

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXIX

1970 г.

Вып. 9

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.

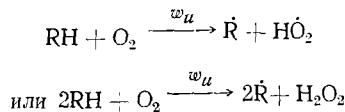
В последние годы опубликован ряд монографий^{1, 2, 3} и обзоров^{4, 5, 6}, в которых рассмотрен механизм действия ингибиторов свободно-радикальных процессов и почти не затронут вопрос о механизме действия фосфитов и серусодержащих соединений. В опубликованных монографиях и обзорах весьма неполно рассмотрен 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.

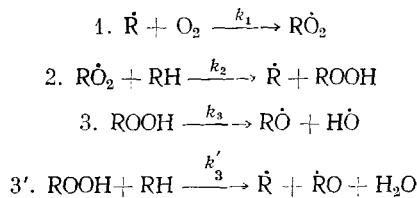
II. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ

1. Фенолы и амины

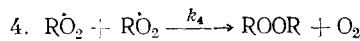
Окисление карбоцепных органических соединений и, в частности полимеров, протекает по радикально-цепному механизму с вырожденными разветвлениями² и описывается следующей схемой⁷. Инициирование происходит в результате реакции кислорода с углеводородом:



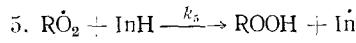
Кинетическая цепь развивается и разветвляется согласно реакциям:



Цепи гибнут в результате рекомбинации радикалов 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 RO_2 на ингибиторе^{8, 9, 10}:



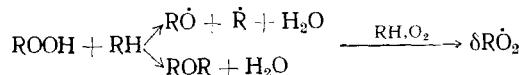
с образованием гидроперекиси и малоактивного радикала ингибитора, что позднее было доказано с помощью метода ЭПР в работах^{11, 12}.

Как показал Семенов⁷, 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^{13, 14} и полипропилена¹⁵.

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 Нейман², 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 выдвинуто¹⁵ предположение, что гидроперекись реагирует с углеводородом¹⁶ и в конечном счете с некоторой вероятностью δ образуются радикалы RO_2 по реакции:

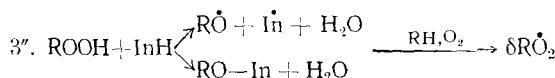


При этом уточнении авторы работы^{2, 17} для критической концентрации ингибитора получили выражение:

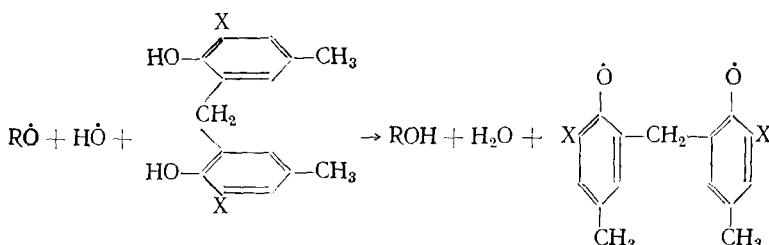
$$[\text{InH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta}{(1-\delta)} \frac{k_2}{k_5} [\text{RH}] \quad (2)$$

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^{13, 14, 15, 17}.

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 масла¹⁸. В работах^{19, 20} 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'-фенилдиамина 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 RO_2 с вероятностью δ 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 ингибираванной реакции. В их присутствии реакция всегда протекает нестационарно с заметным ускорением. Это ускорение не удается 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 концентрацию²¹. 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 ингибираванного окисления полипропилена, связана, по-видимому, с участием антиоксидантов в разветвлении цепей. Высказано предположение²², 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:

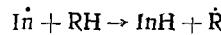


где X — трет-бутильный остаток.

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 работе²³ 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 τ -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 τ бис-фенола могут происходить также вследствие реакции монофеноксильного радикала с полипропиленом:

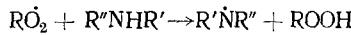


Если монофеноксильный радикал участвует в продолжении цепи, то, как показано в работах^{24, 25}, критическая концентрация ингибитора увеличивается. Возможно, что радикалы ингибиторов — монофенолов более активны в инициировании окисления, чем радикалы бис-фенолов¹² и, следовательно, увеличивают критическую 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 работе²⁶ показано, что критическая концентрация сильного бис-фенола увеличивается как в присутствии слабого монофенола, так и слабого бис-фенола. (Моноксибензофенон и диоксибензофенон). По-видимому, значительную роль играет реакция передачи цепи радикалом фотостабилизатора.

