}$                     |           | 4.20                             |
| 14     | $10^{-1}$                     |           | 3.90                             |

Возможность образования комплексов ХМ с ТБПК (ГХ) изучена с использованием УФ-спектроскопии в толуоле методом эквивалентных точек. Результаты представлены на рис. 4 и 5.

В УФ-спектрах растворов, содержащих композиции фенольных ингибиторов и ХМ, фиксируются две полосы поглощения, одна из которых находится в спектре наведенного поглощения, вторая сильная полоса поглощения В (Core) – в области  $\lambda = 343\text{ нм}$  (рис. 4), характерная для



**Рис. 4. УФ-спектры композиции ингибиторов и тетраазобензопорфирина меди при различных концентрациях в толуоле:** а – фенольный ингибитор ТБПК; б – фенольный ингибитор ГХ; 1 – ТБПК (ГХ)  $0.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 – композиция ТБПК (ГХ)  $0.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л + ХМ  $0.1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3 – композиция ТБПК (ГХ)  $0.3 \cdot 10^{-4}$  моль/л + ХМ  $0.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 4 – композиция ТБПК (ГХ)  $0.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л + ХМ  $0.3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 5 – композиция ТБПК (ГХ)  $0.1 \cdot 10^{-4}$  моль/л + ХМ  $0.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 6 – ХМ  $0.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л



**Рис. 5. Разница интенсивности поглощения композиции ингибиторов и ХМ при разных концентрациях по сравнению с исходными сутками при  $\lambda = 343$  нм:** а – фенольный ингибитор ТБПК; б – фенольный ингибитор ГХ; 1 – через 9 сут; 2 – через 14 сут; 3 – через 28 сут

порфириновых соединений<sup>24, 25</sup>. Полоса В (Соре) возникает вследствие электронного перехода ( $\pi-\pi^*$ ) в структуре молекулы.

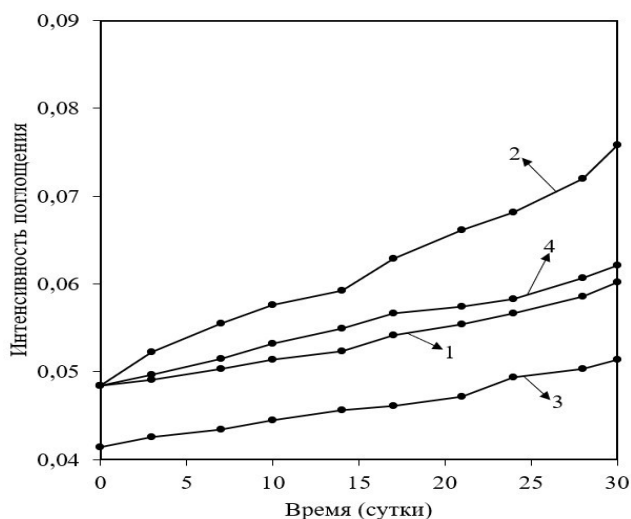
Установлено, что растворы, содержащие только фенольные ингибиторы ТБПК или ГХ имели низкую, не изменяющуюся во времени (28 сут) интенсивность поглощения при  $\lambda = 343$  нм. Интенсивность поглощения растворов, содержащих комбинацию фенольных ингибиторов и ХМ, изменялась с течением времени (рис. 5).

В частности, отмечен отчетливый перегиб в случае образцов, содержащих  $0.1 \cdot 10^{-4}$  моль/л ТБПК (или ГХ) и  $0.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л ХМ (рис. 5), интенсивность поглощения которого увеличивалась во времени. Увеличение интенсивности поглощения не соответствовало сумме интенсивностей отдельных компонентов, что свидетельствует об образовании новых типов структур, что характерно при образовании комплексов.

