

УДК 542.978

## МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ И СИНЕРГИЗМ ИХ КОМПОЗИЦИЙ

*П. И. Левин и В. В. Михайлов*

В статье обсуждаются механизмы действия различных типов ингибиторов процессов окисления карбоцепных полимеров, а также смесей ингибиторов, обнаруживающих синергический эффект. В заключении рассмотрен новый перспективный класс стабилизаторов — полифункциональные ингибиторы.

Библиография — 85 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1687
II. Механизм действия ингибиторов . . . . .	1688
III. Механизм синергизма композиций ингибиторов . . . . .	1695

### ВВЕДЕНИЕ

Эффективная защита полимеров против термоокислительной деструкции — важная научная и техническая проблема.

Процесс окисления органических соединений, в том числе и полимеров, можно резко затормозить введением небольших количеств ингибиторов, или антиоксидантов. Антиоксиданты предохраняют полимеры от окислительной деструкции во время переработки при высоких температурах и увеличивают срок эксплуатации изделий из полимеров.

В последние годы для стабилизации полимеров, смазочных масел широкое применение находят смеси антиоксидантов, так как действие многих смесей оказывается значительно выше аддитивного действия их компонентов. Изучению этого явления, получившего название явления синергизма, а также поискам эффективных композиций ингибиторов посвящены работы многих исследователей.

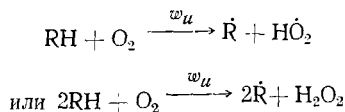
В последние годы опубликован ряд монографий<sup>1, 2, 3</sup> и обзоров<sup>4, 5, 6</sup>, в которых рассмотрен механизм действия ингибиторов свободно-радикальных процессов и почти не затронут вопрос о механизме действия фосфитов и серусодержащих соединений. В опубликованных монографиях и обзорах весьма неполно рассмотрен механизм синергизма смесей, состоящих из ингибиторов свободно-радикальных процессов и разрушителей гидроперекисей.

В настоящем обзоре рассмотрены механизмы действия ингибиторов, обрывающих кинетические цепи окисления (фенолы, амины), и ингибиторов, подавляющих разветвление цепей (фосфиты, серусодержащие соединения), а также обсуждены возможные механизмы действия их смесей, обнаруживающих эффекты синергизма.

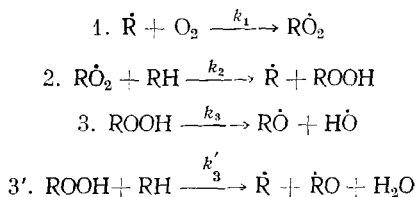
## II. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ

### 1. Фенолы и амины

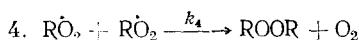
Окисление карбоцепных органических соединений и, в частности полимеров, протекает по радикально-цепному механизму с вырожденными разветвлениями<sup>2</sup> и описывается следующей схемой<sup>7</sup>. Инициирование происходит в результате реакции кислорода с углеводородом:



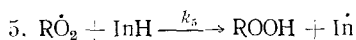
Кинетическая цепь развивается и разветвляется согласно реакциям:



Цепи гибнут в результате рекомбинации радикалов  $\text{RO}_2$ , так как в присутствии кислорода  $[\dot{\text{R}}] < [\text{RO}_2]$ :



В присутствии ингибиторов свободно-радикальных процессов (фенолов, аминов) происходит линейный обрыв радикалов  $\text{RO}_2$  на ингибиторе<sup>8, 9, 10</sup>:



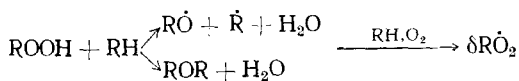
с образованием гидроперекиси и малоактивного радикала ингибитора, что позднее было доказано с помощью метода ЭПР в работах<sup>11, 12</sup>.

Как показал Семенов<sup>7</sup>, для приведенной схемы процесса окисления должна существовать критическая концентрация ингибитора, определяемая уравнением:

$$[\text{InH}]_{\text{кр}} = \frac{k_2[\text{RH}]}{k_5} \quad (1)$$

Наличие критической концентрации ингибиторов было установлено в ряде работ при окислении жидких углеводородов<sup>13, 14</sup> и полипропилена<sup>15</sup>.

Уравнение (1) было выведено при условии, что по реакции 5 получаются стабильные продукты; между тем, образующаяся гидроперекись является разветвляющим агентом в цепном процессе. Если учесть это, то, как показал Нейман<sup>2</sup>, критическая концентрация ингибитора должна отсутствовать. Так как критическая концентрация в опытах наблюдается, а в рамках принятой Семеновым схемы процесса окисления уравнение (1) не совсем точно, было выдвинуто<sup>15</sup> предположение, что гидроперекись реагирует с углеводородом<sup>16</sup> и в конечном счете с некоторой вероятностью  $\delta$  образуются радикалы  $\text{RO}_2$  по реакции:

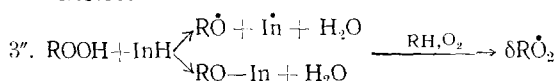


При этом уточнении авторы работы <sup>2, 17</sup> для критической концентрации ингибитора получили выражение:

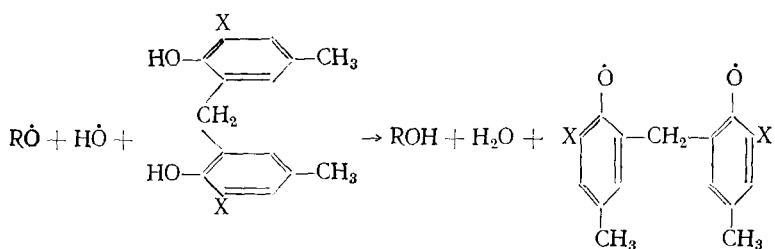
$$[\text{InH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta \cdot k_2}{(1-\delta) \cdot k_5} [\text{RH}] \quad (2)$$

из которого следует, что критическая концентрация антиоксиданта может иметь место лишь в том случае, если  $\delta < 1$ . До критической концентрации антиоксиданта реакция окисления протекает нестационарно, выше — стационарно <sup>13, 14, 15, 17</sup>.

Как известно, гидроперекиси взаимодействуют с фенолами и аминами с большей скоростью, чем с углеводородами. Ингольд показал, что фенолы и амины ускоряют распад гидроперекиси, образующейся при окислении минерального масла <sup>18</sup>. В работах <sup>19, 20</sup> также было установлено, что амины резко снижают энергию активации распада гидроперекиси полипропилена: в отсутствие аминов энергия активации распада гидроперекиси равна 25 ккал/моль, в присутствии же дифениламина она равна 17 ккал/моль, а в присутствии N-циклогексил-N'-фенил-p-фенилендиаминa всего 14 ккал/моль. Следовательно, в присутствии этих ингибиторов гидроперекись будет реагировать не с углеводородом, а с ингибиторами с образованием в конечном счете активных радикалов  $\text{RO}_2$  с вероятностью  $\delta$  по схеме:



Легко показать, что с учетом этой реакции для критической концентрации антиоксиданта, получается предыдущее выражение (2). Те антиоксиданты, в присутствии которых  $\delta \geq 1$ , ни при какой концентрации не могут обеспечить медленное стационарное протекание ингибированной реакции. В их присутствии реакция всегда протекает нестационарно с заметным ускорением. Это ускорение не удастся заметить по поглощению кислорода, так как оно слишком мало, но его можно наблюдать по падению молекулярного веса полимера. Если антиоксидант не имеет критической концентрации, то в его присутствии во время периода индукции молекулярный вес полимера резко падает. Так, в присутствии монофенолов, не имеющих критической концентрации, молекулярный вес полипропилена падает значительно сильнее, чем в присутствии *бис*-фенолов, имеющих критическую концентрацию <sup>21</sup>. Кроме того, монофенолы значительно менее эффективны, чем *бис*-фенолы (в несколько раз, а не в два раза, как следовало бы ожидать, исходя из количества гидроксильных групп). Различная эффективность монофенолов и *бис*-фенолов в процессе ингибированного окисления полипропилена, связана, по-видимому, с участием антиоксидантов в разветвлении цепей. Высказано предположение <sup>22</sup>, что хорошие антиоксиданты должны иметь две активные группы, расположенные близко друг от друга, чтобы они могли почти одновременно прореагировать с двумя радикалами, образующимися при распаде гидроперекиси, например, в клетке по схеме:

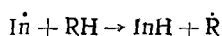


где X — *трет*-бутильный остаток.