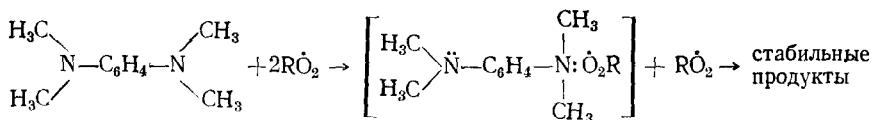
Инициирование окисления может происходить и в результате окисления непосредственно кислородом молекулы антиоксиданта, например, монофенола, по схеме $\text{InH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{In}^{\cdot} + \text{HO}_2$ с образованием относительно активного радикала HO_2^{\cdot} . Последний при взаимодействии 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 работе²⁴. Таким образом, увеличение критической концентрации бис-фенола в присутствии монофенола может происходить как вследствие участия монофенола в вырожденном разветвлении, так и вследствие инициирования 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^{11, 12} и ожидаемых конечных продуктов окисления^{1, 6}. Так, при окислении кумола в присутствии NN'-дифенил-

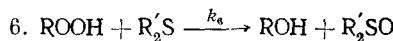
p-фенилендиамина, последний на 80—95 % превращается в NN'-дифенил-*p*-хинондиимин. Известно, однако, что третичные амины также сильно ингибируют окисление. Показано, что при окислении кумола в растворе хлорбензола каждая молекула тетраметил-*p*-фенилендиамина обрывает две цепи окисления:



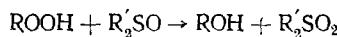
При этом образуется промежуточное соединение в виде комплекса — радикала²⁷. По-видимому, аналогичную роль должны играть и ароматические гидразины, не имеющие подвижных атомов водорода. Дальнейшее изучение таких соединений, несомненно, представляет большой интерес.

2. Серусодержащие соединения

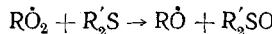
Серусодержащие соединения, не имеющие аминных и фенольных группировок, тормозят процесс окисления путем разрушения гидроперекисей с образованием стабильных молекул^{28—31}:



При изучении кинетики взаимодействия гидроперекиси с сульфида-ми было показано, что реакция проходит по первому порядку по отношению к гидроперекиси³². Сульфиды далее окисляются до сульфонов^{33, 34, 35}:

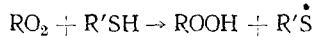


Кроме вышеуказанных реакций, сульфиды окисляются перекисными радикалами без обрыва цепи^{28, 30, 31}:

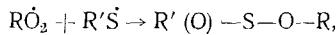


По этой реакции сульфиды расходуются на побочный процесс, что снижает их эффективность.

Меркаптаны тормозят процесс окисления по схеме:

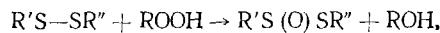


Тиильные радикалы, по-видимому, могут и взаимодействовать с перекисными радикалами по реакции³⁶:



и рекомбинировать с образованием дисульфидов. Арилдисульфиры, как правило, более эффективны, чем арилсульфиры. Однако в присутствии некоторых дисульфидов во время периода индукции наблюдалось резкое падение молекулярного веса полипропилена³⁷. По-видимому, при 200° происходит распад ароматического дисульфида на тиильные радикалы, которые в присутствии кислорода вызывают разрушение полимера.

Дисульфиры с гидроперекисями на первой стадии окисления образуют промежуточные тиосульфоксиды:

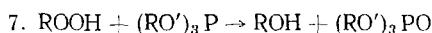


которые при дальнейшем окислении превращаются в тиосульфоны^{35, 38, 39}. Сами сульфиды редко применяются для стабилизации минеральных масел и полимеров, так как они мало эффективны, но в смеси с ингибиторами свободно-радикальных процессов резко повышают эффективность последних. Из серусодержащих соединений 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 дистеарилиодипропионаты и эфиры тиовалериановой кислоты. Эффект синергизма смесей ингибиторов свободно-радикальных процессов с сульфирами широко используется для стабилизации различных органических веществ, в том числе и полимеров.