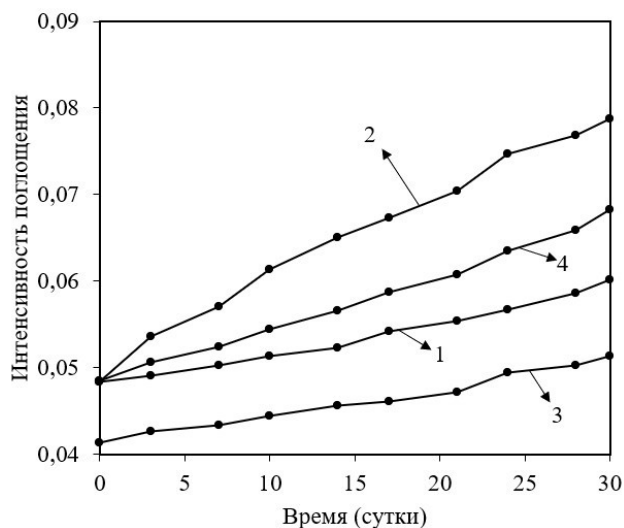
Это можно связать с тем, что фенольный ингибитор содержит ОН-группы, способные к донорно-акцепторному взаимодействию с центральным ионом меди в тетраазобензопорфирине меди, и этот процесс является медленным и кумулятивным с течением времени.

Методом УФ-спектроскопии зафиксировано также, что образцы, содержащие ингибиторы ТБПК и ГХ, имели более сильное увеличение интенсивности поглощения, чем образец без ингибиторов (рис. 6), что указывает на то, что фенольные ингибиторы отрицательно влияют на цвет стирола вследствие образования хинонов.

При добавлении ХМ ( $10^{-9}\%$  мас.) к образцам, содержащим ингибиторы ТБПК или ГХ, интенсивность поглощения стирола резко снижалась (рис. 6), то есть ХМ оказывает цветостабилизирующее действие на стирол при хранении.



а



б

**Рис. 6. Влияние количества и состава ингибирующей композиции на интенсивность поглощения стирола ( $\lambda = 380$  нм): а – ингибитор ТБПК; б – ингибитор GX; концентрация соингибитора [XM] =  $10^{-9}$ % мас.; 1 – без ингибитора; 2 – ТБПК (GX)  $10^{-3}$ % мас.; 3 – XM; 4 – композиция ТБПК (GX)  $10^{-3}$ % мас. + XM**

Таким образом, ингибирующие композиции фталоцианина меди(II) и гидрохинона или 4-трет-бутилпирокатехина обладают синергичес-

ким термостабилизирующим действием и снижают риск появления цветности стирола при хранении.

## Литература

1. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. – М.: Наука, 1988. – 247 с.
2. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. – М.: Институт химической физики в Черноголовке. Институт структурной макрокинетики РАН, 1996. – 268 с.
3. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. От ингибиторов фенольного типа к агентам контролируемого синтеза макромолекул // Успехи химии. – 2011. – Т.80, №7. – С.715-736.
4. Patent №105732360 CN. Polymerization inhibitor for acrylic monomer refining / Fang J., Jin D., Jiang Y., Cheng Y., Liu Y., Yu H., Zhang Q. // 2016.
5. Патент №785285 СССР. Способ предотвращения термополимеризации дивинила / Мурзакова Т.Ш., Мانتурова Л.П., Козырев В.К., Карасев В.Н. // Б.И. – 1980. – №45.
6. ГОСТ 10003-90. Стирол. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1998. – 22 с.
7. Ягунов С.Е., Хольшин С.В., Кандалинцева Н.В. Алкилпирокатехины: подходы к синтезу и антирадикальные свойства // Электронный журнал «Вестник Новосибирского государственного педагогического университета». – 2013. – №5(15). – С.5-12.
8. Patent №10766848 USA. Use of polymerization inhibitor compositions / Christelle C., Karel V., Lars F., Yan S. // 2017.
9. Patent №20200010386 USA. Composition for control and inhibition of polymerization of monomers, and method of use and preparation thereof / Mahesh S. // 2020.
10. Patent №4929778 USA. Methods and compositions for inhibiting styrene polymerization / Paul V. R. // Оpubл. 1990.