При этом образуется один малоактивный бирадикал. Если антиоксидант имеет одну активную группу, то он в клетке может прореагировать лишь с одним радикалом. При этом второй радикал лишается возможности рекомбинировать, что повышает вероятность разветвления цепей.

В работе<sup>23</sup> исследовалась зависимость периода индукции при окислении полипропилена от концентрации антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(-4-метил-6-*трет*-бутилфенола) в отсутствие и в присутствии 2,6-ди-*трет*-октил-4-метилфенола. Было показано, что в присутствии монофенола  $\tau$  бис-фенола уменьшается, а критическая концентрация увеличивается. Аналогичное влияние оказывали и другие монофенолы.

По мнению авторов, возрастание критической концентрации бис-фенола в присутствии монофенола вызывается повышением вероятности разветвления цепей при окислении полипропилена. Однако возрастание критической концентрации и снижение  $\tau$  бис-фенола могут происходить также вследствие реакции монофеноксильного радикала с полипропиленом:

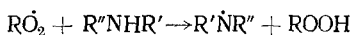


Если монофеноксильный радикал участвует в продолжении цепи, то, как показано в работах<sup>24, 25</sup>, критическая концентрация ингибитора увеличивается. Возможно, что радикалы ингибиторов — монофенолов более активны в иницировании окисления, чем радикалы бис-фенолов<sup>12</sup> и, следовательно, увеличивают критическую концентрацию последних. При условии одинаковой реакционной способности ингибиторных радикалов монофенола и бис-фенола из теоретических расчетов следует, что возрастание критической концентрации вызывается повышением вероятности разветвления. При низких температурах окисления радикалы ингибиторов гибнут, рекомбинируя; при повышенной температуре они с большей вероятностью участвуют в продолжении цепи.

Так, в работе<sup>26</sup> показано, что критическая концентрация сильного бис-фенола увеличивается как в присутствии слабого монофенола, так и слабого бис-фенола. (Моноксibenзофенон и диоксibenзофенон). По-видимому, значительную роль играет реакция передачи цепи радикалом фотостабилизатора.

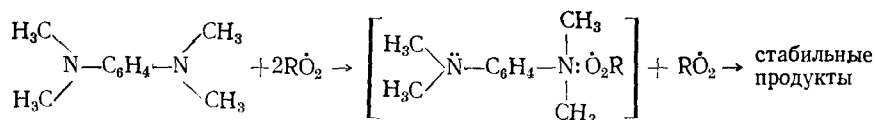
Иницирование окисления может происходить и в результате окисления непосредственно кислородом молекулы антиоксиданта, например, монофенола, по схеме  $\text{InH} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{I}}\text{n} + \text{HO}_2$  с образованием относительно активного радикала  $\text{HO}_2$ . Последний при взаимодействии с углеводородом будет давать перекись водорода, которая, распадаясь на радикалы, вызовет разветвление цепей. В результате протекания такой реакции критическая концентрация ингибитора должна увеличиться, как показано теоретически в работе<sup>24</sup>. Таким образом, увеличение критической концентрации бис-фенола в присутствии монофенола может происходить как вследствие участия монофенола в вырожденном разветвлении, так и вследствие иницирования процесса окисления радикалом ингибитора и продуктами окисления ингибитора.

Механизм ингибирования аминами, в молекуле которых имеется подвижный атом водорода в аминной группе, как установлено во многих работах, состоит в линейном обрыве радикалов:



Такой механизм ингибирования аминами подтверждается образованием радикалов ингибиторов<sup>11, 12</sup> и ожидаемых конечных продуктов окисления<sup>1, 6</sup>. Так, при окислении кумола в присутствии NN'-дифенил-

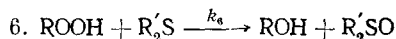
*p*-фенилендиамин, последний на 80—95 % превращается в NN'-дифенил-*p*-хинондиимин. Известно, однако, что третичные амины также сильно ингибируют окисление. Показано, что при окислении кумола в растворе хлорбензола каждая молекула тетраметил-*p*-фенилендиамин обрывает две цепи окисления:



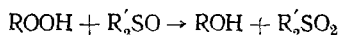
При этом образуется промежуточное соединение в виде комплекса — радикала<sup>27</sup>. По-видимому, аналогичную роль должны играть и ароматические гидразины, не имеющие подвижных атомов водорода. Дальнейшее изучение таких соединений, несомненно, представляет большой интерес.

## 2. Серусодержащие соединения

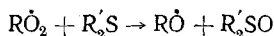
Серусодержащие соединения, не имеющие аминных и фенольных группировок, тормозят процесс окисления путем разрушения гидроперекисей с образованием стабильных молекул<sup>28-31</sup>:



При изучении кинетики взаимодействия гидроперекиси с сульфидами было показано, что реакция проходит по первому порядку по отношению к гидроперекиси<sup>32</sup>. Сульфиды далее окисляются до сульфонов<sup>33, 34, 35</sup>:

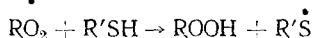


Кроме вышеуказанных реакций, сульфиды окисляются перекисными радикалами без обрыва цепи<sup>28, 30, 31</sup>:

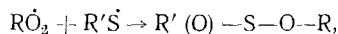


По этой реакции сульфиды расходуются на побочный процесс, что снижает их эффективность.

Меркаптаны тормозят процесс окисления по схеме:

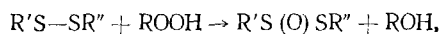


Тиольные радикалы, по-видимому, могут и взаимодействовать с перекисными радикалами по реакции<sup>36</sup>:



и рекомбинировать с образованием дисульфидов. Арилдисульфиды, как правило, более эффективны, чем арилсульфиды. Однако в присутствии некоторых дисульфидов во время периода индукции наблюдалось резкое падение молекулярного веса полипропилена<sup>37</sup>. По-видимому, при 200° происходит распад ароматического дисульфида на тиольные радикалы, которые в присутствии кислорода вызывают разрушение полимера.

Дисульфиды с гидроперекисями на первой стадии окисления образуют промежуточные тиосульфоксиды:

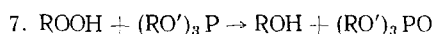


которые при дальнейшем окислении превращаются в тиосульфиды<sup>35, 38, 39</sup>. Сами сульфиды редко применяются для стабилизации минеральных масел и полимеров, так как они мало эффективны, но в смеси с ингибиторами свободно-радикальных процессов резко повышают эффективность последних. Из серосодержащих соединений в смеси с фенолами и аминами применяют сульфиды, меркаптаны, полисульфиды и т. п. Наиболее сильный эффект синергизма дают эфиры тиокарбоновых кислот, такие как: дилаурил- и дистеарилтиодипропионаты и эфиры тиовалериановой кислоты. Эффект синергизма смесей ингибиторов свободно-радикальных процессов с сульфидами широко используется для стабилизации различных органических веществ, в том числе и полимеров.

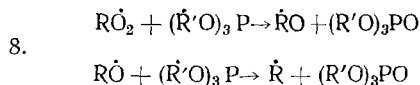
### 3. Фосфиты

Эфиры фосфористой кислоты широко применяют для стабилизации полимеров как в чистом виде, так и в смеси с фенолами. Фосфиты, в отличие от аминов и фенолов, не окрашивают полимеры и поэтому могут быть использованы при получении светлых изделий. Механизм действия и эффективность ароматических фосфитов в зависимости от строения феноксильных остатков мало изучены.

Известно, что алифатические фосфиты, так же как и сульфиды, разрушают гидроперекиси практически без образования свободных радикалов<sup>40, 41</sup>:



Поэтому предполагается, что фосфиты тормозят процесс окисления только путем подавления разветвления цепей. Кроме того, как показано в работе<sup>42</sup>, алифатические фосфиты при 130° окисляются перекисными и скисными радикалами в фосфаты без обрыва цепи.