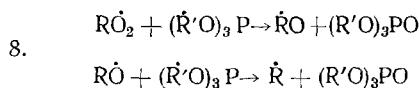
3. Фосфиты

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^{40, 41}:



Поэтому предполагается, что фосфиты тормозят процесс окисления только путем подавления разветвления цепей. Кроме того, как показано в работе⁴², алифатические фосфиты при 130° окисляются перекисными и скинными радикалами в фосфаты без обрыва цепи.



При таком механизме действия фосфитов, эффективность их должна быть низкой. Действительно, из данных, приведенных в табл. 1⁴³⁻⁴⁶, 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.⁴³

№ № пп	Фосфит	Период индукции в мин. при конц. 0,05 моль/кг
1	Тринонилфенилфосфит	30
2	Дифенилизооктилфосфит	35
3	Пирокатехинфенилфосфит	60
4	Три-4-тетр.-бутилфенилфосфит	90
5	α-Нафтилпирокатехинфосфит	190
6	2,6-Ди-4-тетр.-бутил-4-метилфенилпироката- хинфосфит	260
7	2,4,6-Три-4-тетр.-бутилфенилпирокатехин- фосфит	400
8	2, 6-Дизоборнил-4-метилфенилпироката- хинфосфит	1000

Из табл. 1 видно, что введение *трет*-бутильной и особенно изоборнильной групп в орто-положение фенола в эфире пирокатехинфосфористой кислоты резко увеличивает период индукции. Исследование кинетики поглощения кислорода при окислении полипропилена в присутствии фосфитов показало, что малоэффективные фосфиты критической концентрации не имеют (рис. 1)³⁷. Следовательно, они тормозят процесс окисления

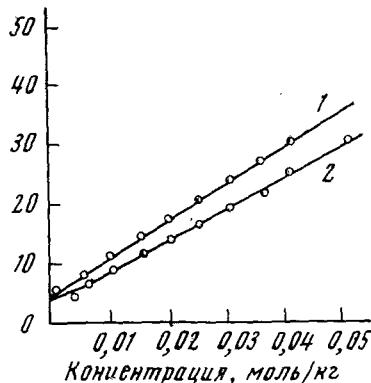


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации триононилфенилфосфита (1) и дифенилизооктилфосфита (2), 200°, $P_{O_2} = 200$ мм рт. ст.

По оси ординат — период индукции, мин.

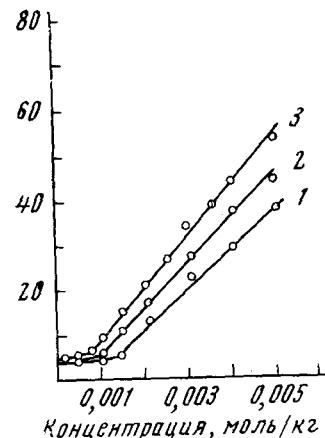


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации а-нафтилпирокатехинфосфита (1), 2,4-ди-трет.-бутил-4-метилфенилпирокатехинфосфита (2) и 2,4,6-три-трет.-бутилфенилпирокатехинфосфита (3), 200°, $P_{O_2} = 200$ мм рт. ст.

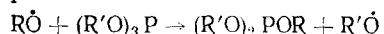
По оси ординат — период индукции, мин.

ления путем разрушения гидроперекисей, аналогично сульфидам, без линейного обрыва перекисных радикалов^{1, 7}. Эффективные же фосфиты имеют критическую концентрацию, и поэтому они тормозят процесс окисления путем линейного обрыва радикалов и, возможно, разрушением гидроперекисей (рис. 2)³⁷.

Кинетика реакции ароматических фосфитов с радикалом дифенилпикрилгидразила и с *трет*-бутилгидроперекисью при комнатной температуре была изучена в работах^{47, 48}.

