

УДК 541.6 : 660.92.94

МЕХАНИЗМ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

М. Б. Нейман

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Окисление в газовой и жидкой фазах	28
2. Окисление в твердой фазе	30
3. Окисление полипропилена	31
4. Критическая концентрация антиоксидантов	37
5. Иницирование окисления антиоксидантами	40
6. Теория синергизма	43
7. Свободные радикалы как стабилизаторы	46
8. Борные стабилизаторы	49

1. Окисление в газовой и жидкой фазах

После того как Бах¹ и Энглер² сформулировали перекисную теорию окисления, появилось большое число работ, в которых изучалось окисление углеводородов и других органических веществ. Было выяснено, что многие реакции окисления автокаталитически ускоряются и характеризуются наличием хорошо выраженных периодов индукции.

Развитие работ этого направления вступило в новую фазу после разработки теории цепных реакций с разветвлениями³ и в особенности после создания теории вырожденных взрывов⁴.

Результаты основных работ по окислению были обобщены с точки зрения цепной теории⁵. Под влиянием работ школ Семенова и Гиншельвуда появилось большое число исследований механизма окисления органических соединений в газовой и жидкой фазах.

Вскоре была выдвинута основная задача исследований в этой области — определение констант элементарных реакций сложного радикально-цепного процесса окисления для расчета скорости реакции окисления по ее гипотетическому механизму. Сравнение теоретического расчета с экспериментальными данными позволило бы судить о правильности предполагаемого механизма. Успехи работ в этом направлении были подытожены Семеновым⁶ и Кондратьевым⁷ в недавно вышедших монографиях.

Важнейшие результаты были получены при исследовании реакций окисления в газовой фазе. Налбандян и Воеводский, используя литературные данные и результаты собственных работ, обосновали радикально-цепную схему окисления водорода и показали, что все выводы, вытекающие из этой схемы, хорошо оправдываются на опыте⁸. Значения многих принятых в упомянутой работе констант до сих пор проверяются и уточняются⁹.

В связи с развитием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) удалось экспериментально обнаружить ряд свободных радикалов и атомов, образующихся в ходе окисления, и таким образом еще раз подтвердить правильность принятых схем окисления водорода и не-

которых других веществ. Было доказано образование атомов водорода ^{10, 11}, кислорода ¹² и радикалов HO₂ ¹³ при окислении водорода.

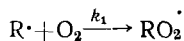
Семенов с сотрудниками, построив схему окисления метана и используя имеющиеся в литературе значения констант элементарных реакций, рассчитал максимальную концентрацию формальдегида, образующегося в этом процессе ⁶. Вычисленное значение меньше, чем на порядок, отличается от величины, найденной на опыте, что следует считать хорошим совпадением, так как известны лишь приближенные значения многих констант, использованных для расчетов.

Значительно хуже, чем для окисления в газовой фазе, обстоит дело с исследованием механизма окисления в жидкой фазе. Несмотря на большое число работ, выполненных в этой области, результаты которых изложены в ряде обзоров ¹⁴⁻¹⁸, еще не удалось решить задачу построения из элементарных реакций механизма даже самых простых процессов окисления органических веществ в жидкой фазе. Поэтому большое значение приобретают работы по исследованию элементарных процессов, протекающих в жидкой фазе, и по определению констант их скоростей ^{19, 20}.

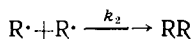
Развитие работ в этой области значительно ускорилось в связи с применением новых методов исследования. Много новых сведений, например, удалось получить при помощи метода меченых атомов, особенно изотопного кинетического метода ²¹. Изотопный кинетический метод позволил определить последовательность образования различных промежуточных продуктов при окислении циклогексана и других углеводородов, а также скорость образования и расходования промежуточных продуктов ^{22, 23}.

Применение меченых атомов позволило определить отношение скоростей ряда радикальных реакций в жидкой фазе ²⁴⁻²⁷.

Перспективный метод исследования скоростей некоторых радикальных реакций в жидкой фазе — метод хемилюминесценции ²⁸ был недавно с успехом применен для доказательства участия радикалов R[•] и RO₂ в процессах окисления углеводородов в жидкой фазе ²⁹. С его помощью удалось оценить конкуренцию реакций



и



и найти отношение $k_1/\sqrt{k_2}$ для окисления этилбензола при 60°. Это отношение оказалось равным $2,7 \cdot 10^4 \text{ л}^{0,5} (\text{моль} \cdot \text{сек})^{-0,5}$.

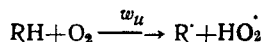
При помощи метода хемилюминесценции удалось измерить абсолютную скорость ряда окислительных реакций, эффективность различных инициаторов, константы скоростей реакций радикалов с некоторыми антиоксидантами. Легко представить себе огромные перспективы развития этого метода для исследования механизма окисления в жидкой и твердой фазах.

Из других методов следует упомянуть метод полярографии, который был впервые применен для определения перекисей и альдегидов, образующихся при окислении углеводородов ³⁰, а также хроматографический метод, который широко применяется при исследовании кинетики реакций в газовой, жидкой и твердой фазах ³¹.

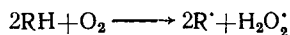
Для определения скоростей иницирования и разветвления цепей в реакциях окисления в жидкой фазе часто применяется так называемый ингибиторный метод, основанный на измерении скорости расходования

ингибитора³². На слабые стороны этого метода было указано в работах^{33, 34}.

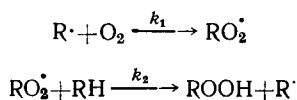
Очень подробно был исследован механизм радикально-цепного окисления нормального декана³⁵⁻³⁹. На основании этих работ и работ других авторов в настоящее время можно считать наиболее вероятной следующую схему окисления углеводорода RH в жидкой фазе:



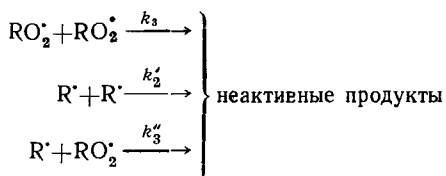
Возможна также и тримолекулярная реакция иницирования⁴⁰, так как она менее эндотермична:



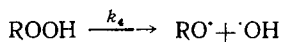
Далее цепная реакция развивается следующим образом:



Обрыв цепей происходит путем рекомбинации радикалов:



Вырожденные разветвления происходят в результате распада гидроперекиси:



При применении секторного метода⁴¹ удалось определить значения констант k_1-k_4 и скорость иницирования w что дало возможность рассчитать скорость сложной реакции на первых стадиях окисления, когда еще кроме гидроперекиси не играют существенной роли другие продукты окисления.

Так как значения констант зависят от строения радикала R' и механизм процесса изменяется по мере накопления активных продуктов реакции, ясно, какую большую работу предстоит выполнить прежде, чем удастся решить задачу построения из элементарных реакций механизма окисления в жидкой фазе.

2. Окисление в твердой фазе

Еще в худшем положении находятся исследования механизма окисления в твердой фазе, в частности механизма окисления полимеров. Работу в этой области начали сравнительно недавно.

Так как полимеры получаются из мономеров, относящихся к различным классам органических соединений, то они отличаются друг от друга не только тонкими механизмами окисления, но даже характером грунто-процессов. При окислении поливинилхлорида, например, существен-

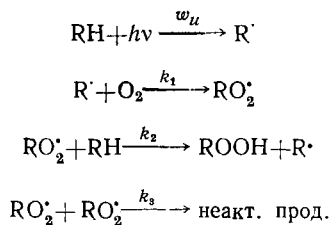
ную роль играют отщепление молекул HCl и образование двойных связей.

Окисление полиамидов происходит без заметного периода индукции и резко отличается по своему характеру от окисления углеводов. Своеобразно также протекает термоокислительная деструкция полисилоксанов. Конденсационные полимеры — эпоксидные смолы, полиарилаты и поликарбонаты начинают окисляться при сравнительно высоких температурах. Весьма своеобразно идет также окисление каучуков и резин.

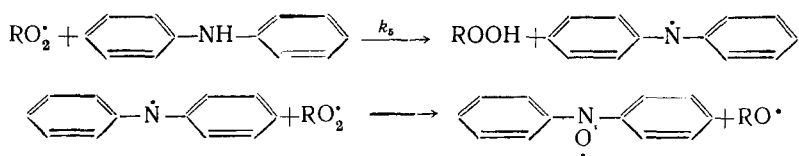
Рассмотрим результаты исследований окисления полипропилена, так как процесс окисления этого полимера исследован наиболее подробно, а его механизм весьма близок к механизму окисления углеводов в жидкой фазе.

Метод ЭПР позволил обнаружить образование в полиолефинах при облучении γ -лучами или быстрыми электронами радикалов двух типов — алкильного $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{R}$ и аллильного $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CHCH}_2\text{R}$. Можно предположить, что радикалы аллильного типа образуются при реакции алкильных радикалов с макромолекулами, имеющими двойные связи⁴². Методом ЭПР было также показано, что радикалы R в полимерах могут присоединять кислород с образованием перекисных радикалов RO_2^\bullet ⁴³.