При таком механизме действия фосфитов, эффективность их должна быть низкой. Действительно, из данных, приведенных в табл. 1<sup>43-46</sup>, следует, что алифатические и ароматические фосфиты без алкильных заместителей в феноксильном остатке имеют низкую антиокислительную активность.

ТАБЛИЦА 1

Эффективность фосфитов при окислении полипропилена при 200° и давлении кислорода 200 мм рт. ст.<sup>43</sup>

№№ пп	Фосфит	Период индукции в мин. при конц. 0.05 моль/кг
1	Тринонилфенилфосфит	30
2	Дифенилизооктилфосфит	35
3	Пирокатехинфенилфосфит	60
4	Три-4-трет.-бутилфенилфосфит	90
5	α-Нафтилпирокатехинфосфит	190
6	2,6-Ди-трет.-бутил-4-метилфенилпирокатехинфосфит	260
7	2,4,6-Три-трет.-бутилфенилпирокатехинфосфит	400
8	2, 6-Диизоборнил-4-метилфенилпирокатехинфосфит	1000

Из табл. 1 видно, что введение *трет*-бутильной и особенно изобор- нильной групп в орто-положение фенола в эфире пирокатехинфосфори- стой кислоты резко увеличивает период индукции. Исследование кинети- ки поглощения кислорода при окислении полипропилена в присутствии фосфитов показало, что малоэффективные фосфиты критической концен- трации не имеют (рис. 1) <sup>37</sup>. Следовательно, они тормозят процесс окис-

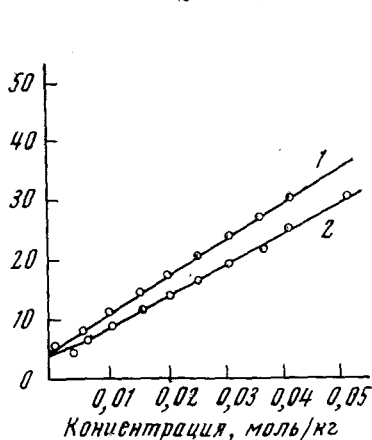


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации тринонилфенилфосфита (1) и дифенилизооктилфосфита (2), 200°,  $P_{O_2} = 200$  мм рт. ст.

По оси ординат — период индукции, мин.

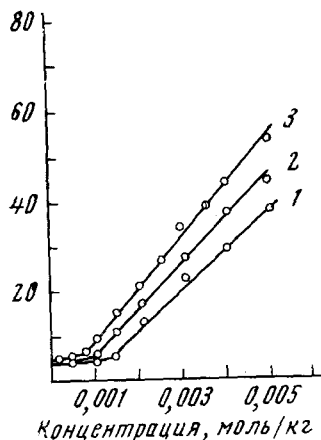


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации α-нафтилпирокатехинфосфита (1), 2,4-ди-трет-бутил-4-метилфенилпирокатехинфосфита (2) и 2,4,6-три-трет-бутилфенилпирокатехинфосфита (3), 200°,  $P_{O_2} = 200$  мм рт. ст.

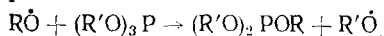
По оси ординат — период индукции, мин.

ления путем разрушения гидроперекисей, аналогично сульфидам, без линейного обрыва перекисных радикалов <sup>1, 7</sup>. Эффективные же фосфиты имеют критическую концентрацию, и поэтому они тормозят процесс окисления путем линейного обрыва радикалов и, возможно, разрушени- ем гидроперекисей (рис. 2) <sup>37</sup>.

Кинетика реакции ароматических фосфитов с радикалом дифенил- пикрилгидразила и с *трет*-бутилгидроперекисью при комнатной темпера- туре была изучена в работах <sup>47, 48</sup>.

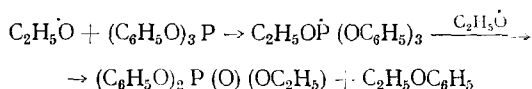
Оказалось, что фосфиты (6 и 7, см. табл. 1) реагируют быстро, со- единение 4 значительно медленнее, а соединение 3 и трифенилфосфит практически не взаимодействуют с радикалом дифенилпикрилгидра- зила <sup>47</sup>. Таким образом, реакционная способность по отношению к ради- калам и эффективность фосфитов резко увеличиваются при введении алкильных заместителей в феноксильный остаток. Реакционная же спо- собность ароматических фосфитов по отношению к гидроперекисям на- ходится в обратной зависимости, т. е. чем ниже антиокислительная ак- тивность фосфитов, тем быстрее они реагируют с гидроперекисью <sup>48</sup>.

Реакция перекисных и окисных радикалов с ароматическими фосфи- тами совсем не изучена. Уоллинг и сотр. высказали предположение <sup>49</sup>, что при взаимодействии ароматических фосфитов с алифатическим ра- дикалом  $\dot{R}O$  возможна реакция обмена:

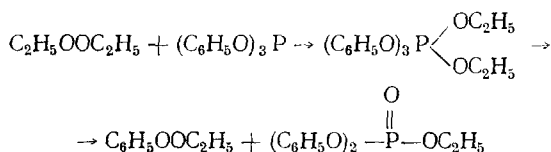


вследствие образования более стабильного феноксильного радикала. Почти одновременно в работе <sup>50</sup> было показано, что при взаимодействии

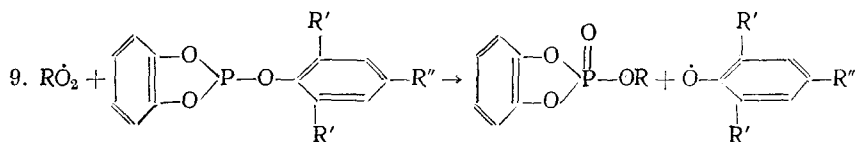
диэтилперекиси с трифенилфосфитом при 130° образуется фенилэтиловый эфир ( $C_2H_5OC_6H_5$ ) и фосфат, по-видимому, строения  $C_2H_5OP(O)(OC_6H_5)_2$ . Образование этих продуктов может происходить в результате обмена радикалов через промежуточное соединение четырехвалентного фосфора:



и, вероятно, при взаимодействии нераспавшейся диэтилперекиси с трифенилфосфитом через переходное соединение пятивалентного фосфора:



По-видимому, реакция перекисных радикалов с ароматическими эфирами пирокатехинфосфористой кислоты, имеющими *трет.*-бутильные группы в фенокисильном остатке, может проходить при повышенной температуре по механизму обмена радикалов с образованием фосфата и стабильного фенокисильного радикала<sup>43</sup>:



Этот механизм согласуется с большей реакционной способностью этих фосфитов по отношению к радикалам дифенилгидразила и их повышенной антиокислительной эффективностью по сравнению с другими фосфитами<sup>37, 43</sup>. Однако такой механизм противоречит опытам по исследованию кинетики взаимодействия радикалов  $R\dot{O}_2$  с ароматическими фосфитами в растворе этилбензола при 60° методом хемилюминесценции<sup>51</sup>. В этих опытах было показано, что ароматические фосфиты 5, 6, 7 табл. 1 обрывают цепи, однако на обрыв одного радикала  $R\dot{O}_2$  расходуется 50 молекул фосфита. Возможно, что при температуре опыта перекисные радикалы слабо реагируют с фосфитами и поэтому не влияют на эффективность свечения. Слабый же обрыв перекисных радикалов в присутствии ароматических фосфитов можно, казалось бы, объяснить присутствием продуктов гидролиза. На основании этого было выдвинуто предположение, что фосфиты ингибируют окисление продуктами гидролиза, которые образуются в процессе окисления<sup>5</sup>. Между тем, это предположение находится в противоречии с рядом наблюдений. Продукты гидролиза эфиров пирокатехинфосфористой кислоты, как экранированный фенол,  $\alpha$ -нафтол и пирокатехинофосфористая кислота, в условиях опытов окисления полипропилена не имеют критической концентрации, тогда как для фосфита она наблюдается (см. рис. 2). Кроме того, эффективность фосфитов 6, 7, 8 табл. 1 была бы почти одинаковой, если бы ингибирование окисления полипропилена происходило продуктами гидролиза, так как эффективность последних мало отличается. Далее было установлено, что эффективность фосфита 7 значительно выше, чем эквимолекулярной смеси продуктов гидролиза<sup>37</sup>. По-видимому, фосфиты при высокой температуре с различной (в зависимости от строения) ве-