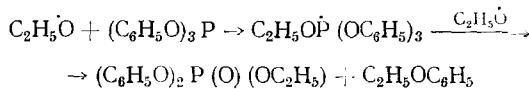
Оказалось, что фосфиты (6 и 7, см. табл. 1) реагируют быстро, соединение 4 значительно медленнее, а соединение 3 и трифенилфосфит практически не взаимодействуют с радикалом дифенилпикрилгидразила⁴⁷. Таким образом, реакционная способность по отношению к радикалам и эффективность фосфитов резко увеличиваются при введении алкильных заместителей в феноксильный остаток. Реакционная же способность ароматических фосфитов по отношению к гидроперекисям находится в обратной зависимости, т. е. чем ниже антиокислительная активность фосфитов, тем быстрее они реагируют с гидроперекисью⁴⁸.

Реакция перекисных и окисных радикалов с ароматическими фосфитами совсем не изучена. Уоллинг и сотр. высказали предположение⁴⁹, что при взаимодействии ароматических фосфитов с алифатическим радикалом RO возможна реакция обмена:

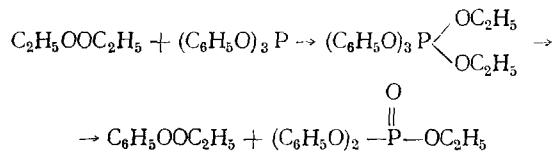


вследствие образования более стабильного феноксильного радикала. Почти одновременно в работе⁵⁰ было показано, что при взаимодействии

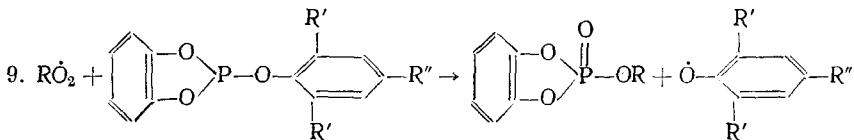
диэтилперекиси с трифенилfosфитом при 130° образуется фенилэтиловый эфир ($C_2H_5OC_6H_5$) и фосфат, по-видимому, строения $C_2H_5OP(O)(OC_6H_5)_2$. Образование этих продуктов может происходить в результате обмена радикалов через промежуточное соединение четырехвалентного fosфора:



и, вероятно, при взаимодействии нераспавшейся диэтилперекиси с трифенилfosфитом через переходное соединение пятивалентного fosфора:



По-видимому, реакция перекисных радикалов с ароматическими эфирами пирокатехинфосфористой кислоты, имеющими трет.-бутильные группы в феноксильном остатке, может проходить при повышенной температуре по механизму обмена радикалов с образованием фосфата и стабильного феноксильного радикала⁴³:



Этот механизм согласуется с большей реакционной способностью этих фосфитов по отношению к радикалам дифенилгидразила и их повышенной антиокислительной эффективностью по сравнению с другими фосфитами^{37, 43}. Однако такой механизм противоречит опытам по исследованию кинетики взаимодействия радикалов $R\dot{O}_2$ с ароматическими фосфитами в растворе этилбензола при 60° методом хемилюминесценции⁵¹. 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 окисления⁵. Между тем, это предположение находится в противоречии с рядом наблюдений. Продукты гидролиза эфиров пирокатехинфосфористой кислоты, как экранированный фенол, α -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 гидролиза³⁷. 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 неэкранированными феноксилями, 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 $\text{In} + \text{RH} \rightarrow \text{InH} + \text{R}$, 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 сульфидом³⁷. Следовательно, такие фосфиты в некоторой степени подавляют и разветвление цепей.

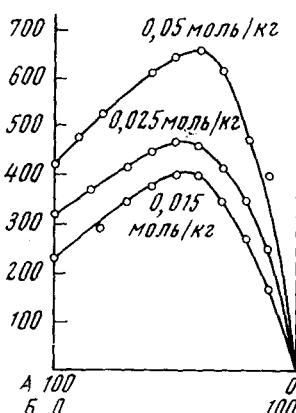
Кроме того, эффективные фосфиты, по-видимому, могут частично расходоваться и по реакции 8.

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

III. МЕХАНИЗМ СИНЕРГИЗМА КОМПОЗИЦИИ 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-

Рис. 3. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси 2,2'-метилен - бис-(4-метил-2,6-ди-трет.-бутилфенола) (A) и дилаурилтиодипропионата (B) при различных суммарных концентрациях, 200°, $P_{\text{O}_2} = 200$ мм рт. ст.
По оси ординат — период индукции, мин.



