

УДК 66.092-977+544.421.42+544.421.081.7+544.032.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ 4-*трет*-БУТИЛФЕНОЛА

© 2019 г. В. А. Шакун¹, *, Т. Н. Нестерова¹, П. В. Наумкин²

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

²ООО «ИНКОРГАЗ», Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: ShakyH@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2017 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

В диапазоне температур 673–738 К изучена термическая стабильность 4-*трет*-бутилфенола, проведена идентификация компонентов реакционной массы термолиза, предложена кинетическая модель процесса, рассчитаны константы скорости и параметры уравнения Аррениуса для всех рассматриваемых реакций. Установлена преобладающая роль изомеризационных превращений 4-*трет*-бутилфенола. Информация о термической стабильности 4-ТБФ позволяет более обоснованно подходить к его применению в качестве добавки, повышающей окислительную стабильность топлив и смазочных материалов, а также в качестве антиоксиданта для полимерных композиций.

Ключевые слова: 4-*трет*-бутилфенол, термолиз, термическая стабильность, термическая деструкция, изомеризация, кинетика, константа скорости, параметры уравнения Аррениуса.

DOI: 10.1134/S0028242119010131

Алкилфенолы (АФ) имеют большое практическое значение в развитии современной промышленности. Они используются в производстве пенопластов, полимерных эмульсий, ПАВ, присадок к маслам и топливам и стабилизаторов термической деструкции полимеров. АминоАФ применяются в получении топливных эмульсий для двигателей [1–4]. Фенольные смолы используются при производстве электролитических ячеек и огнеупорных материалов [5]. Фенольные антиоксиданты обладают широким спектром применения. Тем не менее, вопросу термической стабильности фенолов и их производных уделяется внимание в довольно ограниченном объеме исследований:

- Качатряном и др. [6, 7] получены данные по кинетике образования феноксильных ($C_6H_5O\cdot$) и цикlopentadiенильных ($C_5H_5\cdot$) радикалов при газофазном пиролизе фенола 673–1273 К при пониженных давлениях.

- Марш, Ледесма и др. [8] исследовали пиролиз пирокатехина в атмосфере азота (при 773–1273 К и времени контакта 0.4 с с целью получения кинетических параметров образования конденсированных полициклических ароматических углеводородов (УВ), являющихся твердым топливом.

- Адоункпе и др. [9] исследована термическая стабильность гидрохинона в газовой фазе в ин-

тервале температур 623–1123 К; установлено наличие *n*-хинольного и цикlopentadiенильного радикала, а также выявлено влияние температуры процесса на их концентрации.

- В работе [10] Хамама и Навар описали термический распад 2-*трет*-бутил-4-метоксифенола, *n*-пропилгаллата, 2-*трет*-бутилгидрохинона и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола в среде воздуха при 458 К. Предложены вероятные механизмы распада 2-*трет*-бутил-4-метоксифенола, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и 2-*трет*-бутилгидрохинона. Для 2-*трет*-бутилгидрохинона установлено, что наряду с деструкцией возможно протекание изомеризационных превращений *трет*-бутильного заместителя в изобутильный. Однако результаты данной работы ограничены одной температурой и не рассматривают кинетические параметры протекающих превращений.

- Сато и др. [11] установили факт изомеризации алкильного заместителя при пиролизе изо-пропилфенолов в среде сверхкритической воды при 720–820 К; предложена модель протекающих превращений, рассчитаны константы скорости реакции.

- Репкиным [12] исследована термическая стабильность 4-*трет*-бутилфенола (4-ТБФ) в диапазоне 683–733 К; предложена модель распада. Однако, как показали наши исследования, информация о составе реакционных масс разложения 4-

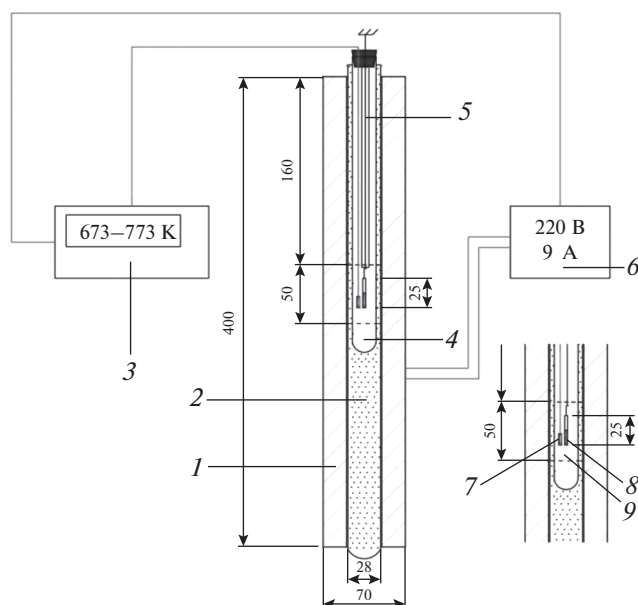


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – печь; 2 – реактор, заполненный кварцевым песком; 3 – измеритель-регулятор температур одноканальный ТРМ1; 4 – пробирка из кварцевого стекла; 5 – направляющая из кварцевого стекла; 6 – ЛАТР; 7 – термопара типа “платинородий–платина” тип S; 8 – капилляр с исследуемым веществом; 9 – изотермическая зона.