## References

1. Roginskiy V. A. *Fenol'nye antioksidanty. Reaktsionnaya sposobnost' i effektivnost'* [Phenolic antioxidants. Reactivity and efficiency]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 247 p.
2. Denisov E.T., Azatyan V.V. *Ingibirovanie tsepykh reaktsiy* [Inhibition of chain reactions]. Moscow, Institute of Chemical Physics in Chernogolovka. Institute of Structural Macrokinetics of the Russian Academy of Sciences Publ., 1996, 268 p.
3. Kolyakina E.V., Grishin D.F. [From phenol-type inhibitors to agents of the controlled synthesis of macromolecules]. *Russian Chemical Reviews*, 2011, vol.80, no.7, pp.683-704.
4. Fang J., Jin D., Jiang Y., Cheng Y., Liu Y., Yu H., Zhang Q. [Polymerization inhibitor for acrylic monomer refining]. Patent CN no.105732360, 2016.
5. Murzakova T.Sh., Manturova L.P., Kozyrev V.K., Karasev V.N. *Sposob predotvrasheniya termopolimerizatsii divinila* [Method for preventing thermopolymerization of divinyl]. Patent USSR, no.785285, 1980.
6. *GOST 10003-90 Stiroл. Tekhnicheskiye usloviya* [State Standard 10003-90. Styrene. Technical conditions]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1998, 22 p.
7. Yagunov S.E., Khol'shin S.V., Kandalintseva N.V. *Alkilpirokatekhiny: podkhody k sintezu i antiradikal'nye svoystva* [Alkylpyrocatechol: approaches to synthesis and antiradical properties]. *Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universitet* [Bulletin of the Novosibirsk State Pedagogical University], 2013. no.5(15), pp.5-12.
8. Christelle C., Karel V., Lars F., Yan S. [Use of polymerization inhibitor compositions]. Patent USA no.10766848, 2017.
9. Mahesh S. [Composition for control and inhibition of polymerization of monomers, and method of use and preparation thereof]. Patent USA no.20200010386, 2020.

11. Patent №106554244 CN. For the high temperature modification compound polymerization inhibitor in aromatic olefin monomers distillation process and its application / Xiujun J., Shenjun W., Ruijie M., Qinglong J. // Оpubл. 2017.
12. Патент №2196125 РФ. Способ ингибирования термополимеризации винилароматических углеводородов и непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза / Гоготов А.Ф., Микишев В.А., Пыхтин В.А., Войтик В.С., Ромашко Л.В., Щукина Г.В., Пученин Е.В., Черепанов В.И. // Оpubл. 2003.
13. Antonova N.A., Osipova V.P., Kolyada M.N., Movchan N.O., Milaeva E.R., Pimenov Yu.T. Study of antioxidant properties of porphyrins and their complexes with metals // Макрогетероциклы. – 2010. – Т.3, №2-3. – С.139-144.
14. Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I. Porphyrins and their metal complexes in radical polymerization of vinyl monomers // Макрогетероциклы. – 2011. – Т.4, №2. – Рр.97-105.
15. Исламова Р.М., Заикина А.В., Насретдинова Р.Н., Пузин Ю.И., Семейкин А.С., Койфман О.И., Монаков Ю.Б. Комплексы порфиринов с переходными металлами в радикальной полимеризации метилакрилата // Химия и химическая технология. – 2006. – Т.49, №5. – С.53-56.
16. Sawanta S. M., Dalavi D. S., Bhosale P. N., Betty C. A., Chauhan A. K., Patil P. S. Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films // The Royal Society of Chemistry. – 2012. – V.2. – Рр.2100-2104.
17. Naheda H. A. G. Study of the effect of concentration on the absorption spectrum of copper phthalocyanine dye (CuPc) // Australian Journal of Basic and Applied Sciences. – 2015. – V.9. – Рр.407-412.
18. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные комплексы как результат взаимодействия в смеси трех мономеров // Вестник Новгородского государственного университета. – 2015. – №6(89). – С.11-16.
19. Черезова Е.Н., Беилин И.Л., Мукменева Н.А., Архиреев В.П. Оценка процессов старения и стабилизации полимеров. – Казань: КНИТУ, 2011. – 79 с.
20. Самуилов Я.Д., Черезова Е.Н. Реакционная способность органических соединений. Казань: КНИТУ, 2010. – 410 с.
21. Analytik Jena AG. SPECORD®PC 200/205/210/250 UV VIS Spectrophotometer. – 2005. – 43 p.
22. Черезова Е.Н., Нугуманова Г.Н., Карасева Ю.С. Старение и стабилизация полимеров. – М.: Кнорус, 2024. – 384 с.
23. Erk P., Engelsberg H. Phthalocyanines Dyes and Pigments. In: The Porphyrin Handbook. – San Diego: Elsevier Inc, 2003. – Рр.105-149.
24. Rita G. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. – Italy: In Tech, 2011. – 24 p.
25. Zhang A., Kwan L., Stillman M.J. The spectroscopic impact of interactions with the four Gouterman orbitals from peripheral decoration of porphyrins with simple electron withdrawing and donating groups // The Royal Society of Chemistry. – 2017. – №15. – Рр.9081-9094.
10. Paul V.R. [Methods and compositions for inhibiting styrene polymerization]. Patent USA no.4929778, 1990.
11. Xiujun J., Shenjun W., Ruijie M., Qinglong J. [For the high temperature modification compound polymerization inhibitor in aromatic olefin monomers distillation process and its application]. Patent CN no.106554244, 2017.
12. Gogotov A.F., Mikishev V.A., Pyhtin V.A., Vojtik V.S., Romashko L.V., Shhukina G.V., Puchenin E.V., Cherepanov V.I. *Sposob ingibirovaniya termopolimerizatsii vinilaromaticheskikh uglevodorodov i nepredel'nykh komponentov zhidkikh produktov piroliza* [Method of inhibition of thermopolymerization of vinylaromatic hydrocarbons and unsaturated components of liquid pyrolysis products]. Patent RF, no.2196125, 2003.
13. Antonova N.A., Osipova V.P., Kolyada M.N., Movchan N.O., Milaeva E.R., Pimenova Yu.T. [Study of antioxidant properties of porphyrins and their complexes with metals]. *Makroheterotsikly* [Macroheterocycles], 2010, vol.3, no.2-3, pp.139-144.
14. Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I. [Porphyrins and their metal complexes in radical polymerization of vinyl monomers]. *Makroheterotsikly* [Macroheterocycles], 2011, vol.4, no.2, pp.97-105.
15. Islamova R.M., Zaikina A.V., Nasretdinova R.N., Puzin Yu.I., Semeykin A.S., Koyfman O.I., Monakov Yu.B. *Kompleksy porfirinov s perehodnymi metallami radikal'noy polimerizatsii metilakrilata* [Complexes of porphyrins with transition metals in radical polymerization of methylacrylate]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2006, vol.49, no.5, pp.53-56.
16. Sawanta S. M., Dalavi D. S., Bhosale P. N., Betty C. A., Chauhan A. K., Patil P. S. [Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films]. *The Royal Society of Chemistry*, 2012, vol.2, pp.2100-2104.
17. Naheda H. A. G. [Study of the effect of concentration on the absorption spectrum of copper phthalocyanine dye (CuPc)]. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2015, vol.9, pp.407-412.
18. Zaytseva V.V., Tyurina T.G., Zaytsev S.Yu. *Supramolekulyarnye komplekсы kak rezul'tat vzaimodeystviya v smesi trekh monomerov* [Supramolecular complexes as a result of interaction in a mixture of three monomers]. *Vestnik Novgorodskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Novgorod State University], 2015, no.6 (89), pp.11-16.
19. Cherezova E.N., Beilin I.L., Mukmeneva N.A., Arhireev V.P. *Otsenka protsessov stareniya i stabilizatsii polimerov* [Evaluation of polymer aging and stabilization processes]. Kazan, KNITU Publ., 2011, 79 p.
20. Samuilov Ya.D., Cherezova E.N. *Reaktsionnaya sposobnost' organicheskikh soedineniy* [Reactivity of organic compounds]. Kazan, KNITU Publ., 2010, 410 p.
21. [Analytik Jena AG. SPECORD®PC 200/205/210/250 UV VIS Spectrophotometer]. 2005. 43 p.
22. Cherezova E.N., Nugumanova G.N., Karaseva Yu.S. *Starenie i stabilizatsiya polimerov* [Aging and stabilization of polymers]. Moscow, Knorus Publ., 2024, 384 p.
23. Erk P., Engelsberg H. [Phthalocyanines Dyes and Pigments. In: The Porphyrin Handbook]. San Diego, Elsevier Inc, 2003, pp.105-149.
24. Rita G. [The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins]. Italy, In Tech Publ., 2011, 24 p.
25. Zhang A., Kwan L., Stillman M.J. [The spectroscopic impact of interactions with the four Gouterman orbitals from peripheral decoration of porphyrins with simple electron withdrawing and donating groups]. *The Royal Society of Chemistry*, 2017, vol.15, pp.9081-9094.