нием: $\tau_{1,2} > \tau_1 + \tau_2$, где $\tau_1, 2$ — соответствственно 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)^{37, 52}. 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^{15, 32–34, 36, 37, 52–55}. 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 работе¹⁵ 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:

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

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 сульфида¹⁵ или фосфита⁴⁶ (при достаточной их концентрации) критическая концентрация наблюдается и эффективностьmonoфенола резко возрастает. Если антиоксидант имеет критическую концентрацию, то в присутствии разрушителя гидроперекиси она уменьшается; при этом эффективность антиоксиданта возрастает^{15, 46}.

Смеси monoфенолов, *bis*-фенолов и тио-*bis*-фенолов с разрушителями гидроперекисей обнаруживают большой синергический эффект^{15, 37, 54, 55–58}. На рис. 3 в качестве иллюстрации показано, как изменяется период индукции окисления полипропилена в зависимости от молярного состава смеси 2,2-метилен-*bis*-(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 *bis*-фенола при концентрации, равной суммарной. Интересно, что сера в молекуле тио-*bis*-фенола не разрушает гидроперекиси, так как тио-*bis*-фенолы в смеси с сульфидом обнаруживают значительный синергический эффект. Эффект синергизма зависит от активности синергиста. Наиболее активным синергистом из исследованных сульфидов оказался дилаурилтиодипропионат⁵⁴, 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 остатке⁵⁸.

Синергические смеси фенолов с серусодержащими 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 эксплуатации⁵⁵⁻⁵⁷. 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- β -нафтиламина с меркаптобензимидазолом

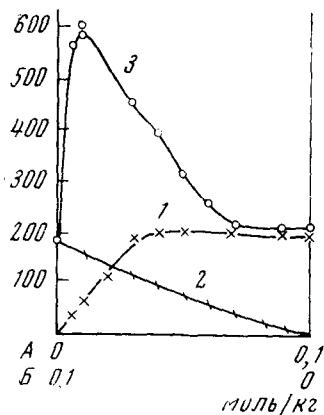


Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси *p*-оксифенил- β -нафтиламина (A) и меркаптобензимидазола (B) (3) и от концентрации компонентов (1, 2), 200°, $P_{O_2} = 200$ мм рт. ст. По оси ординат — период индукции, мин.

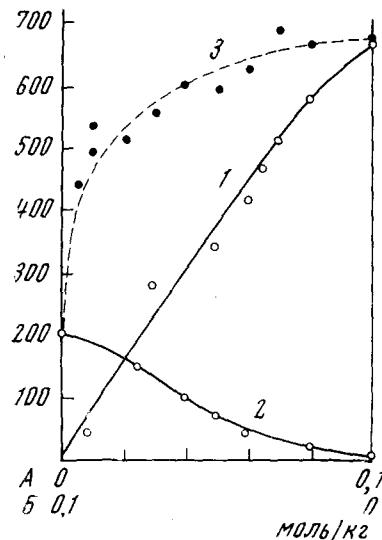
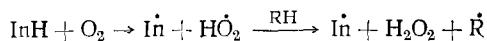


Рис. 5. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси фенил- β -нафтиламина (A) и меркаптобензимидазола (B) (3) и от концентрации компонентов (1, 2), 200°, $P_{O_2} = 200$ мм рт. ст. По оси ординат — период индукции, мин.

(МБИА) в три раза выше эффективности наиболее активного компонента при концентрации, равной суммарной⁵². 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- β -нафтиламина с МБИА не превосходит по эффективности исходный амин⁵³. 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 испосредственного окисления использованных аминов по схеме:



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

окисляется кислородом³². В присутствии разрушителя гидроперекиси выход свободных радикалов \dot{R} 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.