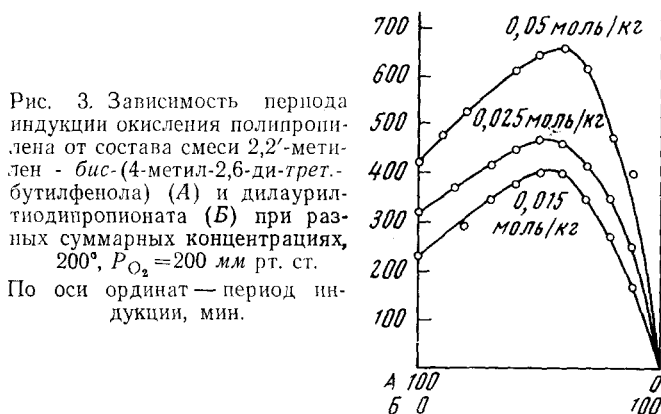
роятностью вступают в реакции 7, 8 и 9. Возможно, что алифатические и ароматические фосфиты с незранированными феноксилами, тормозят окисление, только путем подавления разветвления цепей (реакция 7) и расходуются, главным образом, по реакции 8. Ароматические же фосфиты, имеющие экранированные феноксины в молекуле, могут ингибировать окисление путем обрыва радикалов по реакции 9. Если образовавшиеся феноксильные радикалы с меньшей вероятностью продолжают цепь окисления по реакции  $\text{In} + \text{RH} \rightarrow \text{InH} + \text{R}\cdot$ , то эффективность фосфита будет высокая, и наоборот. Кроме того, эффективные ароматические фосфиты при повышенной температуре так же как и алифатические фосфиты, по-видимому, реагируют с гидроперекисями с образованием стабильных продуктов. Опыты по окислению полипропилена в присутствии смеси 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенилпирокатехинофосфита и дилаурилтиодипропионата показали, что эта смесь обладает синергическим эффектом, однако значительно меньшим, чем смеси фенолов с этим же сульфидом<sup>37</sup>. Следовательно, такие фосфиты в некоторой степени подавляют и разветвление цепей.

Кроме того, эффективные фосфиты, по-видимому, могут частично расходоваться и по реакции 8.

Приведенная схема механизма ингибирования экранированными фосфитами согласуется с их высокой антиокислительной активностью и критическими концентрациями, наблюдаемыми в опытах при окислении полипропилена.

### III. МЕХАНИЗМ СИНЕРГИЗМА КОМПОЗИЦИЙ ИНГИБИТОРОВ

При введении в окисляемое вещество двух или более ингибиторов часто наблюдается антиокислительный эффект выше аддитивного. Такое действие смеси обычно называется синергизмом и определяется выраже-



нием:  $\tau_{1,2} > \tau_1 + \tau_2$ , где  $\tau_{1,2}$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  соответственно периоды индукции смеси и отдельных компонентов. Между тем, эффектом синергизма следует считать такой эффект, при котором антиокислительная эффективность или период индукции смеси выше, чем любого компонента в отдельности при концентрации, равной суммарной (рис. 3)<sup>37, 52</sup>. Строго же под явлением синергизма следует понимать усиление совершенно неактивным компонентом эффективности активного компонента.

При таком определении синергизма представляется возможным установить как величину эффекта, так и максимум его в зависимости от молярного соотношения компонентов.

Эффект синергизма для смесей ингибиторов наблюдается в том случае, если компоненты смеси тормозят окисление по различным механизмам. Поэтому рассмотрим возможные механизмы действия композиций ингибиторов, для которых известно или допустимо предположить существование синергического эффекта.

### 1. Смеси ингибиторов свободно-радикальных процессов с сульфидами

Наиболее сильный эффект синергизма проявляют обычно смеси двух ингибиторов, один из которых обрывает цепи окисления, а другой — разрушает гидроперекиси<sup>15, 32–34, 36, 37, 52–55</sup>. Значительное усиление ингибирующего действия при таком механизме объясняется тем, что один из ингибиторов уменьшает выход гидроперекисей, которые распадаясь на радикалы, вызывают разветвление цепей, а второй разрушает гидроперекиси, и тем самым оба ингибитора предохраняют друг друга от быстрого расходования. Однако разрушители гидроперекисей в процессе ингибирования, очевидно, сами окисляются перекисными радикалами.

Этот механизм в работе<sup>15</sup> был подтвержден кинетическими данными. Так, если полипропилен стабилизирован смесью антиоксиданта, обрывающего цепи, и сульфида, разрушающего гидроперекиси, то критическая концентрация антиоксиданта уменьшается с увеличением концентрации сульфида согласно уравнению:

$$[\text{InH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta k_2 k_4 [\text{RH}]^2}{(1 - \delta) k_4 k_5 [\text{RH}] + k_6 [\text{R}_2\text{S}]} \quad (3)$$

В отсутствие сульфида или другого разрушителя гидроперекисей формула (3) преобразуется в вышеприведенную формулу (2).

В той же работе было показано, что 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол при окислении полипропилена (200°, давление кислорода 300 мм рт. ст.) не имеет критической концентрации; в этом случае период индукции мал. Однако в присутствии сульфида<sup>15</sup> или фосфита<sup>46</sup> (при достаточной их концентрации) критическая концентрация наблюдается и эффективность монофенола резко возрастает. Если антиоксидант имеет критическую концентрацию, то в присутствии разрушителя гидроперекиси она уменьшается; при этом эффективность антиоксиданта возрастает<sup>15, 46</sup>.

Смеси монофенолов, *бис*-фенолов и *тио-бис*-фенолов с разрушителями гидроперекисей обнаруживают большой синергический эффект<sup>15, 37, 51, 55–58</sup>. На рис. 3 в качестве иллюстрации показано, как изменяется период индукции окисления полипропилена в зависимости от молярного состава смеси 2,2-метилен-*бис*-(4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола) и дилаурилтиодипропионата при разных суммарных концентрациях. Из рис. 3 видно, что период индукции для смеси значительно больше, чем для *бис*-фенола при концентрации, равной суммарной. Интересно, что сера в молекуле *тио-бис*-фенола не разрушает гидроперекиси, так как *тио-бис*-фенолы в смеси с сульфидом обнаруживают значительный синергический эффект. Эффект синергизма зависит от активности синергиста. Наиболее активным синергистом из исследованных сульфидов оказался дилаурилтиодипропионат<sup>54</sup>, однако, как показали наши опыты, эфиры тиовалериановой кислоты также являются активными синергистами; эфиры тиоуксусной кислоты менее активны. Активность эфиров тиокислот повышается с увеличением количества атомов углерода в алифатическом остатке<sup>58</sup>.

Синергические смеси фенолов с серосодержащими соединениями широко используются для стабилизации полимеров, в основном полиолефинов. Известно более 200 патентов на применение этих синергических смесей. Некоторые смеси эффективно защищают полиолефины во время

переработки при высокой температуре и в процессе эксплуатации<sup>55-57</sup>. Синергические смеси фенолов с тиофосфорными соединениями и фосфитами не окрашивают полимеры или сильно ее ослабляют и имеют большое значение для изготовления светлых высококачественных изделий.

Амины в смеси с разрушителями гидроперекисей, так же как и фенолы, обнаруживают эффект синергизма. Например (рис. 4), эффективность смеси *p*-оксифенил- $\beta$ -нафтиламина с меркаптобензимидазолом

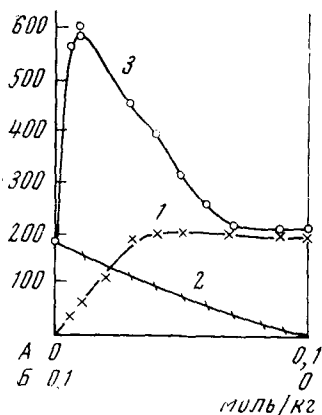


Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси *p*-оксифенил- $\beta$ -нафтиламина (А) и меркаптобензимидазола (Б) (3) и от концентрации компонентов (1, 2), 200°,  $P_{O_2}$  = 200 мм рт. ст. По оси ординат — период индукции, мин.