ТБФ, приведенная в работе, нуждается в уточнении, а кинетическая модель должна быть изменена и дополнена.

В настоящей работе более подробно рассмотрен вопрос состава реакционной массы термолитиза 4-ТБФ. Для всех превращений, включенных в кинетическую модель, произведен расчет кинетических параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. 4-ТБФ синтезирован, выделен и очищен нами в соответствии с рекомендациями работы [13]. Концентрация основного вещества составила 99.9 мас. %. Получали 4-ТБФ алкилированием фенола изобутиленом при температуре 353 К, соотношении изобутилен : фенол = 0.25 моль/моль в присутствии высушенного до постоянного веса макропористого сульфокатионита Amberlyst 36 Dry; загрузка катализатора 10 мас. % в расчете на реакционную массу, время контакта 30 мин. Синтез осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной капилляром подачи изобутилена, термометром и обратным холодильником с внутренней направляющей для стеклянной мешалки. Расход изобутилена (концентрация 99.99%) регулировали с помощью калиброванного реометра.

Выделение 4-ТБФ осуществляли с помощью вакуумной ректификации ($p_{\text{ост}} = 0.8\text{--}1.0$ кПа) на лабораторных колонках эффективностью 30 теоретических тарелок. Чистота выделенного 4-ТБФ составила 99.9 мас. %.

Идентификацию 4-ТБФ производили методом ГХ-МС и сравнением спектров и времени выхода полученного образца со стандартным образцом 4-ТБФ (чистота 99 мас. %) производства Sigma-Aldrich. Вероятность совпадения с данными библиотеки NIST 2011 составила 99%.

Методика исследования термолитиза 4-ТБФ. Термолитиз проводили в газовой фазе в кварцевых капиллярах ($l = 20\text{--}25$ мм; $d_n = 1.05\text{--}1.56$ мм), в которые помещали исследуемое вещество, после этого капилляр продували гелием (чистота 99.999%) и запаивали на водородной горелке. Степень заполнения веществом составляла 20–30% объема, что соответствовало массе вещества в 0.4–0.5 мг. Взвешивания производили на аналитических весах Shimadzu AUW 120D с точностью 10^{-4} г. Термостатирование осуществляли на специальной установке (рис. 1), обеспечивающей точность поддержания температуры в изотермической зоне ± 1 К. Время достижения изотермического режима после помещения капилляра в печь не превышало 60 с. Процесс пиролиза всегда завершали процедурой закалки, которую проводили путем незамедлительного переноса капилляра из печи в охлажденную до -15°C пробирку. Для решения задачи по установлению кинетической модели термического распада 4-ТБФ была избрана индивидуальная температура – 718 К (в интервале исследования 673–738 К с шагом в 5 К).

Анализ и идентификация продуктов. Основной метод анализа реакционных смесей – ГЖХ. Анализ выполнен на приборе “Кристалл 2000 М” с программно-аппаратным комплексом “Хроматек-Аналитик”, оснащенный пламенно-ионизационным детектором, делителем потока газа-носителя и кварцевой капиллярной колонкой ($60\text{ м} \times 250\text{ мкм} \times 0.25\text{ мкм}$) с привитой неподвижной фазой SE-30. В качестве газа-носителя использовали гелий; давление его на входе в колонку – 3 атм, стабильность давления обеспечивалась двойным редуцированием. Температурные профили колонки приведены на соответствующих хроматограммах (с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Температура испарителя – 200°C , детектора – 280°C .

При количественном анализе в качестве внутреннего стандарта использован *n*-тетрадекан (чистота 99.9 мас. % по ГЖХ).