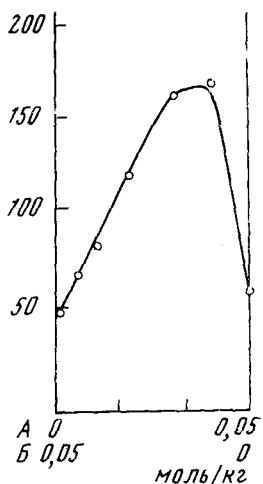


Рис. 6. Зависимость периода индукции полипропилены от состава смеси 2,4,6-три-трет-бутилфенола (Б) и дилаурилтиодипропионата (А), 200°, $P_{O_2} = 200$ мм рт. ст. По оси ординат — период индукции, мин.

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^{40, 41}. Кроме того, фосфиты, как показано в работе⁴², взаимодействуют с перекисными радикалами без обрыва цепей по реакций 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 аллоксиальных и феноксиальных остатков эфиров фосфористой кислоты.

Алифатические фосфиты в смеси с фенолами малоэффективны, хотя они быстро разрушают гидроперекиси с незначительным выходом свободных радикалов⁵⁹. Очевидно, это объясняется более быстрым расходованием фосфитов по реакции 8, вследствие чего они оказывают слабое действие на подавление разветвления цепей. Между тем, смесиmonoфенолов и бис-фенолов с дифенилизооктилфосфитом (рис. 7, 8), и с тринонилфенил-

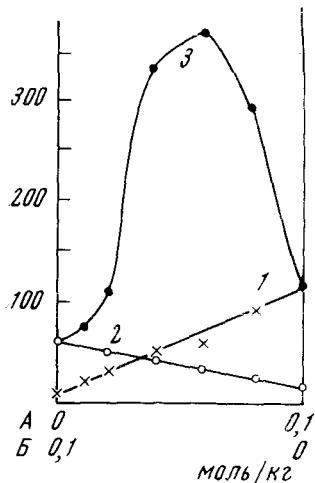


Рис. 7. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси 2,4,6-три-трет.-бутилфенола (A) и дифенилизооктилфосфита (B) (3) и от концентрации компонентов (1, 2), 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.

По оси ординат — период индукции, мин.

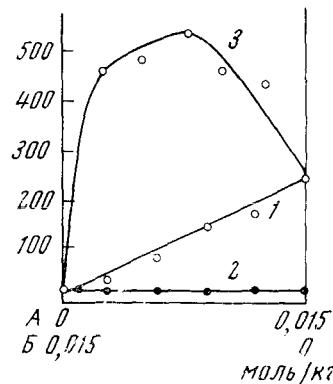


Рис. 8. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет.-бутилфенола (A) и дифенилизооктилфосфита (B) (3) и от концентрации компонентов (1, 2), 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.

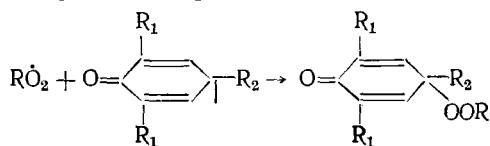
По оси ординат — период индукции, мин.

фосфитом обнаруживают сильный синергический эффект⁴⁶, причем величина этого эффекта больше для monoфенолов. По-видимому, это связано с тем, что бис-фенолы с большей вероятностью подавляют разветвление цепей, чем monoфенолы. Как отмечено выше, это же наблюдается и в смесях monoфенолов и бис-фенолов с дилаурилтиодипропионатом.

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

Так, смесь monoфенола с эфиром 2,4,6-три-трет.-бутилфенилпирокатехинфосфористой кислоты не обнаруживает заметного дополнительного эффекта³⁷ в отличие от смеси этого же monoфенола с дифенилизооктилфосфитом (рис. 7). В то же время значительный синергический эффект наблюдается в смесях эфиров пирокатехинфосфористой кислоты с бис-фенолами и тио-бис-фенолами^{37, 44, 60}. Отсутствие эффекта синергизма у смеси monoфенола 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 ингибионного окисления не имеют критической концентрации⁴⁶, так же, как и сульфиды¹⁵. 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^{31, 42}. 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 феноксильного радикала. Феноксильный 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, образующиеся 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. Смеси ингибиторов свободно-радикальных процессов

Смеси ингибиторов свободно-радикальных процессов, если они ингибируют только путем линейного обрыва перекисных радикалов, не могут давать синергического эффекта. Однако такие смеси 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, нафтолами⁶¹, а также 4-замещенными фенолами⁶².