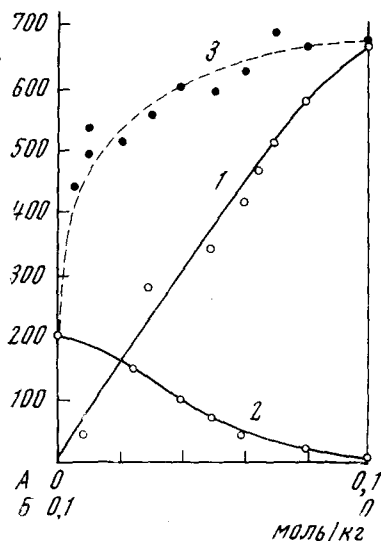
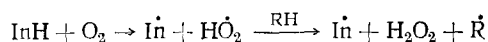


Рис. 5. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси фенил- $\beta$ -нафтиламина (А) и меркаптобензимидазола (Б) (3) и от концентрации компонентов (1, 2), 200°,  $P_{O_2}$  = 200 мм рт. ст. По оси ординат — период индукции, мин.

(МБИА) в три раза выше эффективности наиболее активного компонента при концентрации, равной суммарной<sup>52</sup>. Интересно, что максимум эффекта наблюдается при значительном преобладании в смеси МБИА.

Синергический эффект обнаруживается по-разному в зависимости от активности ингибитора свободно-радикальных процессов. Как видно из рис. 5, смесь фенил- $\beta$ -нафтиламина с МБИА не превосходит по эффективности исходный амин<sup>53</sup>. Эффект усиления по сравнению с аддитивным действием наблюдается только при низкой концентрации амина. По-видимому, амин при высокой концентрации подавляет разветвление цепей.

Различный эффект синергизма двух последних смесей, очевидно, зависит и от разной скорости непосредственного окисления использованных аминов по схеме:



Действительно, как видно из кривых зависимости  $\tau$  от концентрации антиоксидантов (кривая 1, рис. 4, 5), в первом случае наблюдается за-пределывание периода индукции с повышением концентрации, в то время как во втором случае запределывание отсутствует. Это указывает на то, что *p*-оксифенил- $\beta$ -нафтиламин с повышением концентрации сильно

окисляется кислородом<sup>32</sup>. В присутствии разрушителя гидроперекиси выход свободных радикалов  $R^{\cdot}$  резко уменьшается, что и приводит к значительному повышению эффективности смеси.

Таким образом, некоторые смеси, состоящие из слабого ингибитора и синергиста, по эффективности могут быть равными композициям, включающим сильный ингибитор и тот же синергист, т. е. синергический эффект, тем больше, чем слабее ингибитор свободно-радикальных процессов.

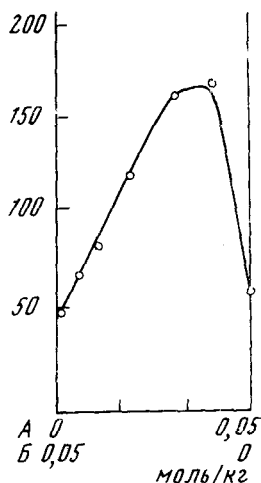


Рис. 6. Зависимость периода индукции полипропилена от состава смеси 2,4,6-три-трет-бутилфенола (Б) и дилаурилтиодипропионата (А), 200°,  $P_{O_2} = 200$  мм рт. ст.

По оси ординат — период индукции, мин.

Если сильный ингибитор, например бис-фенол или диамин, при взаимодействии в клетке с гидроперекисью связывает оба свободных радикала, то в присутствии разрушителя гидроперекиси синергический эффект должен отсутствовать или быть небольшим. Однако, как видно из рис. 3, бис-фенол с дилаурилтиодипропионатом обнаруживает значительный синергический эффект. Следовательно, бис-фенолы связывают в клетке не все свободные радикалы, образующиеся при распаде гидроперекиси. Сравнивая синергический эффект смеси монофенола с сульфидом (рис. 6) с эффектом смеси бис-фенола с тем же сульфидом (рис. 3), видим, что для первой смеси он больше<sup>15, 37, 46</sup>. Этот факт указывает, очевидно, на то, что в присутствии бис-фенола выход радикалов при распаде гидроперекиси меньше, чем в присутствии монофенола. В принципе возможно, что полифенолы и полиамины с близко расположенными функциональными группами или удаленными, но способными пространственно сближаться, могут полностью подавлять разветвление цепей. Так, некоторые тетрафенолы (например, ирганокс

1010 фирмы Гейги, Швейцария) в смеси с сульфидами и фосфитами не обнаруживают синергического эффекта, что, по-видимому, указывает на подавление ими разветвления цепей. Ингибиторы, способные обрывать и подавлять разветвление цепей, если они при этом не окисляются кислородом, должны иметь высокую антиокислительную активность. Поиски таких ингибиторов представляют значительный интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

## 2. Смеси фенолов с фосфитами

Известно, что алифатические и ароматические эфиры фосфористой кислоты, аналогично сульфидам, взаимодействуют с гидроперекисями с образованием стабильных продуктов<sup>40, 41</sup>. Кроме того, фосфиты, как показано в работе<sup>42</sup>, взаимодействуют с перекисными радикалами без обрыва цепей по реакции 8 и поэтому быстро расходуются. В присутствии ингибиторов свободно-радикальных процессов расход фосфитов по реакции с перекисными радикалами должен уменьшиться, что увеличивает роль фосфитов в подавлении разветвления цепей. В результате указанных реакций эффективность компонентов смеси существенно повысится и смесь может обнаружить синергический эффект. Однако этот общий механизм ингибирования, по-видимому, будет зависеть от строения алкоксильных и феноксильных остатков эфиров фосфористой кислоты.

Алифатические фосфиты в смеси с фенолами малоэффективны, хотя они быстро разрушают гидроперекиси с незначительным выходом свободных радикалов<sup>59</sup>. Очевидно, это объясняется более быстрым расходом фосфитов по реакции 8, вследствие чего они оказывают слабое действие на подавление разветвления цепей. Между тем, смеси монофенолов и бис-фенолов с дифенилизооктилфосфитом (рис. 7, 8), и с тринонилфенил-

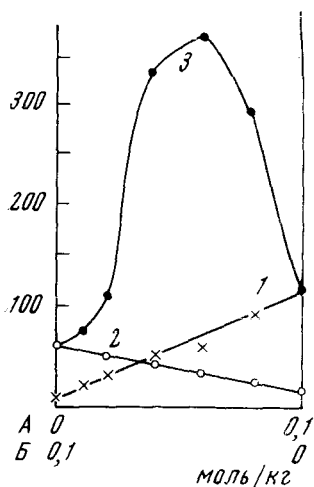


Рис. 7. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола (А) и дифенилизооктилфосфита (Б) (3) и от концентрации компонентов (1, 2), 200°  
 $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

По оси ординат — период индукции, мин.

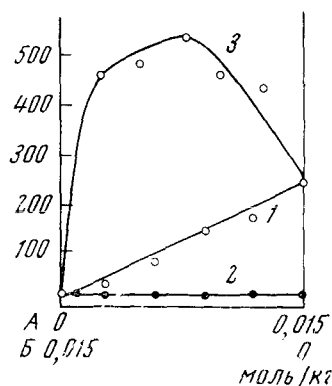


Рис. 8. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси 2,2-метил-бис(4-метил-6-*tert*-бутилфенола (А) и дифенилизооктилфосфита (Б) (3) и от концентрации компонентов (1, 2) 200°  
 $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

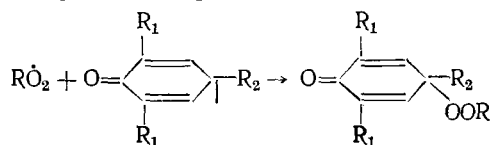
По оси ординат — период индукции, мин.

фосфитом обнаруживают сильный синергический эффект<sup>46</sup>, причем величина этого эффекта больше для монофенолов. По-видимому, это связано с тем, что бис-фенолы с большей вероятностью подавляют разветвление цепей, чем монофенолы. Как отмечено выше, это же наблюдается и в смесях монофенолов и бис-фенолов с дилаурилтиодипропионатом.