В работах^{44, 45}, выполненных с применением секторного метода, изучали окисление 2,4,6-триметилгептана, моделирующего сегмент молекул полипропилена. Иницированное светом окисление происходило по радикально-цепной схеме:



Обрыв цепи при добавке дифениламина происходил по реакции:



В интервале температур 6—80° были определены величины всех констант элементарных реакций. Методом ЭПР было доказано образование стабильного радикала дифенилазотокси.

При окислении этилбензола⁴⁶ методом ЭПР было доказано образование перекисного радикала и определены константы скорости его рекомбинации.

3. Окисление полипропилена

Изотактический полипропилен и другие полиолефины окисляются по радикально-цепному механизму с вырожденными разветвлениями. Об этом свидетельствуют наличие хорошо выраженного периода индукции и самоускорение реакции, происходящее по закону $w = Ae^{\varphi t}$. Раз-

ветвляющим продуктом являются гидроперекиси⁴⁷. Внесение в полимер перекиси сокращает период индукции пропорционально $\sqrt{Per.}$, что свидетельствует о наличии квадратичного обрыва цепей.

В работах^{48, 49} было изучено накопление перекисей при окислении атактического полипропилена и определена эффективная энергия активации образования некоторых продуктов его окисления.

Более детальное исследование кинетики окисления изотактического полипропилена было произведено в работе⁵⁰.

Легучие продукты деструкции вымораживались в ловушках, охлаждаемых сухим льдом. Среди них были обнаружены вода, формальдегид, ацетальдегид, ацетон, метиловый спирт, перекись водорода, CO_2 и H_2 . Альдегиды и перекись водорода определяли полярнографическим методом. Для анализа других продуктов использовали газовую и газожидкостную хроматографию. На рис. 1 приведена одна из полученных хроматограмм.

Образовавшуюся в полипропилене гидроперекись определяли иодометрическим методом. Накопление групп $C=O$ и OH контролировали при помощи ИК-спектров поглощения.

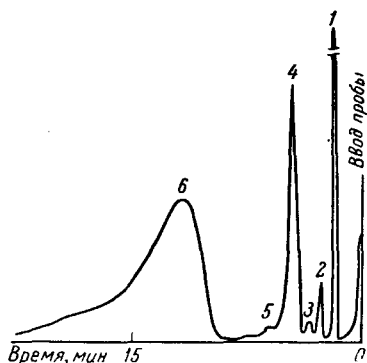


Рис. 1. Хроматограмма летучих продуктов, полученных при окислении изотактического полипропилена: 1 — $H_2 + CO$; 2 — CH_3CHO ; 4 — CH_3COCH_3 ; 6 — H_2O , 3 и 5 — неидентифицированные продукты

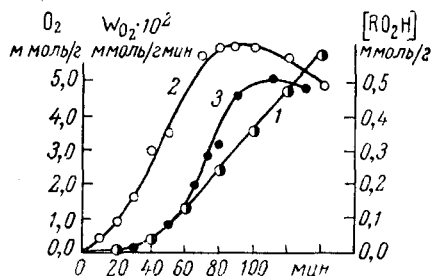


Рис. 2. Окисление полипропилена при 130° и $P_{O_2} = 440$ мм. Поглощение кислорода (1); скорость поглощения кислорода (2) и накопление перекисей (3)

На рис. 2 изображена кривая поглощения кислорода в одном из опытов, проведенных при 130° и давлении кислорода 400 мм. Максимум скорости поглощения кислорода отвечает окислению 15% мономерных звеньев в полимере. В этот момент концентрация перекиси достигает максимального значения. Следует отметить, что в течение первых 50 минут окисления почти весь поглощенный кислород содержится в гидроперекисях.

Количественный обсчет результатов нескольких серий опытов показал, что скорость поглощения кислорода пропорциональна $[RH]^{3/2} \cdot [ROOH]^{1/2}$. Этот вывод подтверждает рис. 3, на котором результаты опытов отложены в координатах $w_0/[RH] \cdot [ROOH]$ и $\sqrt{[RH]/[ROOH]}$.

Под концентрацией $[RH]$ понимали количество неокисленных третичных атомов углерода в 1 г полимера. Принимали, что на каждое мономерное звено присоединилось не более одной молекулы кислорода.

Были определены также скорости образования воды, ацетона, альдегидов, перекиси водорода и метилового спирта. На рис. 4 показаны для примера кривые скоростей образования воды и ацетона. Кривые скоростей образования других продуктов имеют такой же вид. Кривые скоростей образования ацетона, альдегидов и перекиси водорода могут быть совмещены с кривой скорости образования воды путем изменения

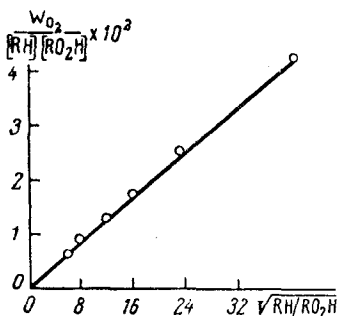


Рис. 3. Зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации $[RH]$ и $[ROOH]$

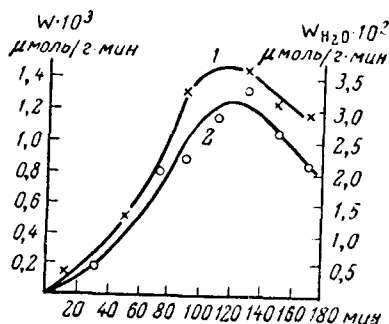
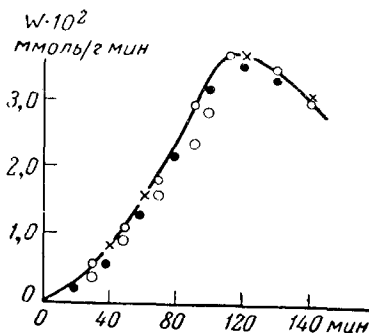


Рис. 4. Изменение скоростей образования воды (1) и ацетона (2) при окислении полипропилена при 130° и $P_{O_2} = 400 \text{ мм}$

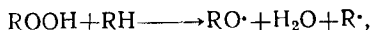
масштаба скоростей, как показано на рис. 5. Таким образом, соотношение между скоростями образования различных продуктов по ходу процесса не меняется.

Можно предположить, что все вторичные продукты образуются в результате распада первичного продукты окисления — гидроперекиси.

Рис. 5. Совмещение кривых скоростей образования продуктов окисления полипропилена с кривой скорости образования воды путем изменения масштабов скоростей. Ацетон (кружки), формальдегид (наполовину зачерненные кружки), ацетальдегид (точки), перекись водорода (крестики)



Опыты показали, что скорость w образования воды и других продуктов пропорциональна произведению $[ROOH] \cdot [RH]$, как видно из рис. 6, где результаты экспериментов отложены в координатах w и $[ROOH] \cdot [RH]$. Этот факт показывает, что предположение о получении всех продуктов в результате распада гидроперекиси подтверждается. Кроме того, пропорциональность скорости произведению $[ROOH] \cdot [RH]$ показывает, что гидроперекись распадается в результате реакции с полимером по уравнению:



т. е. по бимолекулярному, а не по мономолекулярному механизму, как предполагалось выше.

На возможность такого механизма распада перекисей указывалось раньше в работах^{51, 52, 53}, так как эндотермичность этой реакции (-15 ккал/моль) на 25 ккал/моль меньше эндотермичности мономолекулярного распада. Распад гидроперекиси происходил бы еще быстрее, если бы она реагировала с соединением, в котором энергия связи водорода была бы меньше, чем в RH .

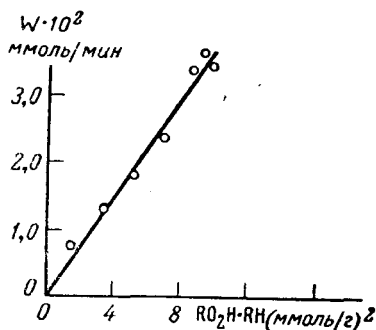


Рис. 6. Зависимость скорости образования продуктов окисления полипропилена от концентрации перекиси

полипропилена при температурах от 90 до 130° значительно меньше скорости распада той же гидроперекиси при внесении в полипропилен $0,38$ ммоль/г N -циклогексил- N' -фенилпарафенилендиамина, как это видно из рис. 7.