При равных концентрациях обоих компонентов эффективность смеси, возрастающая только за счет реакции передачи водорода, не может превышать эффективности наиболее сильного ингибитора при его удвоенной концентрации. Следовательно, при таком механизме действия смеси 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 работе⁶³ 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 работе⁶³ 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 амина⁶⁴. 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: $\text{In} + \text{RH} \rightarrow \text{InH} + \dot{\text{R}}$.

Однако в присутствии фенола реакция продолжения цепи будет подавляться вследствие меньшей энергии активации реакции радикала ингибитора с фенолом: $\text{In} + \text{PROH} \rightarrow \text{InH} + \text{PhO}$; 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 ингибиционного 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 работе⁶, 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.

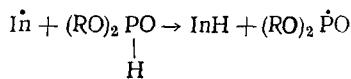
Экспериментальное обнаружение синергического эффекта и теоретическое объяснение его механизма в смесях ингибиторов свободно-радикальных процессов открывает новые перспективы для поиска синергических композиций.

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^{65, 66, 67}. Однако достаточно сильные кислоты, такие как фосфорная, янтарная и лимонная могут разлагать гидроперекиси по катализитическому механизму без образования свободных радикалов и таким путем подавлять разветвление цепей⁶⁸.

При изучении совместного действия фенолов и диалкилфосфитов в процессе окисления минерального масла было показано, что эффективность фенолов сильно возрастает, хотя диалкилфосфиты имеют очень низкую активность⁶⁹.

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

фониевой кислоты — продукта изомеризации диалкилфосфата:



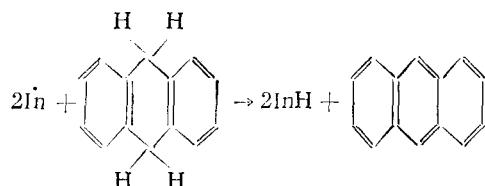
При этом образуется соединение четырехвалентного фосфора. Однако фосфиты, как известно, разрушают гидроперекиси и тем самым подавляют разветвление цепей, поэтому синергический эффект этой смеси может быть как следствием реакции передачи водорода от эфира фосфониевой кислоты к феноксильу, так и подавления разветвления цепей. Восстановление феноксильного радикала водородом диэтилфосфита было доказано методом ЭПР⁷⁰. В работе⁷⁰ 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 нафтоловом и диарилфосфитом⁷¹ и при окислении полипропилена в присутствии три-*трит*-бутилфенола и пирокатехинфосфористой кислоты³⁷.

Таким образом, обнаруженный синергический эффект при окислении минерального масла, полиамида и полипропилена в присутствии фенолов и эфиров фосфониевой кислоты, вероятно, вызывается реакцией переноса водорода⁷⁰ и, очевидно, подавлением разветвления цепей⁴⁶.

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 ингибионного окисления, при высокой температуре инициируют новую реакционную цепь при взаимодействии с субстратом^{64, 72, 73} и поэтому, например, при температуре выше 250°, ингибиторы свободно-радикальных процессов (фенолы, амины) слабо тормозят процесс окисления. Влияние реакции инициирования 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^{24, 74, 75}. 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 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 температуре⁷⁴.

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 α -нафтола и β -нафтиламина, как показано в работах^{76, 77}, происходит взаимодействие компонентов с образующимся формальдегидом, и в результате образуется новое соединение — 1,1'(2-оксинафтил)(2-аминонафтил)метан. Экспериментально показано, что это соединение более эффективное, чем любой компонент при суммарной концентрации.