Влияние строения фосфитов на синергический эффект особенно резко проявляется в смесях фенолов с эфирами пирокатехинфосфористой кислоты.

Так, смесь монофенола с эфиром 2,4,6-три-*tert*-бутилфенилпирокатехинфосфористой кислоты не обнаруживает заметного дополнительного эффекта<sup>37</sup> в отличие от смеси этого же монофенола с дифенилизооктилфосфитом (рис. 7). В то же время значительный синергический эффект наблюдается в смесях эфиров пирокатехинфосфористой кислоты с бис-фенолами и тио-бис-фенолами<sup>37, 44, 60</sup>. Отсутствие эффекта синергизма у смеси монофенола с эфиром пирокатехинфосфористой кислоты и, наоборот, его проявление в смесях с бис-фенолами и тио-бис-фенолами указывает на сложный механизм ингибирования. Эфиры фосфористой кислоты в процессе ингибированного окисления не имеют критической концентрации<sup>46</sup>, так же, как и сульфиды<sup>15</sup>. Поэтому те и другие тормозят окисление путем подавления разветвления цепей и одновременно окисляются перекисными радикалами с образованием стабильных продуктов и окисного радикала, т. е. без обрыва цепей<sup>31, 42</sup>. Эфиры же пирокатехин-

фосфористой кислоты имеют критическую концентрацию, что указывает на линейный обрыв ими перекисных радикалов. Выше рассмотрен возможный механизм действия этих фосфитов и принято предположение о том, что эфиры пирокатехинфосфористой кислоты при высокой температуре реагируют с перекисными радикалами по реакции 9 с образованием фосфата и фенокисльного радикала. Фенокисльный же радикал, взаимодействуя с другим перекисным радикалом:



образует перекись, которая, распадаясь при повышенной температуре на радикалы, вызывает разветвление цепей.

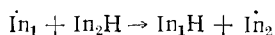
Различный эффект, наблюдаемый в присутствии *бис*-фенолов и монофенолов, по-видимому, объясняется различной вероятностью подавления ими разветвления цепей. *Бис*-фенолы, имея две функциональные группы, способны с большой вероятностью связывать оба радикала, образуящиеся из перекиси и тем самым подавлять разветвление цепей, монофенолы же могут связывать только один радикал, а другой продолжает цепь окисления.

Такой механизм синергического эффекта согласуется с тем, что максимум его наблюдается при большей концентрации *бис*-фенолов.

Однако для окончательного установления механизма действия смесей экранированных эфиров пирокатехинфосфористой кислоты с *бис*-фенолами необходимо исследование элементарных реакций перекисного радикала с этими фосфитами при повышенной температуре.

### 3. Смесы ингибиторов свободно-радикальных процессов

Смесы ингибиторов свободно-радикальных процессов, если они ингибируют только путем линейного обрыва перекисных радикалов, не могут давать синергического эффекта. Однако такие смесы могут обнаруживать антиокислительный эффект выше аддитивного действия, вследствие реакции передачи водорода от менее сильного ингибитора к радикалу более сильного после того, как последний отдал свой водород перекисному радикалу, по реакции:



Такая реакция возможна, так как даже наименее активный ингибитор при этом будет образовывать резонансно стабилизированный радикал. Реакции такого класса наблюдались между 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксирадикалом и фенолами, нафтолами<sup>61</sup>, а также 4-замещенными фенолами<sup>62</sup>.

При равных концентрациях обоих компонентов эффективность смесей, возрастающая только за счет реакции передачи водорода, не может превышать эффективности наиболее сильного ингибитора при его удвоенной концентрации. Следовательно, при таком механизме действия смесей не может обнаруживаться синергический эффект. Как следует из вышеприведенной схемы, концентрация сильного компонента смеси в процессе окисления не должна изменяться, пока не израсходуется более слабый ингибитор.

Действительно, в работе<sup>63</sup> при инициированном окислении этилбензола было показано, что в присутствии фенил-β-нафтиламина и 2,6-ди-

трет-бутилфенола при 60° концентрация первого сохраняется и начинает падать только после израсходования фенола. В работе<sup>63</sup> также показано, что период индукции выше аддитивного значения, однако он не выше, чем при суммарной концентрации амина.

Таким образом, при низкой температуре окисления в отсутствие разветвления цепей, взаимодействие ингибиторов с перекисью и радикалов ингибиторов с углеводородом, то есть в отсутствие реакций продолжения цепи, усиление активности ингибиторов может вызываться только переносом водорода от фенола к амину.

При окислении этилбензола при 120° и в присутствии тех же ингибиторов авторы обнаружили синергический эффект: период индукции смеси оказался выше, чем при суммарной концентрации амина<sup>64</sup>. При этой температуре, кроме реакции обрыва перекисных радикалов на ингибиторе и переноса водорода от фенола к радикалу ингибитора, возможны распад гидроперекиси и реакция продолжения цепи вследствие взаимодействия радикала ингибитора — амина с этилбензолом:  $\dot{\text{In}} + \text{RH} \rightarrow \text{InH} + \dot{\text{R}}$ .

Однако в присутствии фенола реакция продолжения цепи будет подавляться вследствие меньшей энергии активации реакции радикала ингибитора с фенолом:  $\dot{\text{In}} + \text{PROH} \rightarrow \text{InH} + \text{Ph}\dot{\text{O}}$ ; чем этилбензолом. Так как реакция продолжения цепи радикалом ингибитора резко уменьшает его эффективность, то подавление этой реакции должно сильно изменить эффективность смеси. Для установления влияния реакции продолжения цепи на эффективность смеси в работе проведен кинетический расчет разветвленно-цепного механизма ингибированного окисления в отсутствие реакции продолжения цепи. В результате проведенного расчета на электронно-вычислительной машине было показано, что подавление реакции продолжения цепи приводит к появлению синергического эффекта. Между тем, как отмечается в работе<sup>6</sup>, такой же эффект может появиться и вследствие взаимодействия гидроперекиси с амином, очевидно, в результате подавления разветвления цепей.

Из опубликованных работ известно, что многие смеси ингибиторов свободно-радикальных процессов обнаруживают эффективность выше аддитивной, однако до опубликования вышеуказанных работ ни в одной работе не был установлен синергический эффект.

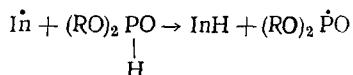
Экспериментальное обнаружение синергического эффекта и теоретическое объяснение его механизма в смесях ингибиторов свободно-радикальных процессов открывает новые перспективы для поиска синергических композиций.

Синергический эффект, наблюдаемый при окислении пищевых жиров и масел в присутствии фенолов и некоторых органических и неорганических кислот, которые, не обладая антиокислительными свойствами, в то же время увеличивали эффективность действия фенолов, также объясняется реакцией переноса водорода от кислоты к феноксильному радикалу<sup>65, 66, 67</sup>. Однако достаточно сильные кислоты, такие как фосфорная, янтарная и лимонная могут разлагать гидроперекиси по каталитическому механизму без образования свободных радикалов и таким путем подавлять разветвление цепей<sup>68</sup>.

При изучении совместного действия фенолов и диалкилфосфитов в процессе окисления минерального масла было показано, что эффективность фенолов сильно возрастает, хотя диалкилфосфиты имеют очень низкую активность<sup>69</sup>.

Усиление активности фенолов, по данным авторов, происходит в результате восстановления феноксильного радикала водородом эфира фос-

фониевой кислоты — продукта изомеризации диалкилфосфата:



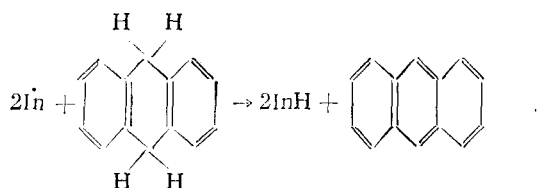
При этом образуется соединение четырехвалентного фосфора. Однако фосфиты, как известно, разрушают гидроперекиси и тем самым подавляют разветвление цепей, поэтому синергический эффект этой смеси может быть как следствием реакции передачи водорода от эфира фосфониевой кислоты к феноксила, так и подавления разветвления цепей. Восстановление феноксильного радикала водородом диэтилфосфита было доказано методом ЭПР<sup>70</sup>. В работе<sup>70</sup> было показано, что концентрация феноксильного радикала уменьшается с увеличением концентрации диэтилфосфита. Однако при дальнейшем повышении концентрации диэтилфосфита концентрация радикала не изменяется, по-видимому, вследствие образования димера эфира фосфониевой кислоты.