Идентификация компонентов смесей включала также хромато-масс-спектрометрический анализ, выполненный на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенный капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E ($30\text{ м} \times 250\text{ мкм} \times 0.25\text{ мкм}$) с неподвижной фазой HP-5MS (5% дифенилполи-

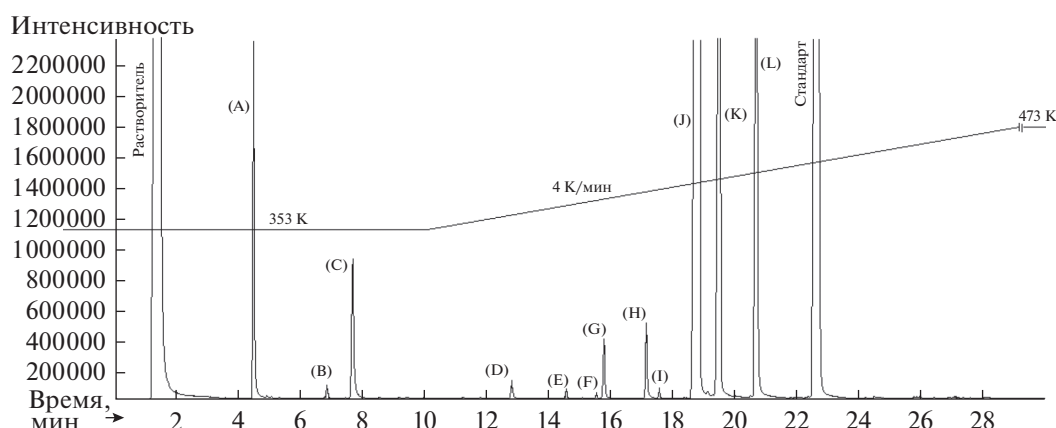


Рис. 2. Хроматограмма продуктов термических превращений 4-ТБФ ($T = 718$ K, $t_{\text{контакта}} = 20$ мин): (A) – фенол; (B) – 2-метилфенол (2-МеФ); (C) – 4-метилфенол (4-МеФ); (D) – 4-этилфенол (4-ЭФ); (E) – 2-изопропилфенол (2-ИПФ); (F) – 2-н-пропилфенол (2-НПФ), (G) – 4-изопропилфенол (4-ИПФ), (H) – 4-н-пропилфенол (4-НПФ), (I) – 2-изобутилфенол, (J) – 4-ТБФ, (K) – 4-изобутилфенол (4-ИБФ); (L) – 4-н-бутилфенол, добавленный к анализируемой смеси с целью установления структуры 4-ИБФ методом ГХ-МС.

силоксана + 95% диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 эВ.

Реакционная масса термоллиза 4-трет-бутилфенола. Типичная хроматограмма продуктов пиролиза представлена на рис. 2.

Идентификацию основных продуктов реакции проводили с использованием данных библиотеки NIST 2011 по полученным нами масс-спектрам соединений: фенол (m/z 94), 2-МеФ и 4-МеФ (m/z 108, m/z 107), 4-ЭФ (m/z 122, m/z 107), 2-ИПФ и 4-ИПФ (m/z 136, m/z 121, m/z 91, m/z 77), 2-НПФ и 4-НПФ (m/z 136, m/z 107, m/z 77), 4-ТБФ (m/z 150, m/z 135, m/z 107).

Совпадение масс-спектра с библиотечными данными NIST 2011 для всех компонентов реакционной массы, приведенных на хроматограмме (рис. 2) составило 99%. Структуру 4-МеФ, 4-ЭФ, 4-ИПФ и 4-НПФ дополнительно определяли путем сравнения времен выхода и спектров продуктов реакции со стандартными образцами Sigma-Aldrich чистотой 99, 99, 98 и 99% соответственно.

4-ИБФ (m/z 150, m/z 107) был идентифицирован в результате сравнения времен выхода и масс-спектров компонента (K), образующегося в результате термических превращений 4-ТБФ, и 4-н-бутилфенола (4-НБФ, компонент (L)) (>98% по ГЖХ), который был добавлен к анализируемой смеси. Компоненты (K) и (L) имели разное время выхода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопреки ожидаемому распаду по β -C–C-связи или деалкилированию 4-ТБФ термическое воздействие приводило прежде всего к структурной изомеризации алкильного заместителя с образова-

нием 4-ИБФ (рис. 3а). За 30 мин опыта содержание его в реакционной массе достигало 22.70 мол. % (при степени превращения 4-ТБФ 40.80%). Деалкилирование 4-ТБФ при этом приводило к образованию фенола, концентрация которого за 30 мин достигала 8.13 мол. % (рис. 3г). Анализ характера кинетических кривых позволил нам сделать вывод о том, что это единственные превращения, которым подвергается исходный 4-ТБФ. Источником образования прочих компонентов реакционной массы является 4-ИБФ.

Продукты деструкции и дальнейших последовательных превращений 4-ИБФ имели значительно более низкие концентрации. 4-ИПФ, 4-НПФ (рис. 3б) и 4-ЭФ (рис. 3в) за 30 мин в сумме представляли лишь 3.96 мол. %, а 4-МеФ – 6.03 мол. % (рис. 3г).

По мере увеличения глубины процесса (15–27 мин) наблюдалась также позиционная изомеризация заместителей в ароматическом ядре фенолов с образованием 2-изомеров ИБФ, ИПФ, НПФ и МеФ. При этом концентрация 2-ИБФ была ниже 4-ИБФ в 2.05×10^3 – 1.36×10^4 раз. Концентрации в остальных группах позиционных изомеров были представлены в следующих соотношениях: 4-ИПФ/2-ИПФ = (10–25)/1, 4-НПФ/2-НПФ = (15–35)/1, 4-МеФ/2-МеФ = (20–80)/1. 2-Изомеры ТБФ и ЭФ не были обнаружены.

Учитывая значительное преобладание изомеров с заместителем в положении 4- и возможность образования 2-изомеров вследствие *пара-орто*-изомеризации, при разработке кинетической модели мы пользовались обозначениями 4-ИБФ, 4-ИПФ, 4-НПФ, 4-МеФ для суммы 4- и 2-изомеров.

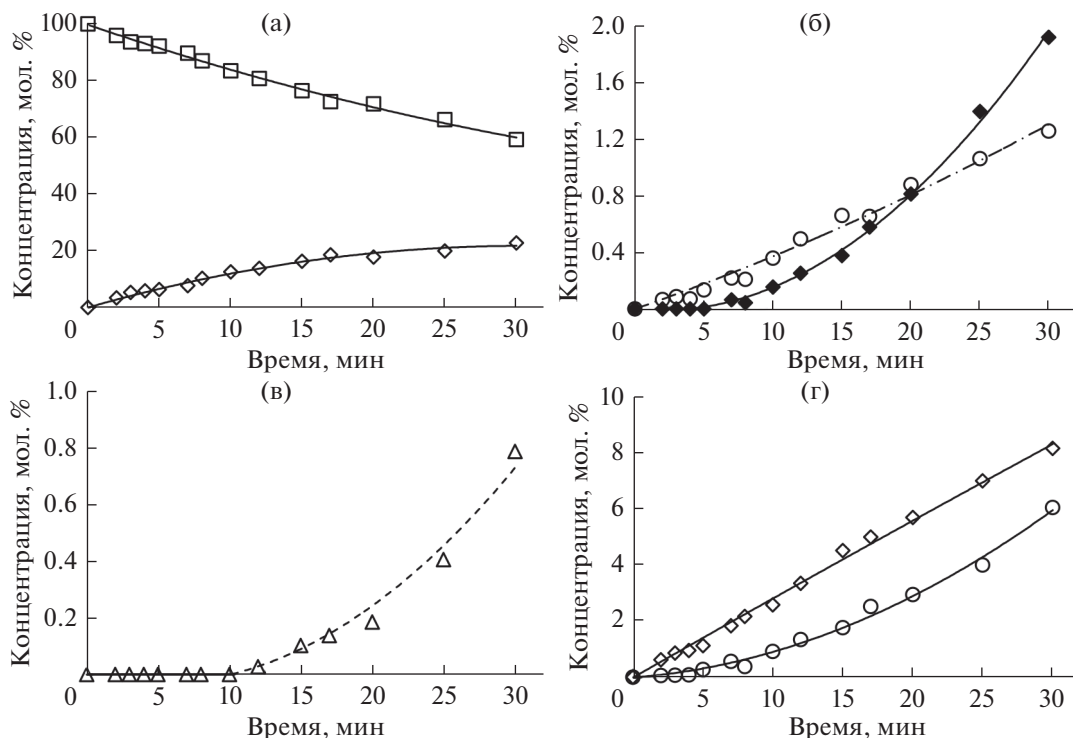


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации продуктов превращения 4-ТБФ в реакционной массе при 718 К: (а) (■, —) 4-ТБФ; (◇, —) 4-ИБФ; (б) (○, —) 4-ИПФ, (◆, —) 4-НПФ; (в) (△, —) 4-ЭФ; (г) (○, —) 4-МеФ; (◇, —) фенол.

Для установления возможных направлений протекания превращений с участием перечисленных выше компонентов был принят ряд предположений, основанных на структурных особенностях молекул и характере изменения их концентраций. Основные направления: изомеризация 4-ТБФ в 4-ИБФ; образование фенола из 4-ТБФ вследствие отщепления изобутилена; образование 4-ИПФ из 4-ИБФ вследствие отщепления метиленового фрагмента и перегруппировки; образование 4-МеФ из 4-ИБФ вследствие отщепления пропилена; изомеризация 4-ИПФ с образованием 4-НПФ; деструкция 4-НПФ с образованием 4-ЭФ.

На основе указанных выше предположений были сформированы:

- общая схема превращений в системе (рис. 4).
- кинетическая модель процесса.

$$\frac{d[4 - \text{ТБФ}]}{dt} = -k_1[4 - \text{ТБФ}] - k_2[4 - \text{ТБФ}], \quad (1)$$

$$\frac{d[4 - \text{ИБФ}]}{dt} = k_1[4 - \text{ТБФ}] - k_3[4 - \text{ИБФ}] - k_4[4 - \text{ИБФ}], \quad (2)$$

$$\frac{d[4 - \text{ИПФ}]}{dt} = k_3[4 - \text{ИБФ}] - k_5[4 - \text{ИПФ}], \quad (3)$$

$$\frac{d[4 - \text{НПФ}]}{dt} = k_5[4 - \text{ИПФ}] - k_6[4 - \text{НПФ}]. \quad (4)$$

$$\frac{d[4 - \text{ЭФ}]}{dt} = k_6[4 - \text{НПФ}]. \quad (5)$$

$$\frac{d[4 - \text{МеФ}]}{dt} = k_4[4 - \text{ИБФ}]. \quad (6)$$

Значения констант скорости индивидуальных превращений (табл. 1) были определены дифференциальным методом путем совместной обработки для каждой температуры всех экспериментальных данных с критерием оптимизации (7):

$$\sum_n \left(\left(\frac{dC_i}{dt} \right)_{\text{эксперимент}} - \left(\frac{dC_i}{dt} \right)_{\text{расчет}} \right)^2 \rightarrow \min, \quad (7)$$

где n — количество измерений.

Адекватность модели иллюстрируется на рис. 5, где экспериментальные концентрации компонентов сопоставлены с расчетными значениями концентраций, полученными методом Рунге—Кутты с использованием констант скорости, приведенных в табл. 1. Величина критерия Пирсона для сопоставления концентраций составила 0.99.

Значения констант скорости k_1 и k_2 , представленных в табл. 1, свидетельствуют о том, что при термическом воздействии на 4-ТБФ изомеризация “4-ТБФ → 4-ИБФ” протекает в 4 раза быстрее деструктивных превращений.

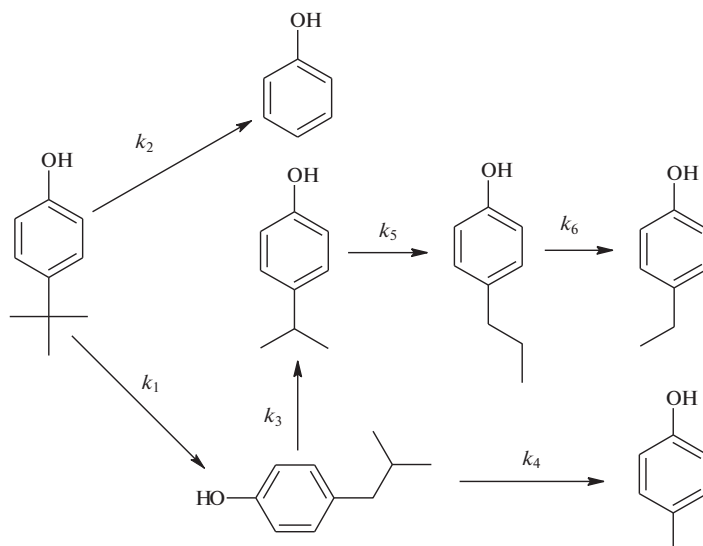


Рис. 4. Схема превращений, протекающих при термоллизе 4-ТБФ (718 К).

Таблица 1. Значения констант скорости для термических превращений, сопровождающих деструкцию 4-ТБФ в диапазоне 673–738 К

Реакция	4-ТБФ	4-ТБФ	4-ИБФ	4-ИБФ	4-ИПФ	4-НПФ
	4-ИБФ	Фенол	4-ИПФ	4-МФ	4-НПФ	4-ЭФ
$k_i, \text{с}^{-1}$ $T, \text{К}$	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
673	1.90×10^{-5}	2.43×10^{-6}	3.50×10^{-6}	5.57×10^{-6}	2.11×10^{-4}	3.12×10^{-5}
678	2.91×10^{-5}	3.69×10^{-6}	5.86×10^{-6}	9.59×10^{-6}	2.92×10^{-4}	4.70×10^{-5}
683	3.28×10^{-5}	5.27×10^{-6}	8.64×10^{-6}	1.42×10^{-5}	3.86×10^{-4}	6.59×10^{-5}
688	5.04×10^{-5}	7.49×10^{-6}	1.27×10^{-5}	2.10×10^{-5}	5.08×10^{-4}	9.20×10^{-5}
693	7.27×10^{-5}	1.06×10^{-5}	1.85×10^{-5}	3.07×10^{-5}	6.65×10^{-4}	1.28×10^{-4}
698	8.18×10^{-5}	1.49×10^{-5}	2.68×10^{-5}	4.48×10^{-5}	8.68×10^{-4}	1.77×10^{-4}
703	1.10×10^{-4}	2.08×10^{-5}	3.86×10^{-5}	6.49×10^{-5}	1.13×10^{-3}	2.43×10^{-4}
708	1.75×10^{-4}	3.35×10^{-5}	6.52×10^{-5}	1.15×10^{-4}	1.61×10^{-3}	3.82×10^{-4}
713	1.76×10^{-4}	4.02×10^{-5}	7.91×10^{-5}	1.34×10^{-4}	1.89×10^{-3}	4.55×10^{-4}
718	2.35×10^{-4}	5.73×10^{-5}	1.55×10^{-4}	2.37×10^{-4}	2.44×10^{-3}	6.42×10^{-4}
723	3.06×10^{-4}	7.61×10^{-5}	1.59×10^{-4}	2.72×10^{-4}	3.11×10^{-3}	8.36×10^{-4}
728	4.27×10^{-4}	1.04×10^{-4}	2.24×10^{-4}	3.85×10^{-4}	3.97×10^{-3}	1.13×10^{-3}
733	5.70×10^{-4}	1.35×10^{-4}	2.92×10^{-4}	4.75×10^{-4}	5.05×10^{-3}	1.39×10^{-3}
738	6.92×10^{-4}	1.80×10^{-4}	3.65×10^{-4}	6.55×10^{-4}	6.05×10^{-3}	1.98×10^{-3}

* Погрешность определения значений констант скорости составила не более 5%.

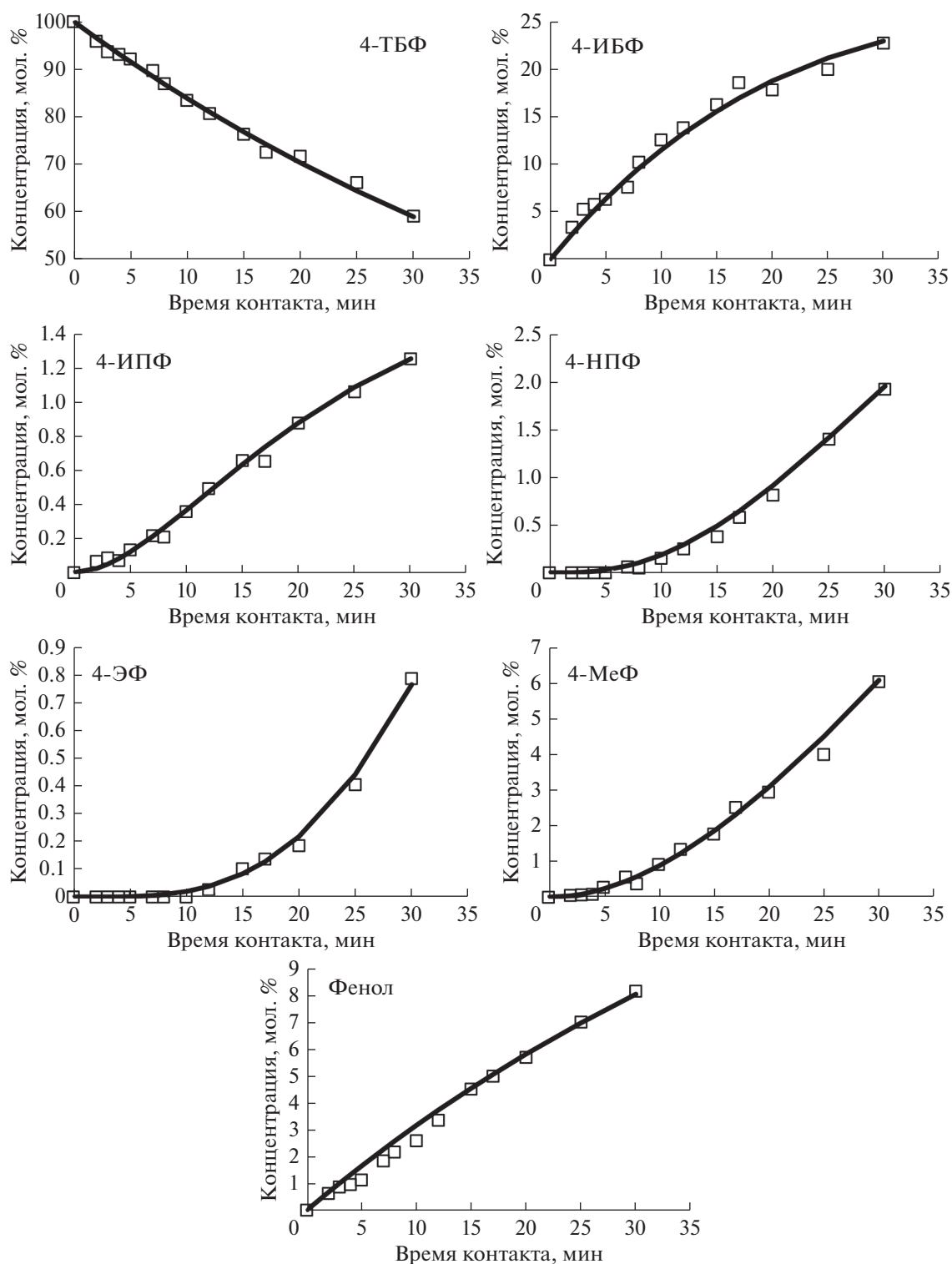


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных ($\square$) и расчетных (—) данных для изменения концентраций продуктов термических превращений 4-ТБФ при 718 К.

4-ИБФ подвергается деструкции с образованием 4-ИПФ и 4-МеФ (реакция 3 и 4). При этом отщепление пропилена, приводящее к 4-МеФ в качестве продукта, протекает в 1.5 раза быстрее по

сравнению с процессом, приводящим к 4-ИПФ ($k_3 = 1.55 \times 10^{-4}$, $k_4 = 2.37 \times 10^{-4}$ для $T = 718$ К).

Константа скорости k_6 для изомеризации “4-ИПФ $\rightarrow$ 4-НПФ” имеет наибольшее значе-

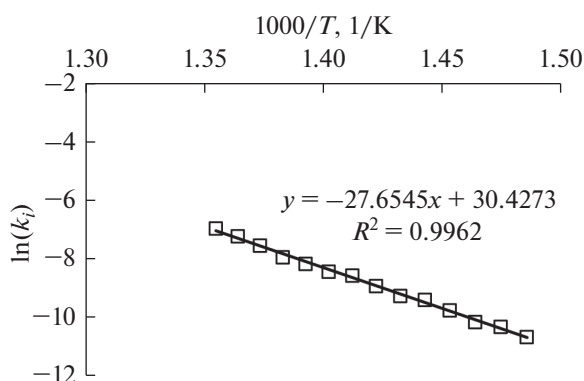
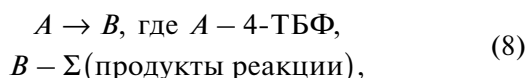
Таблица 2. Значения констант скорости для термических превращений “4-ТБФ → продукты”, протекающих при термоллизе 4-ТБФ в диапазоне 673–738 К

T, K^*	$1000/T$	k_p, c^{-1}	$\ln(k_i)$
673	1.4859	2.38×10^{-5}	-10.648
678	1.4749	3.36×10^{-5}	-10.302
683	1.4641	3.95×10^{-5}	-10.140
688	1.4535	5.85×10^{-5}	-9.747
693	1.4430	8.36×10^{-5}	-9.389
698	1.4327	9.55×10^{-5}	-9.257
703	1.4225	1.33×10^{-4}	-8.924
708	1.4124	1.92×10^{-4}	-8.560
713	1.4025	2.17×10^{-4}	-8.436
718	1.3928	2.85×10^{-4}	-8.164
723	1.3831	3.54×10^{-4}	-7.945
728	1.3736	5.31×10^{-4}	-7.541
733	1.3643	7.26×10^{-4}	-7.228
738	1.3550	9.46×10^{-4}	-6.963

* Погрешность определения значений констант скорости составила не более 5%.

ние, что подтверждает преимущество изомеризационных превращений разветвленных заместителей в ароматическом ядре при термоллизе 4-ТБФ.

Расчет параметров уравнения Аррениуса. Кинетический анализ экспериментальных данных в диапазоне 673–738 К был выполнен для реакции распада “4-ТБФ → продукты” по уравнениям расчета константы скорости реакции первого порядка:

**Рис. 6.** Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры для реакции распада 4-трет-бутилфенола.

$$r = kC_A, \quad (9)$$

$$\ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = kt. \quad (10)$$

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель получены путем линейаризации уравнения Аррениуса в координатах “ $\ln k_i - 1000/T$ ”:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right). \quad (11)$$

Значения констант для реакции распада “4-ТБФ → продукты” приведены в табл. 2, график зависимости “ $\ln k_i$ от $1000/T$ ” показан на рис. 6:

По экспериментальным значениям констант скоростей вычислены параметры уравнения Аррениуса: в исследуемом диапазоне температур предэкспоненциальный множитель для реакции распада “4-ТБФ → продукты” равен $k_0 = 10^{13.2 \pm 0.3}$, энергия активации деструкции 4-ТБФ составляет 229.9 ± 4.1 кДж/моль.

Для всех реакций, включенных в кинетическую модель процесса, в диапазоне температур 673–738 К были вычислены параметры уравнения Аррениуса (табл. 3).

С целью установления допустимого температурного диапазона синтезов, выделения, эксплуатации и хранения 4-ТБФ, а также продолжительности его пребывания в заданных условиях нами произведена приближенная оценка периода стабильности 4-ТБФ. Под периодом стабильности мы подразумеваем то время, в течение которого, при заданной температуре, происходит распад 1 мол. % вещества (табл. 4). Расчет произведен на основе полученных значений энергии активации и константы скорости по формуле (12):

$$\tau = \frac{0.01}{k_0 e^{-E/RT}}. \quad (12)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования было установлено, что в диапазоне температур 673–738 К термоллиз 4-трет-бутилфенола протекает по двум направлениям: деалкилирование с образованием фенола и изомеризация в 4-изобутилфенол. При этом скорость изомеризации значительно преобладает, а 4-изобутилфенол является основным продуктом исследуемых превращений. Реакционная масса также была представлена 4-метилфенолом, 4-изопропилфенолом, 4-*n*-пропилфенолом, 4-этилфенолом.

Предложена кинетическая модель термических превращений 4-ТБФ, которая адекватно описывает экспериментальные данные в диапазоне температур исследования. Для шести реакций, составляющих кинетическую модель, полу-

Таблица 3. Значения параметров уравнения Аррениуса для термических превращений, сопровождающих де-струкцию 4-ТБФ в диапазоне 673–738 К

Реакция		k_i	$k_0, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	R	m
4-ТБФ	4-ИБФ	k_1	12.8 ± 0.4	224.9 ± 4.7	0.99	14
4-ТБФ	Фенол	k_2	15.7 ± 0.2	273.7 ± 2.8	0.99	14
4-ИБФ	4-ИПФ	k_3	17.9 ± 0.5	299.7 ± 6.7	0.99	14
4-ИБФ	4-МеФ	k_4	18.3 ± 0.5	303.1 ± 6.1	0.99	14
4-ИПФ	4-НПФ	k_5	13.0 ± 0.1	214.1 ± 1.9	0.99	14
4-НПФ	4-ЭФ	k_6	15.8 ± 0.2	260.8 ± 2.8	0.99	14

Таблица 4. Период стабильности 4-ТБФ в диапазоне температур 523 – 773 К

Т, К	Время	Ед. изм.
773	2	с
723	25	с
673	428	с
623	3	ч
573	6	сут
523	2	года

чены константы скорости и значения параметров уравнения Аррениуса. В диапазоне температур 673–738 К для распада “4-ТБФ → продукты” определены константы скорости, значения энергии активации ($E_a = 229.9 \pm 4.1 \text{ кДж/моль}$) и пред-экспоненциального множителя ($k_0 = 10^{13.2 \pm 0.3}$). На основании полученных данных проведена приближенная оценка временных интервалов, в которых 99% 4-ТБФ сохраняет свою стабильность при заданной температуре. Для всех превращений, включенных в кинетическую модель, произведен расчет кинетических параметров.

Приведенная информация может быть использована в процессе разработки перспективных областей применения 4-ТБФ в качестве стабилизатора или антиоксиданта для смазочных материалов или полимеров, работающих в условиях повышенных температур. В целом, известная информация о термической стабильности 4-ТБФ позволяет более обоснованно подходить к его применению в качестве добавки, повышающей окисли-

тельную стабильность топлив и смазочных материалов, а также в качестве антиоксиданта для полимерных композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldstein J.E., Pandrazi R.J. // Patent US № 20050217788 A1. Oct. 6. 2005.
2. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. // Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., 2003. P. 545.
3. Rios M.A., Sales F.A., Mazetto S. E. // Energy & Fuels. 2009. V. 23. P. 2517.
4. Filippini B., Forsberg J., Steckel T., Moreton D., McAtee R. // Patent US № 20020020106 A1, Feb. 21. 2002.
5. Rappoport Z. The Chemistry of Phenols. Part 1. John Wiley & Sons Ltd., 2003. P. 1506.
6. Khachatryan L., Adoukpe J., Dellinger B. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 3. P. 481.
7. Khachatryan L., Burcat A., Dellinger B. // Combust. Flame. 2003. V. 132. P. 406.
8. Ledesma E. B., Marsh N. D., Sandrowitz A. K., Wor-nat M. J. // Energy & Fuels. 2002. V. 16. № 6. P. 1331.
9. Adoukpe J., Khachatryan L., Dellinger B. // Energy & Fuels. 2008. V. 22. № 5. P. 2986.
10. Hamata A. A., Nawar W. W. // J. Agric. Food Chem. 1991. V. 39. P. 1063.
11. Sato T., Adschiri T., Arai K. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2003. V. 70. P. 735.
12. Пенкин Н.М. Дис. ... канд. хим. наук. Самара: Самарский гос. технич. ун-т. 2010. 160 с.
13. Воронин И.О., Нестерова Т.Н., Стрельчик Б.С., Жу-равский Е.А. // Кинетика и катали. 2014. Т. 55. № 6. С. 723.