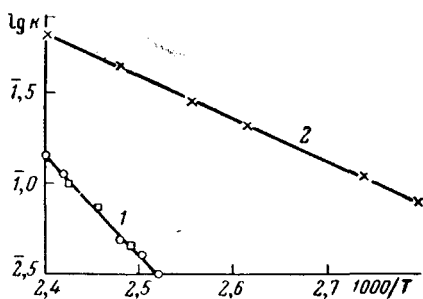


Рис. 7. Температурная зависимость скорости распада гидроперекиси полипропилена (2); то же в присутствии N -циклогексил- N' -фенилпарафенилендиамина (1). Результаты, полученные иодометрическим титрованием, изображены квадратами; результаты, полученные по скорости образования продуктов — кружками

Известно, что энергия связи $N-H$ в антиоксидантах значительно меньше, чем энергия связи $C-H$ в углеводородах. В работах^{54, 55} были сравнены скорости распада гидроперекиси, образующейся при окислении изотактического полипропилена, в отсутствие и в присутствии антиоксидантов. Оказалось, что скорость распада гидроперекиси в присутствии

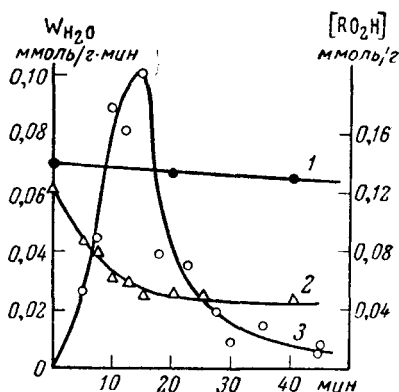


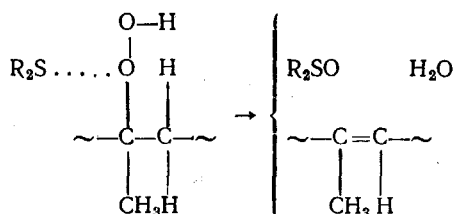
Рис. 8. Кинетика распада гидроперекиси полипропилена при 110° (1); то же в присутствии $0,29$ ммоль/г дигексадецилсульфида (2); скорость образования воды при разложении гидроперекиси в присутствии сульфида (3, шкала слева)

Энергия активации распада гидроперекиси полипропилена в полипропилене оказалась равной 25 ккал/моль, а в присутствии указанного антиоксиданта — 13 ккал/моль.

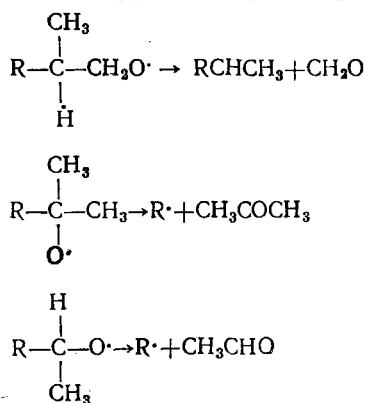
Ингольд недавно показал, что ряд антиоксидантов класса замещенных фенолов и ароматических аминов также ускоряет распад гидроперекисей, образующихся при окислении белого масла⁵⁶.

Диалкилсульфиды ускоряют распад гидроперекиси полипропилена по другому механизму. В работе⁵⁵ приводятся данные по влиянию при-

меси дигексадецилсульфида на распад гидроперекиси полипропилена при 110°. Из рис. 8 видно, что концентрация гидроперекиси в отсутствие сульфида падает весьма медленно, а в присутствии сульфида значительно быстрее в начале реакции. Соответственно скорость образования воды при распаде гидроперекиси в присутствии сульфида характеризуется резко выраженным максимумом. Такую кинетику реакции можно объяснить образованием продукта присоединения сульфида к гидроперекиси, который распадается на сульфоксид, воду и олефин по схеме:

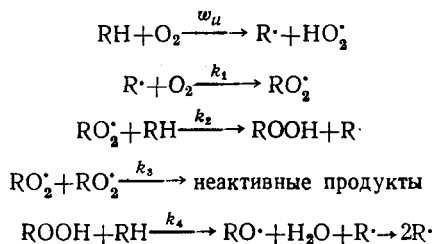


При бимолекулярном распаде гидроперекисей всегда образуется вода, алкильный и алкоксильный радикалы. При распаде алкоксильных радикалов в зависимости от их строения могут образоваться формальдегид, ацетон, ацетальдегид и другие летучие продукты по реакциям:



Кроме летучих продуктов при распаде алкоксильных радикалов образуются нелетучие спирты, кетоны и альдегиды, наличие которых в окисленном полимере доказано методом ИК-спектроскопии. В нелетучих продуктах содержится ~70% поглощенного кислорода.

Наблюдаемые факты хорошо объясняются следующей схемой окисления полипропилена:



Из этой схемы вытекают следующие дифференциальные уравнения изменения концентраций радикалов R^\bullet и RO_2^\bullet :

$$\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = w_u + k_2[\text{RH}][\text{RO}_2^\bullet] + 2k_4[\text{RH}][\text{ROOH}] - k_1[\text{R}^\bullet][\text{O}_2] \quad (1)$$

$$\frac{d[RO_2^*]}{dt} = k_1[R^*][O_2] - k_2[RH][RO_2^*] - k_3[RO_2^*]^2 \quad (2)$$

Применив метод Боденштейна — Семенова и сложив приведенные уравнения, получим:

$$w_u + 2k_4[RH][ROOH] - k_3[RO_2^*]^2 = 0 \quad (3)$$

Отсюда для концентрации радикалов RO_2^* получается выражение:

$$[RO_2^*] = \sqrt{\{w_u + 2k_4[RH][ROOH]\}/k_3} \quad (4)$$

Учитывая, что $k_1[R^*][O_2]$ равно скорости поглощения кислорода w_{O_2} , подставляя значение $[RO_2^*]$ в уравнение (1) и пренебрегая величиной w_u , получим:

$$w_{O_2} = k_2 \sqrt{2k_4/k_3} \cdot [RH]^{1/2} [ROOH]^{1/2} + 2k_4[RH][ROOH] \quad (5)$$

Преобразуем уравнение (5) путем деления обеих частей на $[RH] \cdot [ROOH]$ к виду:

$$\frac{w_{O_2}}{[RH][ROOH]} = 2k_4 + k_2 \sqrt{\frac{2k_4}{k_3} \cdot \frac{[RH]}{[ROOH]}} \quad (6)$$

Если приведенная выше схема окисления отвечает механизму процесса окисления полипропилена, то зависимость скорости поглощения

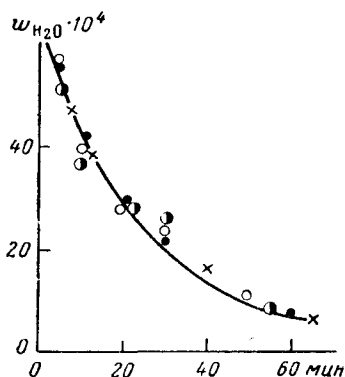


Рис. 9. Изменение скорости w — образования летучих продуктов при распаде гидроперекиси полипропилена при 130°. Скорость образования ацетона показана кружками, воды — наполовину зачерненными кружками, ацетальдегида — крестиками, формальдегида — точками

кислорода от концентрации гидроперекиси должна изображаться прямой линией в координатах

$$\frac{w_0}{[RH] \cdot [ROOH]} \text{ и } \sqrt{\frac{[RH]}{[ROOH]}}.$$

Из рис. 6 видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением (6).

Если вода и другие летучие продукты образуются в результате распада гидроперекисей, то скорости образования w летучих продуктов при термическом разложении гидроперекисей должны с течением вре-

мени уменьшаться пропорционально уменьшению концентрации перекисей. На рис. 9 изображены результаты экспериментальных определений скоростей образования воды, ацетона и альдегидов. Эти скорости при соответствующем выборе масштабов хорошо укладываются на одну кривую и описываются уравнением, по которому изменяется концентрация распадающейся гидроперекиси. Масштабы скоростей образования воды, ацетона, формальдегида и ацетальдегида на рис. 9 относятся, как 1:40:72:138.

Важно отметить, что относительные скорости образования летучих продуктов при окислении полипропилена и при распаде гидроперекисей практически равны, как видно из табл. 1.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что первичным продуктом окисления полипропилена являются гидроперекиси, при распаде которых образуется ряд летучих и нелетучих вторичных продуктов.

ТАБЛИЦА 1

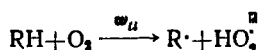
Относительные скорости образования летучих продуктов при окислении полипропилена и при распаде гидроперекисей

Продукты	Окисление полипропилена	Распад гидроперекисей
H ₂ O	1	1
CH ₃ COCH ₃	0,025	0,025
CH ₂ O ⁴	0,017	0,014
CH ₃ CHO	0,008	0,007

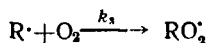
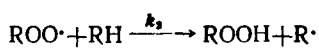
4. Критическая концентрация антиоксидантов

Около 40 лет назад Христиансен⁵⁷ и Бэкстрем⁵⁸ объяснили торможение реакции окисления небольшими примесями, предположив, что окисление является цепным процессом, и примеси обрывают реакционные цепи. Эта теория была развита Семеновым⁵.

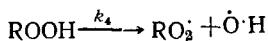
Принято считать, что карбоцепные полимеры окисляются по механизму цепных реакций с вырожденными разветвлениями³. Иницирование происходит в результате атаки молекулы RH кислородом по реакции:



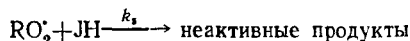
Цепная реакция развивается через радикалы R[·] и RO₂[·]:



При этом в качестве первичного продукта реакции образуются молекулы гидроперекиси, которые способны распадаться, вызывая разветвления:



Предполагается, что антиоксиданты JH реагируют с активными радикалами RO₂[·] с образованием неактивных продуктов:



Семенов показал, что из приведенного механизма, описываемого дифференциальными уравнениями:

$$\frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} = w_u - k_5[JH][RO_2^{\cdot}] + k_4[ROOH] \quad (7)$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2[RH][RO_2^{\cdot}] - k_4[ROOH] \quad (8)$$

вытекает наличие «критической» концентрации антиоксиданта⁶. В самом деле, решение вышеприведенной системы линейных уравнений записывается в виде:

$$[\text{RO}_2] = \Sigma A_i e^{\lambda_i t} + B_i, \quad (9)$$

где λ_i — корни векового уравнения:

$$\begin{vmatrix} -k_5[\text{JH}] - \lambda & k_4 \\ k_2[\text{RH}] & -k_4 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

Отсюда получается квадратное уравнение:

$$\lambda^2 + \{k_4 + k_5[\text{JH}]\} \lambda + k_4 k_5[\text{JH}] - k_4 k_2[\text{RH}] = 0 \quad (11)$$

Так как коэффициент при λ положителен, сумма корней уравнения отрицательна. Это значит, что либо оба корня отрицательны, либо один корень положительный, а другой отрицательный, причем абсолютная величина последнего превосходит абсолютную величину положительного корня. Если оба корня отрицательны, то значения $[\text{RO}_2]$ и $[\text{ROOH}]$ не возрастают до бесконечности, а стремятся к некоторой постоянной величине, то есть мы имеем дело с медленной стационарной реакцией. Если один из корней положителен, то концентрация радикалов все время возрастает, и мы имеем дело с нестационарным ускоряющимся процессом.

На вопрос о том, является ли процесс стационарным или нестационарным, можно ответить, определив знак свободного члена в уравнении (11). Если

$$[\text{JH}] > \frac{k_2}{k_5} [\text{RH}], \quad (12)$$

то свободный член положителен и, следовательно, оба корня уравнения (11) отрицательны. Значит, при соблюдении неравенства (12) процесс окисления стационарен. Следовательно, антиоксидант мешает ускорению окисления. Если

$$[\text{JH}] < \frac{k_2}{k_5} [\text{RH}], \quad (13)$$

то свободный член уравнения (11) отрицателен и, следовательно, один из корней этого уравнения положителен. Значит, концентрация радикалов в согласии с уравнением (9) будет возрастать до больших величин, и реакция окисления будет ускоряться, т. е. будет нестационарной.

Концентрация антиоксиданта, определяемая уравнением:

$$[\text{JH}]_{\text{кр}} = \frac{k_2}{k_5} [\text{RH}] \quad (14)$$

называется «критической» концентрацией. При меньших концентрациях антиоксиданта процесс окисления протекает нестационарно, при больших — стационарно.

Аналогичный результат несколько другим методом был получен в работе⁵⁹. Если число радикалов равно n , скорость инициирования w_u , фактор автокатализа ϕ , а концентрация антиоксиданта — x , то:

$$\frac{dn}{dt} = w_u + \phi n - knx \quad (15)$$

$$-\frac{dx}{dt} = knx \quad (16)$$

Здесь k — константа скорости реакции радикалов с антиоксидантом. Ясно, что при условии:

$$kx < \varphi \quad (17)$$

реакция будет самоускоряться, а при условии:

$$kx > \varphi \quad (18)$$

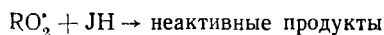
будет иметь место стационарная реакция. Таким образом, критическая концентрация антиоксиданта определяется равенством:

$$x_{кр} = \varphi/k \quad (19)$$

Если в начале реакции соблюдается условие (18), то концентрация радикалов вскоре после начала реакции достигнет некоторого стационарного значения, которое будет сохраняться в течение времени от 0 до t . За это время концентрация x будет сравнительно медленно падать до значения $x_{кр}$, как показано на рис. 10. Далее реакция начнет ускоряться, причем концентрация радикалов будет резко возрастать, а концентрация антиоксиданта быстро упадет до нуля.

Эксперименты ряда авторов^{47, 59–62} показали, что при торможении окисления жидких углеводородов и полимеров различными антиоксидантами действительно наблюдается явление критической концентрации (рис. 11).

В книге Эмануэля и Лясковской⁶³ схема торможения окисления управляется, вместо уравнения



правильно записано

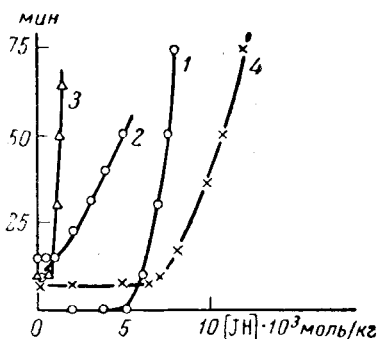
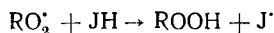


Рис. 11. Зависимость периода индукции при окислении от концентрации антиоксиданта. 1 — полиэтиленоксид и стабилизатор 22—46; 145°, $P_{O_2} = 340$ мм; 2 — тетралин и тритерт.бутилфенол, 140°, $P_{O_2} = 300$ мм; 3 — пентан и дифениламин, 170° $P_{O_2} = 300$ мм; 4 — полипропилен и фенол-β-нафталин, 200°, $P_{O_2} = 300$ мм

Однако весь вывод Семенова повторяется без изменения, причем приводится в неизменном виде «вековое уравнение (10) и формула для критической концентрации ингибитора (14).

Между тем, если принять разумную поправку Эмануэля, то вместо уравнения (8) следует написать:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2^\cdot] + k_5 [\text{JH}] [\text{RO}_2^\cdot] - k_4 [\text{ROOH}] \quad (20)$$

и тогда вековое уравнение будет иметь вид:

$$\left| \begin{array}{cc} k_5 [\text{JH}] - \lambda & k_1 \\ k_2 [\text{RH}] + k_5 [\text{JH}] & -k_2 - \lambda \end{array} \right| = 0 \quad (21)$$

При этом условии свободный член квадратного уравнения для λ не будет зависеть от $[\text{JH}]$ и всегда будет отрицательным. Это значит, что один из корней квадратного уравнения будет положительным, и реакция окисления при всех концентрациях антиоксиданта будет нестационарной. Таким образом, принятая схема не дает возможности объяснить наличие критической концентрации антиоксидантов.

В основу общепринятой схемы ингибирования окисления положены следующие гипотезы: 1) ингибитор обрывает цепи реакции, но не влияет на процесс зарождения цепей; 2) гидроперекись распадается с образованием двух активных радикалов.

Из этих положений следует, что ингибитор расходуется по линейному закону, если его концентрация превышает критическую. Скорость расходования ингибитора при этом равна скорости инициирования, и период индукции растет пропорционально концентрации ингибитора.

Экспериментальные исследования по-

казали, что приведенные выше положе-

ния не оправдываются в действительности. В работе⁶⁴ было показано, что антиоксиданты обычно не расходуются по линейному закону. Так, 2,6-дитрет.-октил-4-метилфенол, будучи введен в полипропилен, расходуется вначале быстро, потом медленнее, а затем снова быстрее. Антиоксидант дитрет.-бутилпаракрезилметан в полипропилене расходуется по закону первого порядка до тех пор, пока его концентрация не снизится до критической, после чего он быстро исчезает. Если полипропилен стабилизирован фенил- α -нафтиламином, то последний при окислении расходуется вначале медленно, а потом значительно быстрее. Кривые расходования упомянутых антиоксидантов изображены на рис. 12. Аналогичные результаты были получены в работах Лихтенштейна⁶⁵, который исследовал кинетику расхода дифениламина при торможении окисления полипропилена, цетана и других углеводородов.

5. Иницирование окисления антиоксидантами

Приведенные данные свидетельствуют о сложном механизме действия антиоксидантов. Можно думать, что последние не только обрывают реакционные цепи, но могут также иницировать окисление. Если

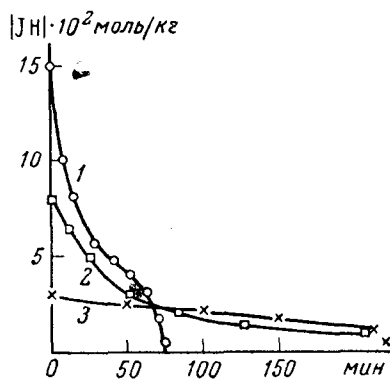


Рис. 12. Расходование антиоксидантов — 2,6-дитрет.-октил-4-метилфенола (1), ди(трет.-бутилпаракрезил)метана (2) и фенил- α -нафтиламина в полипропилене при 200°, $P_{\text{O}_2} = 300$ мм

антиоксидант только обрывает цепи, то его введение в полимер не может привести к сокращению периода индукции. Если же он обладает способностью обрывать и инициировать цепи, то его добавка в некоторых условиях может привести к сокращению периода индукции. •

Для реализации последнего случая в полипропилен было внесено 0,02 моля/кг дитрет.-бутилпаракрезилметана, что повысило период индукции при 200° и $P_{O_2} = 300$ мм до 180 мин. Если к стабилизированному таким образом полипропилену добавлять другой антиоксидант 2,6-ди-

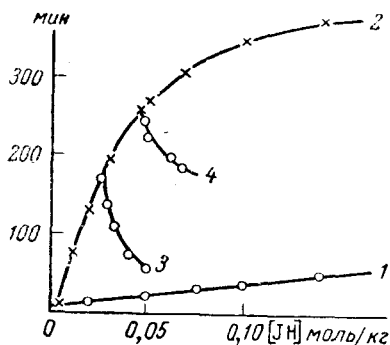


Рис. 13. Период индукции при окислении полипропилена в присутствии акреоксидантов 2,6-дигрет.октил-4-метилфенола (1), дитрет.бутилпаракрезилметана (2) и смесей обоих антиоксидантов (3 и 4), 200° $P_{O_2} = 300$ мм

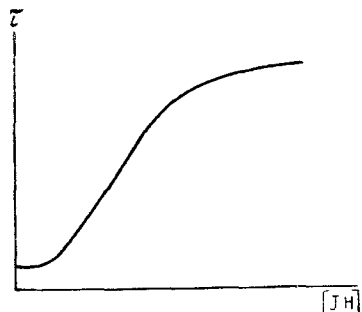


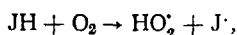
Рис. 14. Типичная кривая зависимости периода индукции от концентрации антиоксиданта

третоктил-4-метилфенол, то период индукции падает с 180 до 50 мин.⁶⁴, как показано на рис. 13. Ингольд наблюдал подобный эффект, названный им антагонистическим, при внесении в углеводородное топливо двух антиоксидантов: 2,4,6-триметилфенола и N-фенил- α -нафтиламина или дитрет.-бутилпаракрезилметана и NN'-дивтор.-бутилпарафенилендиамина⁵⁶. Такой же антагонистический эффект наблюдался при торможении окисления полипропилена некоторыми смесями антиоксидантов.

Наличие инициирования окисления антиоксидантами позволяет объяснить также тот факт, что при возрастании концентрации ингибитора период индукции возрастает не линейно, а медленнее, как показано для примера на рис. 14.

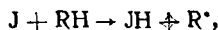
Ясно, что эффективность антиоксиданта зависит от соотношения скоростей обрыва цепей и инициирования. Так как последний процесс характеризуется большей энергией активации, то при повышении температуры скорость инициирования возрастает быстрее, чем скорость обрыва цепей. Поэтому эффективность антиоксиданта должна уменьшаться с повышением температуры, что действительно наблюдается на опыте.

Инициирование антиоксидантами до сих пор детально не исследовалось, но можно предположить три вероятных механизма этого процесса. Во-первых, инициирование может происходить в результате окисления ингибитора по реакции:

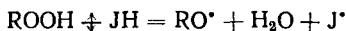


причем образуется сравнительно активный радикал HO_2^\cdot , наличие которого при окислении недавно было доказано методом ЭПР¹³.

Во-вторых, малоактивные радикалы ингибитора J^\cdot могут иногда вступать в реакцию с молекулами полимера



причем образуются активные радикалы. Возможность такой реакции была показана методом ЭПР⁶⁶. Наконец, антиоксиданты могут инициировать окисление, реагируя с гидроперекисями по схеме:



На эту реакцию указывается в работе^{55, 67}.

Важным фактом, указывающим на инициирование реакции, связанное с расходом антиоксиданта, является падение молекулярного веса полимера во время периода индукции. При этом число разорванных связей пропорционально расходу антиоксиданта⁶⁸.

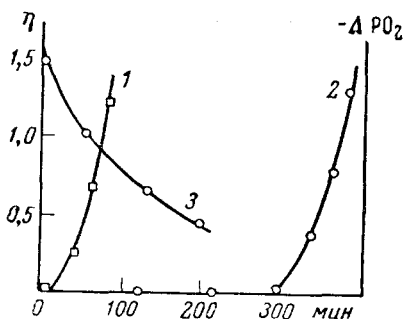


Рис. 15. Поглощение кислорода при окислении нестабилизированного полипропилена (1) и стабилизированного ди (трет. бутил-*p*-крезил) дисульфидом и пирокатехинфосфитнафтолом (2). Кривая 3 показывает падение вязкости в последнем случае

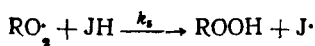
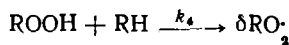
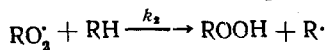
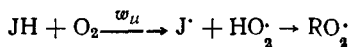
Особенно хорошо видно это явление на примере термоокислительной деструкции полипропилена с примесью дитрет.-бутилкрезилдисульфида, исследованной Луковниковым, Левиным и Васильевой⁶⁹. Из рис. 15 видно, что период индукции при этом сильно возрастает, но молекулярный вес полимера быстро падает.

Таким образом, совокупность известных фактов приводит к заключению об ошибочности первого положения о том, что антиоксиданты не влияют на инициирование. По-видимому, вызывает сомнение также и второе положение — образование двух активных радикалов при распаде гидроперекиси. В ряде работ^{70, 71} было показано, что

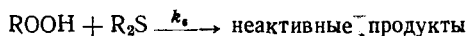
гидроперекиси в растворе могут распадаться без образования радикалов не вызывая зарождения цепей.

Введение в схему окисления полимера гипотезы о том, что при распаде гидроперекиси в конечном счете образуется δ активных радикалов RO_2^\cdot , как показал Шляпников⁷², позволяет определить условия, при соблюдении которых возможна «критическая» концентрация антиоксиданта.

Механизм окисления полимера RH с примесью антиоксиданта JH можно представить следующей схемой:



Если в полимер введен сульфид R_2S , способный разрушать гидроперекись без образования активных продуктов⁷³, то к приведенной выше схеме добавляется уравнение:



В рассматриваемом случае уравнения (7, 8) примут вид:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2[RH][RO_2] + k_5[JH][RO_2] - k_4[RH][ROOH] - k_6[R_2S][ROOH] \quad (22)$$

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = w_u - k_5[JH][RO_2] + k_4[RH][ROOH] \quad (23)$$

Запишем вековое уравнение:

$$\begin{vmatrix} -k_4[RH] - k_6[R_2S] - \lambda & k_2[RH] + k_5[JH] \\ k_4[RH] & -k_5[JH] - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (24)$$

В развернутом виде:

$$\lambda^2 + \{k_4[RH] + k_5[JH] + k_6[R_2S]\} \lambda + k_4k_5[RH][JH] + k_5k_6[JH][R_2S] - k_1k_4[RH]^2 - k_4k_5[RH][JH] = 0 \quad (25)$$

Анализ, аналогичный анализу уравнения (11), позволяет вычислить значение критической концентрации антиоксиданта:

$$[JH]_{кр} = \frac{\delta k_2 k_4 [RH]^2}{(1 - \delta) k_4 k_5 [RH] + k_5 k_6 [R_2S]} \quad (26)$$

В частном случае, когда концентрация $[R_2S]$ равна нулю, получаем:

$$[JH]_{кр} = \frac{\delta}{1 - \delta} \cdot \frac{k_2}{k_5} \cdot [RH] \quad (27)$$

Из уравнения (27) видно, что стационарная реакция и критическая концентрация антиоксиданта может быть только в том случае, когда $\delta < 1$, т. е. когда при распаде гидроперекиси в среднем получается меньше одного активного радикала. Если $\delta \geq 1$, то при любой концентрации антиоксиданта реакция протекает нестационарно и не существует критическая концентрация антиоксиданта.

6. Теория синергизма

Внесение в полимер сульфида R_2S в достаточной концентрации, даже если $\delta > 1$, может сделать знаменатель в правой части уравнения (26) положительным, что позволит реализоваться критической концентрации антиоксиданта. Справедливость этого вывода была подтверждена опытами, описанными в работе⁷².

Если в полипропилен вводить антиоксидант 2,6-дитрет. октил-4-метилфенол в различных концентрациях, то при 200° и $P_{O_2} = 300$ мм период индукции линейно возрастает от 8 мин. до 65 мин., т. е. критическая концентрация антиоксиданта не наблюдается. Если кроме указанного фенола внести в полимер дидецилсульфид, то отчетливо наблюдается критическая концентрация, которая в согласии с формулой (26) уменьшается по мере повышения концентрации сульфида, как видно из рис. 16.

Дидецилсульфид сам является мало эффективным антиоксидантом, и его внесение в полипропилен весьма слабо повышает период индук-

ции. Однако введение в полимер наряду с дидецилсульфидом 2,6-дитрет.октил-4-метилфенола приводит к резкому возрастанию периода индукции и появлению критической концентрации, как видно из рис. 17.

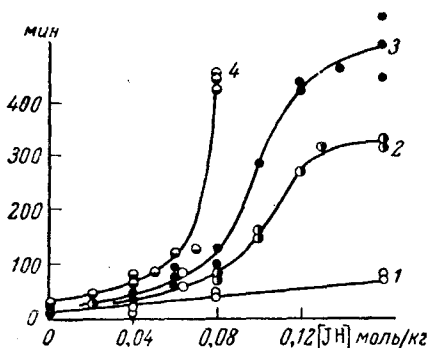


Рис. 16. Зависимость периода индукции при окислении полипропилена от концентрации 2,6-дитрет.октил-4-метилфенола (1); то же в присутствии 0,04 моль/кг (2), 0,08 моль/кг (3) и 0,12 моль/кг дидецилсульфида (4), 200°; $P_{O_2} = 300$ мм

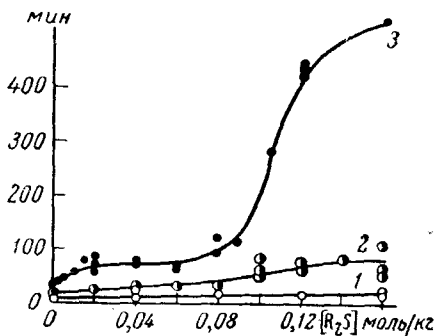


Рис. 17. Зависимость периода индукции от концентрации дидецилсульфида (1), то же в присутствии 0,04 моль/кг (2) и 0,08 моль/кг 2,6-дитрет.октил-4-метилфенола (3), 200°; $P_{O_2} = 300$ мм

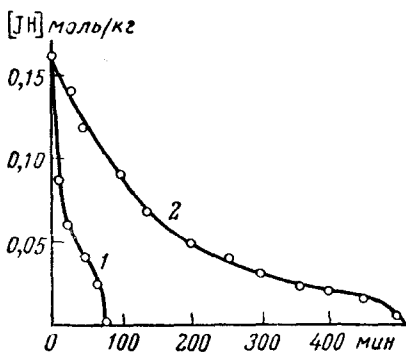


Рис. 18. Расходование 2,6-ди(трет.-бутил-р-крезил)метана при окислении полипропилена (1); то же в присутствии дидецилсульфида (2), 200°; $P_{O_2} = 300$ мм

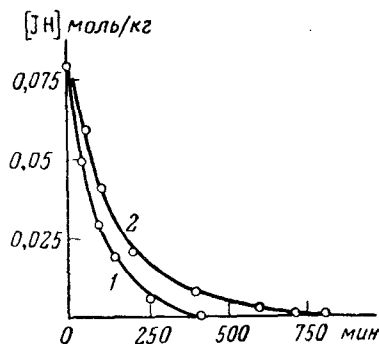


Рис. 19. Расходование ди(трет.-бутил-р-крезил)метана при окислении полипропилена (1); то же в присутствии дидецилсульфида (2), 200°; $P = 300$ мм

Введение в полипропилен дидецилсульфида резко уменьшает скорость расходования 2,6-дитрет.октил-4-метилфенола (рис. 18). Аналогично, но в меньшей степени снижается скорость расходования антиоксиданта дитрет-бутил-р-крезилметана в полипропилене, если в полимер внести дидецилсульфид, как видно из кривых, приведенных на рис. 19. Эти факты находятся в полном согласии с теорией, развитой в работе ⁷².

Разрушением гидроперекиси и замедлением расходования антиоксиданта объясняется взаимное усиление эффективности, наблюдающееся в смесях 2,6-дитрет.октил-4-метилфенола с дидецилсульфидом. Каждый из этих ингибиторов окисления, взятый в отдельности, лишь

незначительно удлиняет период индукции. В смеси же они способны удлинить период индукции окисления полипропилена до 450 мин. при 200° и $P_{O_2} = 300$ мм, как показано на рис. 20.

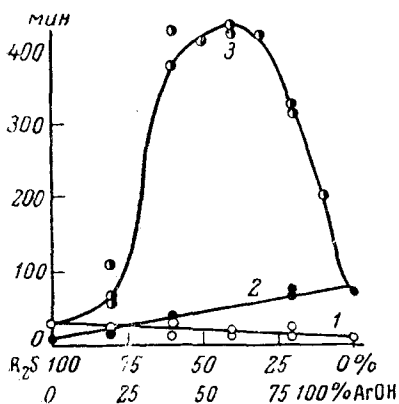


Рис. 20. Зависимость периода индукции при окислении полипропилена от концентрации дицилсульфида (1), 2,6-дитрет.октилкрезола (2), а также от молекулярной доли дицилсульфида и 2,6-дитрет.октилкрезола при суммарной смеси стабилизаторов 0.2 моль/кг (3), 200° , $P_{O_2} = 300$ мм

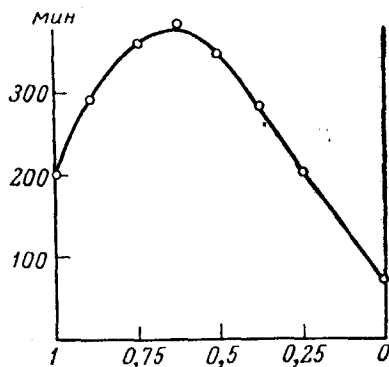


Рис. 21. Период индукции термоокислительной деструкции полипропилена, стабилизированного смесями CAO-6 и фосфита пирокатехина и инола. Суммарная концентрация стабилизаторов 0,015 моль/кг. На оси абсцисс молярная доля CAO-6, 200° , $P_{O_2} = 200$ мм

Можно не сомневаться, что большое число случаев взаимного усиления эффективности, наблюдавшееся при введении в полимеры смесей антиоксидантов с сульфидами^{66, 74}, объясняется сформулированной выше теорией. Из всех исследованных до сих пор смесей наиболее эффективной оказалась смесь пирокатехинфосфитинола с ди(трет.-бутил-*p*-крезил)сульфидом (CAO-6). При суммарной концентрации 0,015 моль/кг эта смесь удлиняла период индукции окисления полипропилена при 200° $P_{O_2} = 200$ мм до 400 мин., как видно из рис. 21.

Усиление эффективности антиоксиданта в тех случаях, когда радикал J^\cdot антиоксиданта вызывает иницирование окисления, может быть достигнуто путем добавки второго вещества, которое захватывает радикалы J^\cdot . Как показал Лихтенштейн⁷⁵, такой случай реализуется при стабилизации полипропилена дифениламином, если в качестве второго вещества ввести в полимер полифенилен или дифенилпикрилгидразил.

Полученные в последней работе данные изображены на рис. 22. При увеличении концентрации дифениламина период индукции τ медленно возрастает (кривая 1). Если вносить в полипропилен дифениламин

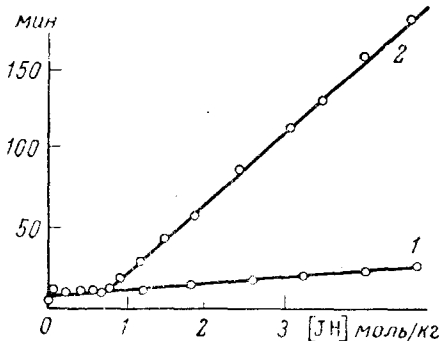


Рис. 22. Зависимость периода индукции термоокислительной деструкции стабилизированного полипропилена от концентрации дифениламина (1) и от концентрации дифениламина в присутствии 3% полифенилена (2), 172° , $P_{O_2} = 200$ мм.

вместе с полифениленом, то зависимость τ от концентрации дифениламина изображается кривой 2, т. е. наблюдается хорошо выраженный эффект усиления. При этом отчетливо видно появление критической концентрации антиоксиданта.

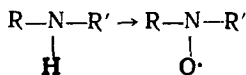
Явление эффекта взаимного усиления действия антиоксидантов, часто называемое синергизмом, подробно разобрано в ряде монографий и обзоров ^{63, 67, 76, 77}.

Из вышеприведенных данных ясно, какое отрицательное значение имеет то обстоятельство, что антиоксиданты наряду с обрывом цепей принимают участие в иницировании окисления. При этом важнейшую роль играет образование гидроперекисей при реакции перекисных радикалов $RO_2\cdot$ с антиоксидантами, в молекулах которых содержится слабо связанный водород. К числу таких антиоксидантов относятся широко применяемые производные фенолов и ароматических аминов.

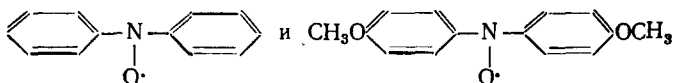
Нам представляется, что одной из важнейших проблем в области иницирования окисления является проблема поисков новых классов антиоксидантов, не содержащих в молекулах слабо связанного водорода. В этом отношении несомненный интерес представляют трехзамещенные эфиры фосфористой кислоты ⁷⁸, а также полифенилены, полифенилацетилены и полиазофенилены ⁷⁹.

7. Свободные радикалы как стабилизаторы

В связи с этой проблемой была предпринята попытка использования в качестве антиоксидантов вместо производных аминов радикалов, получающихся при замене активного аминного водорода атомом кислорода по схеме:



Были синтезированы радикалы ⁸⁰:

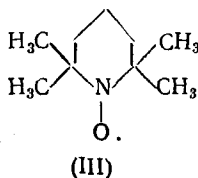
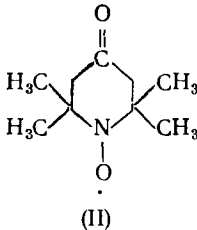
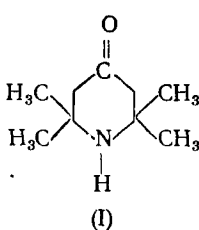


Эти радикалы сравнительно стабильны и являются хорошими антиоксидантами полипропилена и ряда жидких углеводов.

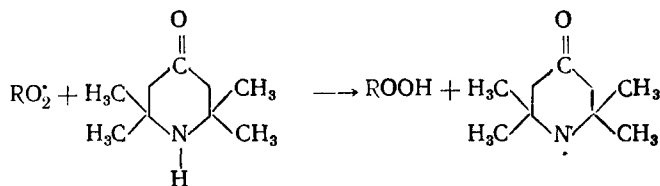
То, что азотокислый радикал, получающийся окислением дифениламина, сам является антиоксидантом, отметил Томас, который сравнил торможение окисления белого масла добавками небольших количеств дифениламина и дифенилазотокиси ⁸¹.

Опыты Лихтенштейна ⁶⁵ показали, что дифенилазотокись во время периода индукции окисления цетана при 150° расходуется очень медленно, по-видимому, со скоростью, равной скорости иницирования. Лишь в конце периода индукции скорость расходования дифенилазотокиси возрастает, как видно из рис. 23.

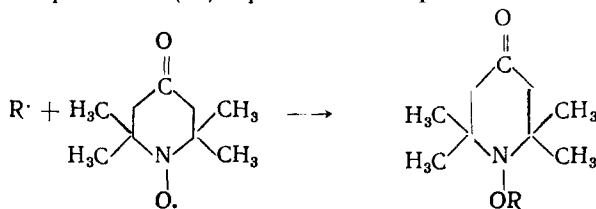
Из триацетонамина (I) были синтезированы также алифатические азотокиси ⁸², формулы которых приведены ниже:



Было показано⁶², что радикал (II) является гораздо лучшим антиоксидантом, ингибирующим окисление полипропилена, чем триацетонамин, как это видно из рис. 24. Этот эффект, по-видимому, связан с тем, что триацетонамин реагирует с радикалами RO_2^{\cdot} по схеме:



в то время как радикал (II) присоединяет радикалы R по схеме:



без образования молекул перекисей.

Высокая стабильность радикалов (II) и (III) связана, по-видимому, с сильным экранированием NO метильными группами.

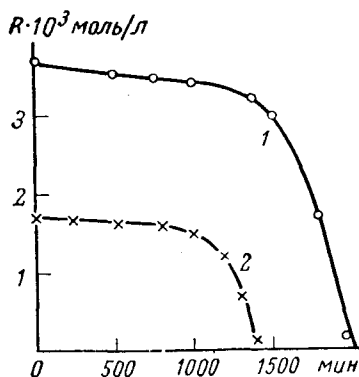


Рис. 23. Расходование дифенилазотоки при окислении цетана, 150° $P_{O_2}=500$ мм. Начальные концентрации радикала — 0,0038 моль/л (1) и 0,0018 моль/л (2)

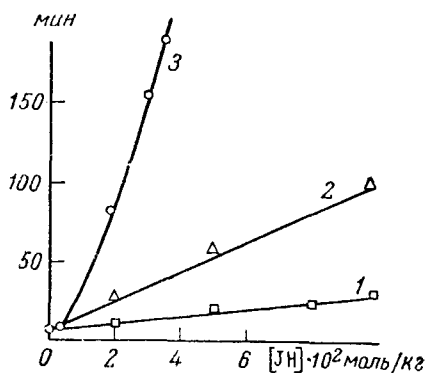


Рис. 24. Зависимость периода индукции при окислении полипропилена от концентрации триацетонамина (1), дифениламина (2) и триацетиназотоки (3), 170°

Радикал (II) является хорошим антиоксидантом, тормозящим термоокислительную деструкцию полиамидов. В то время как капрон, нестабилизированный и стабилизированный употребительными антиоксидантами, при 180° поглощает кислород без заметного периода индукции, примесь небольших количеств радикала (II) на много минут задерживает начало заметного поглощения кислорода.

Расход радикала (II) во время периода индукции был измерен методом ЭПР. Оказалось, что только после исчезновения сигнала ЭПР, т. е. после израсходования радикала, начинается автокаталитический процесс окисления капрона, как видно из кривых, приведенных на рис. 25.

Период индукции окисления капрона при 200° и $P_{O_2} = 200$ мм возрастает при повышении концентрации радикала (II), как показано на рис. 26. В этом случае обнаруживается наличие критической концентрации антиоксиданта, что, по-видимому, свидетельствует о протекании

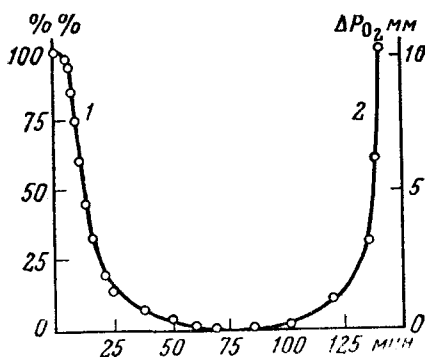


Рис. 25. Расходование триацетоназотокси во время периода индукции (1) и поглощение кислорода при окислении полиамида 68 (2, шкала справа)

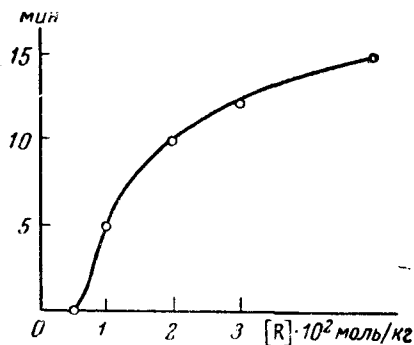


Рис. 26. Зависимость периода индукции окисления полиамида 68 от концентрации триацетоназотокси, 200° $P_{O_2} = 200$ мм

стационарной реакции, которая является результатом обрыва цепей без одновременного образования гидроперекисей и инициирования окисления. Следует отметить, что все известные до сих пор стабилизаторы

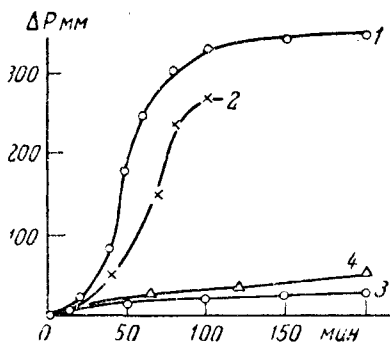


Рис. 27. Повышение давления при окислении ацетилированного полиформальдегида (1); то же в присутствии 2% полиамида (2); то же в присутствии 1,2% полиамида и 0,8% триацетоназотокси (3); то же при окислении дельрина (4), 200° , $P_{O_2} = 600$ мм

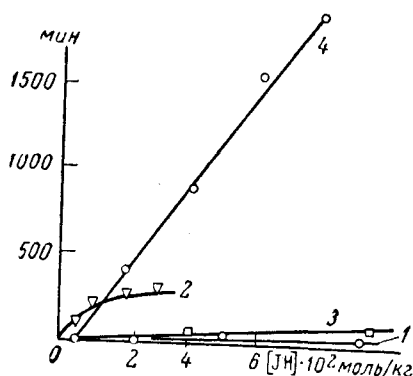


Рис. 28. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации 2,6-дигет.октил-4-метилфенола (1), стабилизатора 22-46 (2), полигарда (3) и эфира САО-6 и борной кислоты (4), 200° , $P_{O_2} = 300$ мм

капрона уменьшают скорость поглощения кислорода, как это наблюдается при применении в качестве антиоксиданта радикала (II).

Так как радикал (II) показал свою универсальность в качестве антиоксиданта при окислении ряда углеводородов, полипропилена и полиамидов, он был испытан в качестве ингибитора термоокислительной деструкции полиформальдегида.

Из работ ^{83, 84} известно, что полиформальдегид подвергается быстрой

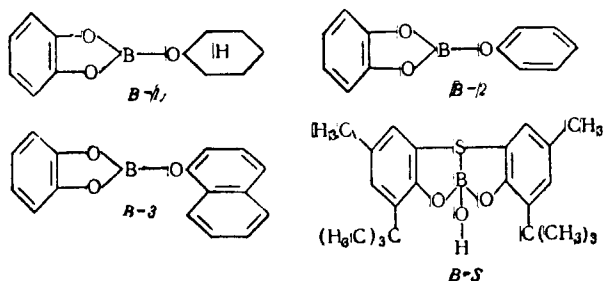
термоокислительной деструкции при 200°. Исследования Ениколопа⁸⁵ показали, что деструкция полиформальдегида начинается с концов молекулы, причем выделяется формальдегид, который и реагирует с кислородом, образуя муравьиную кислоту. Для стабилизации полиформальдегида к нему необходимо добавлять полиамид для связывания формальдегида, а также вещество, связывающее муравьиную кислоту.

Было показано, что внесение в ацелированный полиформальдегид 1,2% полиамидной смолы и 0,8% радикала (II) прекрасно стабилизирует полиформальдегид, причем получается продукт более стабильный, чем дельрин, как видно из рис. 27. Можно полагать, что при термоокислительной деструкции полиформальдегида образуются какие-то радикалы, которые захватываются радикалом (II).

Работы в области радикальных ингибиторов начались лишь недавно, и успехи, достигнутые за короткое время, позволяют считать это направление многообещающим.

8. Борные стабилизаторы

Другое направление работ в области поисков новых стабилизаторов полимеров — это использование в качестве антиоксидантов полных эфиров борной кислоты, не содержащих слабо связанного водорода. Ряд таких эфиров был описан в работе⁸⁶. Структурные формулы некоторых наиболее эффективных антиоксидантов из числа испытанных эфиров приведены ниже:



Антиоксиданты *B-1*, *B-2* и *B-3* являются эфирами пирокатехинборной кислоты и циклогексанола, фенола и α -нафтола. Все они хорошие антиоксиданты, тормозящие термоокислительную деструкцию полипропилена при 200°. *B-2* и *B-3* имеют хорошо выраженную критическую концентрацию. *B-3* является сильным антиоксидантом, *B-2* и *B-1* действуют значительно слабее.

Интересно, что эфир борной кислоты и бифенолсульфида (CAO-6), который выше обозначен *B-S*, несмотря на присутствие в молекуле гидроксильного водорода, оказался наиболее эффективным антиоксидантом из всех исследованных нами борных эфиров. На рис. 28 приведены результаты опытов по определению периодов индукции при окислении полипропилена, стабилизированного различными антиоксидантами при 200° и $P_{O_2} = 200$ мм.

Из рис. 28 видно, что *B-S* является гораздо более эффективным стабилизатором, чем 2,6-дитрет.октил-4-метилфенол, стабилизатор 22—46 и полигард. При концентрации 0,04 моля/кг он тормозит окисление в течение 840 мин., в то время как полигард задерживает окисление лишь в течение 50 мин., а 22—46 — около 300 мин.

Можно надеяться, что работы по изысканию новых антиоксидантов послужат отправным пунктом для развития исследований в этой важной для полимерной химии области.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373 (1897).
2. К. О. Engler, W. Wild, Ber., 30, 1669 (1897).
3. Н. Н. Семенов, Zschr. phys. Chem., 213, 161 (1929); Chem. Rev., 6, 347 (1929).
4. Н. Н. Семенов, Zschr. phys. Chem., 213, 464 (1931).
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, Л., 1934.
6. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
7. В. Н. Кондратьев, Кинетика реакций в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1959.
8. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, М., 1949.
9. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, 2, 340 (1961).
10. В. И. Панфилов, Д. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Там же, 1, 233 (1960).
11. В. В. Азатян, В. И. Панфилов, А. Б. Налбандян, Там же, 2, 295 (1961).
12. В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, Б. В. Ожерельев, ДАН, 141, 129 (1961).
13. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, ДАН, 140, 110 (1961).
14. J. L. Bolland, Quart. Rev., 3, 1 (1949).
15. С. Е. Frank, Chem. Rev., 46, 155 (1950).
16. L. Bateman, Quart. Rev., 8, 147 (1954).
17. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, 26, 416 (1957).
18. G. A. Russel, J. Chem. Educ., 36, 111 (1959).
19. J. C. Bolland, Trans. Faraday Soc., 46, 358 (1958).
20. T. A. Ingles, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A, 218, 163, 175 (1953).
21. М. Б. Нейман, ЖФХ, 28, 1235 (1954).
22. А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман, Н. М. Эмануэль, В сб. докладов на Международной конференции по применению изотопов в научных исследованиях, Москва, 1957.
23. И. В. Березин, Л. Г. Березкина, Т. А. Носова, Сб. Окисление углеводов в жидкой фазе. Изд. АН СССР, М., 1959.
24. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, Ю. И. Дергунов, О. С. Дьячковская, ДАН, 132, 364 (1960).
25. И. В. Березин, И. Ф. Казанская, К. Мартинек, ЖФХ, 35, 2039 (1961).
26. И. В. Березин, О. Добиш, ДАН, 142, 105 (1962).
27. И. В. Березин, Го Чу, ДАН, 142, 383 (1962).
28. Р. Ф. Васильев, О. Н. Карлухин, В. Я. Шляпинтох, ДАН, 125, 106 (1959).
29. Р. Ф. Васильев, ДАН, 144, 143 (1962); Nature, 194, 1276 (1962).
30. М. Б. Нейман, А. А. Добринская, В. И. Гнубкин, Исследование механизма окисления бутана. Изд. у-та им. Зелинского, М., 1939.
31. М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Нефтехимия, 2, 918 (1962).
32. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ДАН, 131, 880 (1960).
33. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1966.
34. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева, ДАН, 143, 366 (1962).
35. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 30, 862 (1956).
36. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 112, 457 (1957).
37. Н. М. Эмануэль, З. К. Майзус, Л. Г. Привалова, Int. J. Appl. Radiation Isotopes, 7, 111 (1959).
38. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева, Кинетика и катализ, 1, 55 (1960).
39. Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1544.
40. Е. Т. Денисов, ДАН, 130, 1055 (1960).
41. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., A 198, 252 (1949).
42. Л. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, Б. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолекуляр. соед., 1, 1182 (1959).
43. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Там же, 1, 1519 (1959).
44. А. Б. Бучаченко, К. Я. Каганская, М. Б. Нейман, А. А. Петров, Кинетика и катализ, 2, 44 (1961).
45. А. Л. Бучаченко, К. Я. Каганская, М. Б. Нейман, Там же, 2, 161 (1961).

46. Я. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, ДАН, **139**, 1084 (1961).
47. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Лафер, Высокомол. соед., **1**, 1696 (1959).
48. З. Манясек, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. Павлинец, Там же, **3**, 1104 (1961).
49. Д. Рышавы, Л. Балабан, В. Славин, Р. Ружа, Там же, **3**, 1110 (1961).
50. В. С. Пудов, Б. А. Громов, М. Б. Нейман, Нефтехимия **3**, 543 (1963).
51. V. Stannet, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4125 (1950).
52. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева, Кинетика и катализ, **1**, 55 (1960).
53. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ДАН, **131**, 880 (1960).
54. М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 932.
55. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, **2**, 918, 1962.
56. K. U. Ingold, J. Inst. Petrol., **47**, 375 (1961).
57. J. A. Christiansen, J. Phys. chem., **28**, 145, (1924).
58. H. Bäckstrom, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1460 (1927).
59. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Е. С. Торсуева, ДАН, **136**, 647 (1961).
60. Н. М. Эмануэль, А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, ДАН, **135**, 354 (1960).
61. Д. Рышавы, Высокомол. соед., **3**, 464 (1961).
62. Г. И. Лихтенштейн, М. Б. Нейман, Н. Сысоева, Труды по химии и химич. технол. (Горький), **1963**, № 2, 320.
63. Н. М. Эмануэль, Ю. И. Ляскова, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
64. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1966.
65. Г. И. Лихтенштейн, Кандид. диссертация, ИХФ, 1962.
66. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, П. Бленко, А. Л. Бучаченко, ДАН, **144**, 392 (1962).
67. М. Б. Нейман, Ж. Об-ва им. Д. И. Менделеева, **7**, 166 (1962).
68. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомол. соед., **4**, 1001 (1962).
69. А. Ф. Луковников, П. И. Левин, А. Г. Васильева, Старение и стабилизация полимеров, Изд. АН СССР, М., 1963.
70. J. L. Bolland, P. T. H. Have, Trans. Faraday Soc., **43**, 201 (1947).
71. В. А. Шушунов, Б. А. Редошкин, Л. В. Козинцева, Труды по химии и химич. технологии (Горький), 1961, стр. 463.
72. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева. Высокомол. соед., **5**, 702 (1963).
73. G. W. Kennerly, W. L. Patterson, Ind. Eng. Chem., **48**, 1917 (1956).
74. А. Ф. Луковников, П. И. Левин, М. С. Хлопьянкина, Тезисы совещания по старению и стабилизации полимеров, Изд. АН СССР, М., 1961.
75. Г. И. Лихтенштейн, Там же, 1961.
76. М. Б. Нейман, А. С. Кузьминский Л. Г. Ангерт, Вестник АН СССР, **30**, 36 (1960).
77. K. U. Ingold, Chem. Rev., **61**, 563 (1961).
78. П. А. Кирпичников и другие, Тезисы совещания по старению и стабилизации полимеров, Изд. АН СССР, М., 1961.
79. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, ДАН, **131**, 563 (1961).
80. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1669.
81. J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5955 (1960).
82. Ю. Г. Мамедова, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Химич. журнал АН Азербайджана, № 6, 37 (1962).
83. W. Kern, H. Cherdron, Makromol. chemie, **40**, 101 (1960).
84. W. Kern, H. Cherdron и другие, Angew. Chem., **73**, 5177 (1961).
85. Н. С. Ениколопан, М. С. Варданян, Ж. Об-ва им. Д. И. Менделеева, **7**, 194 (1962).
86. Э. Г. Розанцев, Л. А. Криницкая, Б. В. Розынов, Пласт. массы. **1963**, № 11.

Институт химической физики
АН СССР