Синергический эффект обнаружен также при окислении полиамида, стабилизированного нафтолом и диарилфосфитом<sup>71</sup> и при окислении полипропилена в присутствии три-трет-бутилфенола и пирокатехинфосфористой кислоты<sup>37</sup>.

Таким образом, обнаруженный синергический эффект при окислении минерального масла, полиамида и полипропилена в присутствии фенолов и эфиров фосфониевой кислоты, вероятно, вызывается реакцией переноса водорода<sup>70</sup> и, очевидно, подавлением разветвления цепей<sup>46</sup>.

Кроме рассмотренных механизмов синергического эффекта, возможен еще один механизм, мало изученный, но имеющий большое значение для увеличения эффективности ингибиторов и их смесей при повышенной температуре.

Радикалы ингибиторов, образующиеся в процессе ингибированного окисления, при высокой температуре иницируют новую реакционную цепь при взаимодействии с субстратом<sup>64, 72, 73</sup> и поэтому, например, при температуре выше 250°, ингибиторы свободно-радикальных процессов (фенолы, амины) слабо тормозят процесс окисления. Влияние реакции иницирования радикалом ингибитора можно резко уменьшить, добавляя к обычным ингибиторам или их синергическим композициям соединения, способные связывать свободные радикалы ингибиторов, например, ароматические полимеры с системой сопряженных связей<sup>24, 74, 75</sup>. Для этой же цели можно использовать такие многоядерные ароматические соединения, как дигидроантрацен, который будет взаимодействовать с радикалом ингибитора по реакции:



При этом радикал ингибитора восстанавливается в молекулу ингибитора, а дигидроантрацен превращается в антрацен, который, по-видимому, также способен образовывать с радикалами комплексы и тем самым уменьшать их реакционную способность. Однако дигидроантрацен может окисляться кислородом с образованием антрацена и свободного радикала  $\text{HO}_2$ , который продолжит цепь окисления. Поэтому наибольший эффект должны оказывать добавки соединений с системой сопряжения,

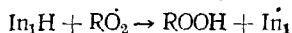


не инициирующих реакцию окисления, но способных тормозить реакцию продолжения цепи. Исследование ингибиторов и их композиций с добавками веществ, способных связывать радикалы ингибиторов, по-видимому, имеет важное значение для решения проблемы стабилизации полимеров при высокой температуре<sup>74</sup>.

Эффективность смеси ингибиторов изменяется, когда два компонента образуют между собой комплекс. При этом скорость реакции перекисного радикала с комплексом может оказаться как больше, так и меньше, чем с любым из компонентов. Кроме того, при взаимодействии комплекса с гидроперекисью возможно уменьшение выхода свободных радикалов. Таким образом, образование комплексов из компонентов может привести как к увеличению их эффективности, так и к ослаблению. Однако этот механизм действия смесей не изучен. Эффективность смесей ингибиторов также изменяется, если компоненты образуют новое химическое соединение. При окислении полиоксиметилена в присутствии  $\alpha$ -нафтола и  $\beta$ -нафтиламина, как показано в работах<sup>76, 77</sup>, происходит взаимодействие компонентов с образующимся формальдегидом, и в результате образуется новое соединение — 1,1'-(2-оксиафтил) (2-аминоафтил)метан. Экспериментально показано, что это соединение более эффективное, чем любой компонент при суммарной концентрации.

ТАБЛИЦА 2

Механизм действия композиций ингибиторов в процессе окисления при



Тип	Механизм действия	Возможный антиокислительный эффект	Ссылки на литературу
Ингибитор свободнорадикальных процессов	$RO_2 + In_2H \rightarrow \dot{In}_2 + ROOH$	Аддитивный эффект	
Разрушитель гидроперекисей	$ROOH + R'XR'' \rightarrow ROH + R'X(O)R''$	Взаимное усиление эффективности ингибиторов (синергизм)	15, 33, 46, 52, 53, 54
Донор водорода	$\dot{In}_1 + In_2H \rightarrow In_1H + \dot{In}_2$	Усиление эффективности (слабый синергизм)	63, 64
Акцепторы радикалов. Полимеры с сопряженными связями, многоядерные ароматические соединения	$\dot{In}_1 + A \rightarrow In_1 - A$	Повышение эффективности	24, 74
Комплексоны	$In_1H + In_2H \rightarrow In_1H - In_2H$	Повышение или уменьшение эффективности	
Химическое взаимодействие компонентов	Образование нового соединения	Повышение или уменьшение эффективности	76, 77

В табл. 2 приведены рассмотренные механизмы действия композиций ингибиторов и возможные антиокислительные эффекты. Указанные эффекты при действии смесей, очевидно, изменятся, если наряду с приведенными реакциями компоненты участвуют и в других реакциях.

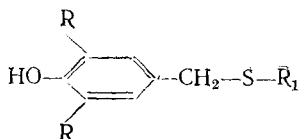
#### 4. Полифункциональные стабилизаторы (ПФС)

ПФС содержат в своей молекуле несколько реакционных групп, способных обрывать и подавлять разветвление цепей, то есть способных ингибировать отдельные элементарные акты цепной разветвленной реакции

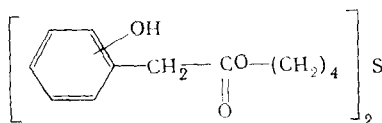
окисления. Применение ПФС имеет ряд преимуществ по сравнению с синергическими композициями, которые обычно состоят из двух компонентов, один из которых обрывает цепи, а второй разрушает гидроперекиси с образованием стабильных молекул. Кроме того, в эти смеси часто вводят фотостабилизаторы и дезактиваторы металлов. Чтобы получить наибольший синергический эффект, необходимо проводить соответствующую дозировку компонентов, их равномерное смешение с полимерами, что требует сложных и трудоемких предварительных операций. Не исключено также химическое взаимодействие между отдельными компонентами смеси в процессе высокотемпературной переработки полимера, что может привести к изменению их антиокислительной активности.

Все указанные неудобства можно устранить, если применять универсальные ПФС, способные тормозить все элементарные акты окислительного процесса и фотодеструкции.

В последние годы усилия химиков были направлены на синтез таких идеальных ПФС. Из известных ингибиторов полифункциональными свойствами должны были бы обладать тио-*бис*-фенолы (наличие ОН-группы и атома серы), однако атомы серы в них мало активны, вследствие чего они в смеси с сульфидами обнаруживают синергический эффект<sup>54</sup>. Простейшим ПФС можно считать тиоэфиры строения

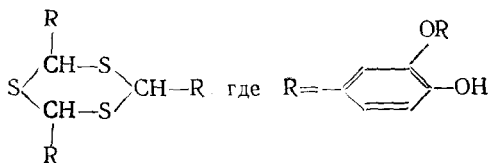


эффективность которых выше эффективности соответствующих фенолов, однако ниже, чем *бис*-фенолов<sup>78, 79</sup>. Более высокий стабилизирующий эффект имеют тиоэфиры ароматических оксикарбоновых кислот, например:



а также смешанные эфиры двух карбоновых кислот, содержащих в молекуле атомы серы или фосфора<sup>80</sup>.

Эффективными антиокислителями полиолефинов являются различные гетероциклические соединения, содержащие в кольце атомы серы, например, 2,4,6-*трис*-(оксифенил)-1,3,5-тритианы<sup>81, 82, 83</sup>:



Эти соединения предохраняют полимер от окисления и уменьшают каталитическое влияние металлов переменной валентности. Эффективность ароматических производных 1,3,5-тритианов значительно выше эффективности фенольных антиоксидантов, при этом она сильно зависит от заместителей в бензольном ядре. Лучшими антиокислительными свойствами обладают тритианы, имеющие в ядре алкоксильную группу в орто-положении к гидроксигруппе. Добавки сульфида не повышают антиокислительную эффективность тритианов<sup>83</sup>, однако это нуждается в проверке.