ТАБЛИЦА 2

Механизм действия композиций ингибиторов в процессе окисления при
 $\text{In}_1\text{H} + \text{RO}_2 \rightarrow \text{ROOH} + \text{In}_1^{\cdot}$

Тип	Механизм действия	Возможный антиокислительный эффект	Ссылки на литературу
Ингибитор свободнорадикальных процессов	$\text{R}\dot{\text{O}}_2 + \text{In}_2\text{H} \rightarrow \text{In}_2^{\cdot} + \text{ROOH}$	Аддитивный эффект	
Разрушитель гидроперекисей	$\text{ROOH} + \text{R}'\text{XR}'' \rightarrow \text{ROH} + \text{R}'\text{X(O)}\text{R}''$	Взаимное усиление эффективности ингибиторов (синергизм)	15, 33, 46, 52, 53, 54
Донор водорода	$\text{In}_1^{\cdot} + \text{In}_2\text{H} \rightarrow \text{In}_1\text{H} + \text{In}_2^{\cdot}$	Усиление эффективности (слабый синергизм)	63, 64
Акцепторы радикалов. Полимеры с сопряженными связями, многоядерные ароматические соединения	$\text{In}_1^{\cdot} + \text{A} \rightarrow \text{In}_1 - \text{A}$	Повышение эффективности	24, 74
Комплексоны	$\text{In}_1\text{H} + \text{In}_2\text{H} \rightarrow \text{In}_1\text{H} - \text{In}_2\text{H}$	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, изменяются, если наряду с приведенными реакциями компоненты участвуют и в других реакциях.

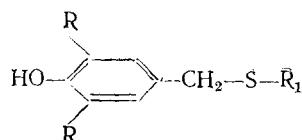
4. Полифункциональные стабилизаторы (ПФС)

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

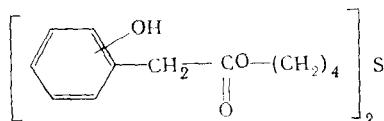
окисления. Применение ПФС имеет ряд преимуществ по сравнению с синергическими композициями, которые обычно состоят из двух компонентов, один из которых обрывает цепи, а второй разрушает гидроперекиси с образованием стабильных молекул. Кроме того, в эти смеси часто вводят фотостабилизаторы и дезактиваторы 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 OH-группы и атома серы), однако атомы серы в них мало активны, вследствие чего они в смеси с сульфидаами обнаруживают синергический эффект⁵⁴. Простейшим ПФС можно считать тиоэфиры строения

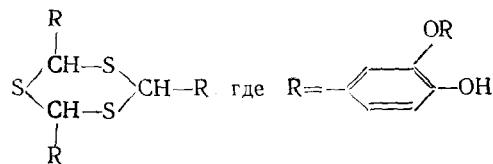


эффективность которых выше эффективности соответствующих фенолов, однако ниже, чем бис-фенолов^{78, 79}. Более высокий стабилизирующий эффект имеют тиоэфиры ароматических оксикарбоновых кислот, например:



а также смешанные эфиры двух карбоновых кислот, содержащих в молекуле атомы серы или фосфора⁸⁰.

Эффективными антиокислителями полиолефинов являются различные гетероциклические соединения, содержащие в кольце атомы серы, например, 2,4,6-трис-(оксифенил)-1,3,5-тритианы^{81, 82, 83}:



Эти соединения предохраняют полимер от окисления и уменьшают катализитическое 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 алcoxильную группу в орто-положении к гидроксилу. Добавки сульфида не повышают антиокислительную эффективность тритианов⁸³, 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 валентности⁸⁴. По-видимому, особенно эффективными фотостабилизаторами являются сложные хелатные соединения хиноксалина⁸⁵. Исследование механизма и 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

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

38. W. L. Hawkins, M. F. Worthington, *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**, 1009 (1960).
42. C. Walling, 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, *ЖХХ*, **34**, 1683 (1964).
48. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, А. Н. Пудовик, Н. С. Кулебякина, *ДАН*, **164**, 1050 (1965).
49. C. Walling, M. Samid 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. Холоплянина, 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. Холоплянина, Высокомол. соед., **3**, 1243 (1961).
53. М. С. Холоплянина, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Там же, **5**, 195 (1963).
54. N. P. Neugebauer, 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. Холоплянина, Высокомол. соед., **5**, 1152 (1963).
61. E. Müller, K. Ley, G. Schete, *Chem. Ber.*, **90**, 2660 (1957).
62. K. Ley, E. Müller, R. Maueg, K. Scheffeg, 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. Fenyo, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **15**, 748 (1950).
69. G. G. Кларр, H. D. Орглофф, *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. Wiceham-Jones, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 812.
73. W. A. Waters, C. Wiceham-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. Бутурина, 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.