В последние годы появились сообщения о ПФС, являющихся активными термо- и фотостабилизаторами. По этим данным видно, что наиболее эффективными фототермостабилизаторами являются соли дитиофосфорных соединений с различными металлами переменной валентности<sup>84</sup>. По-видимому, особенно эффективными фотостабилизаторами являются сложные хелатные соединения хиноксалина<sup>85</sup>. Исследование механизма эффективности действия ПФС является новым направлением и, как показывают первые результаты, может привести к нахождению более эффективных ингибиторов по сравнению с известными.

В заключение отметим, что стабилизация полимеров при высоких температурах пока остается нерешенной проблемой. Возможно, что одним из путей ее решения может быть применение ПФС, устойчивых к окислению кислородом и обладающих способностью обрывать цепи и подавлять их разветвление.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Ю. Т. Ляскова, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
2. Сб. Старение и стабилизация полимеров, Ред. М. Б. Нейман, «Наука», М., 1964.
3. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Н. Денисов, Усп. химии, **27**, 355 (1958).
5. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Менделеева, **11**, 247 (1966).
6. К. Ингольд, Усп. химии, **33**, 1107 (1964).
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
8. J. L. Bolland, P. Ten Have, Trans. Faraday Soc., **43**, 201 (1947).
9. A. F. Bickel, E. C. Kooyman, J. Chem. Soc., **1953**, 3211.
10. J. L. Bolland, Proc. Roy. Soc., **186A**, 218 (1946).
11. J. R. Tomas, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5959 (1960).
12. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 85.
13. А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **135**, 354 (1960).
14. А. Б. Гагарина, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1728.
15. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомол. соед., **5**, 1507 (1963).
16. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **123**, 123 (1958).
17. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, ЖФХ, **39**, 2418 (1965).
18. K. U. Ingold, Inst. Petrol., **47**, 375 (1961).
19. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, **2**, 918 (1962).
20. В. В. Дудоров, А. С. Самволян, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Изв. АН Арм.ССР, **15**, 311 (1962).
21. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», М., 1964, стр. 171.
22. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1966.
23. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, ДАН, **151**, 148 (1963).
24. Г. И. Лихтенштейн, Я. Г. Урман, Высокомол. соед., **5**, 1016 (1963).
25. Г. И. Лихтенштейн, ЖФХ, **37**, 1515 (1963).
26. З. Б. Челнокова, А. Л. Бучаченко, П. И. Левин, Высокомол. соед., **10Б**, 123 (1968).
27. C. E. Booser, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3861 (1954).
28. L. Bateman, K. R. Nagrove, Proc. Roy. Soc., **A224**, 389 (1954).
29. L. Bateman, K. R. Nagrove, Там же, **A224**, 399 (1954).
30. L. Bateman, J. Cuppen, J. Ford, J. Chem. Soc., **1956**, 3056 (1957).
31. K. R. Nagrove, Proc. Roy. Soc., **A235**, 55 (1956).
32. C. W. Kennerly, W. L. Patterson, Ind. Eng. Chem., **48**, 1947 (1956).
33. G. H. Denison, Там же, **36**, 477 (1944).
34. G. H. Denison, P. C. Condet, Там же, **37**, 1102 (1945).
35. D. Bernard, J. Chem. Soc., **1957**, 4675.
36. А. Ф. Луковников, Б. П. Федоров, А. Г. Васильева, Э. А. Краснянская, П. И. Левин, Л. П. Гольдфарб, Высокомол. соед., **5**, 1785 (1963).
37. П. И. Левин, Исследование эффективности смесей антиоксидантов, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1964.

38. W. L. Hawkins, M. F. Wortington, J. Polymer Sci., **A1**, 3489 (1963).
39. W. L. Hawkins, H. Satter, Там же, **A1**, 3499 (1963).
40. D. Deney, W. Coodger, B. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1393 (1960).
41. M. S. Karasch, R. A. Mosher, J. J. Bendelsdorf, J. Org. Chem., **25**, 1000 (1960).
42. C. Wolling, R. Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1243 (1959).
43. П. И. Левин, ЖФХ, **38**, 672 (1964).
44. П. И. Левин, Т. А. Булгакова, Высокомол. соед., **6**, 700 (1964).
45. С. И. Басс, С. С. Медведев, ЖФХ, **36**, 2537 (1962).
46. З. Б. Челнокова, Ю. Б. Зимин, П. И. Левин, Высокомол. соед., **10Б**, 126 (1968).
47. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, А. Н. Пудовик, Л. Я. Ярцева, ЖОХ, **34**, 1683 (1964).
48. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, А. Н. Пудовик, Н. С. Кулебякина, ДАН, **164**, 1050 (1965).
49. C. Wolling, M. Scamid Person, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2260 (1964).
50. И. М. Шермингоря, Синтез полифосфатов и изучение их некоторых свойств, Кандид. диссерт., КХТИ, Казань, 1964.
51. М. С. Хлопьянкина, О. Н. Карпухин, А. Л. Бучаченко, П. И. Левин, Нефтехимия, **5**, 49 (1965).
52. П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, М. С. Хлопьянкина, Высокомол. соед., **3**, 1243 (1961).
53. М. С. Хлопьянкина, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Там же, **5**, 195 (1963).
54. N. P. Neureiter, D. E. Bown, Ind. Eng. Chem. Product. Research and Development, **1**, 236 (1962).
55. Англ. пат. 953448 (1964); С. А., **6**, 2264 (1964).
56. Англ. пат. 971066 (1964); Plast. Abs., **6**, 7305 (1964).
57. Япон. пат. 12171 (1965); С. А., **64**, 5662 (1966).
58. Англ. пат. 972989 (1964); С. А., **62**, 6637 (1965).
59. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1181.
60. П. И. Левин, П. В. Кирпичников, А. Ф. Луковников, М. С. Хлопьянкина, Высокомол. соед., **5**, 1152 (1963).
61. E. Müller, K. Ley, G. Schete, Chem. Ber., **90**, 2660 (1957).
62. K. Ley, E. Müller, R. Mayer, K. Scheffer, Там же, **91**, 2670 (1958).
63. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **160**, 158 (1965).
64. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Там же, **182**, 870 (1968).
65. C. Golubic, Oil and Soap, **23**, 184 (1946).
66. H. A. Mittel, Там же, **22**, 1 (1945).
67. W. H. Harison, J. E. Ganger, E. R. Blakley, R. D. Boger, Biochim., Biophys. acta, **21**, 150 (1956).
68. M. S. Karasch, A. Feno, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **15**, 748 (1950).
69. G. G. Кпарр, H. D. Орloff, Ind. Eng. Chem., **53**, 63 (1961).
70. А. Л. Бучаченко, Е. Н. Сдобнов, С. Р. Рафиков, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1118.
71. В. В. Роде, Т. Н. Балыкова, С. Р. Рафиков, ДАН, **176**, 606 (1967).
72. W. A. Waters, C. Wicheam-Jones, J. Chem. Soc., **1951**, 812.
73. W. A. Waters, C. Wicheam-Jones, Там же, **1952**, 2420.
74. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966.
75. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1492.
76. Л. А. Никитина, В. Д. Сухов, А. А. Бутурнина, А. Ф. Луковников, Высокомол. соед., **11А**, 2150 (1969).
77. Л. А. Никитина, В. А. Сухов, А. Ф. Луковников, Там же, **11А**, 2765 (1969).
78. Японск. пат. 33 (1963); С. А., **59**, 11345 (1963).
79. Англ. пат. 911958 (1962); Rubb. Abs., **41**, 2070 (1963).
80. Пат. ФРГ 1172042 (1964); С. А., **61**, 7188 (1964).
81. Пат. ФРГ 1140343 (1962); С. А., **58**, 5844 (1963).
82. Англ. пат. 937133 (1963); С. А., **60**, 12190 (1964).
83. Ам. пат. 3058952 (1962); С. А., **58**, 3566 (1963).
84. Пат. ФРГ 1233134 (1967), Auszuge, **1967**, № 4, 62.
85. Пат. ФРГ 1233136 (1967), Auszuge, **1967**, № 4, 63.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва