

УДК 541.127

ТЕСТИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. П. Гладышев, В. Ф. Цералов

В статье излагается краткий обзор методов тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, рассматривается вариант схемы тестирования, обсуждаются экспериментальные результаты, полученные в соответствии со схемой тестирования.

Библиография — 69 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1830
II. Предварительная оценка с помощью модельных реакций	1830
III. Ускоренные испытания стабилизаторов	1834
IV. Схема тестирования	1835
V. Экспериментальные данные, полученные в соответствии со схемой тестирования	1837
VI. Количественные результаты по стабилизаторам-антиоксидантам, полученные с помощью низкомолекулярных модельных реакций	1838
VII. Количественная оценка ингибиторов в различных композициях	1849

I. ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев деструкция полимерных материалов протекает по цепному свободно-радикальному механизму, что позволяет существенно снижать скорость процесса путем введения в полимер незначительного количества специальных веществ — стабилизаторов. Действие стабилизатора часто сводится либо к дезактивации активных радикалов цепного процесса, либо к разрушению промежуточных продуктов, являющихся источником активных радикалов. В связи с постоянным ростом производства различных полимерных материалов и веществ для их стабилизации остро встает проблема тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов.

В последние годы в Институте химической физики АН СССР коллективом авторов во главе с академиком Н. М. Эмануэлем¹⁻³ разработан на основе современных достижений в области исследования кинетики и механизма цепных процессов комплекс методов для быстрой и надежной количественной оценки различных химических соединений как потенциальных стабилизаторов полимеров, деструкция которых протекает по цепному свободно-радикальному механизму. В этот комплекс входят методы предварительной оценки эффективности химических соединений на модельных реакциях («скрининг») и методы ускоренных испытаний соединений в полимерах и полимерных материалах.

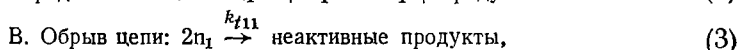
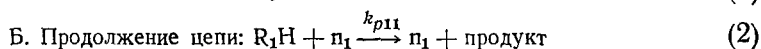
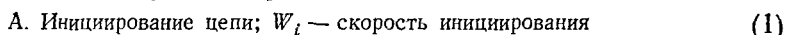
II. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Тестирование химических соединений начинают с количественной оценки их химической активности на модельных реакциях. В качестве модельных реакций окислительной деструкции используют цепные реак-

ции окисления низкомолекулярных соединений, механизм которых в настоящее время достаточно хорошо изучен⁴⁻⁸. Теоретическим обоснованием применимости этих реакций в качестве модельных является общность механизмов окисления низкомолекулярных и высокомолекулярных органических веществ⁹⁻¹¹. В частности, активными центрами этих цепных процессов являются перекисные радикалы. При термической деструкции полимеров часто активными центрами являются алкильные радикалы. Поэтому в качестве модельных реакций термической деструкции используют цепные реакции полимеризации, механизм которых также хорошо изучен¹²⁻¹⁹.

Эффективность химического соединения как потенциального стабилизатора определяется его способностью замедлять инициированные цепные реакции окисления^{20, 21} и полимеризации²¹⁻²³. В качестве критериев количественной оценки эффективности можно использовать различные кинетические параметры, характеризующие замедление процесса. Например, отношение скоростей реакций в отсутствие и в присутствии тестируемого соединения, уменьшение глубины процесса (выхода полимера) и др.

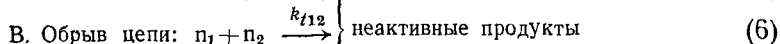
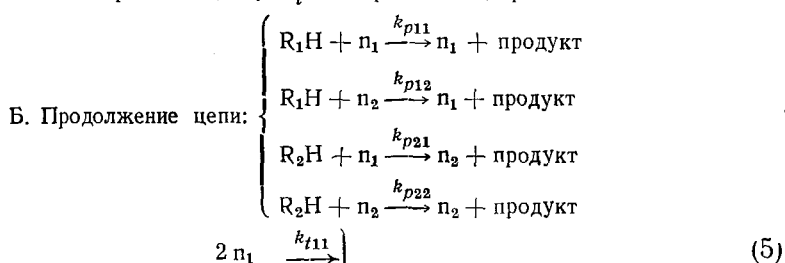
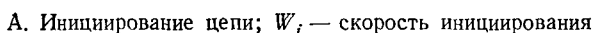
Инициированные реакции окисления и радикальной полимеризации можно представить следующей простейшей схемой:



где RH — углеводород или мономер, n — активный центр, k_{p11} и k_{t11} — константы скорости продолжения и обрыва цепи соответственно. Скорость процесса для достаточно длинных цепей описывается уравнением

$$W = W_i^{1/2} \frac{k_{p11}}{k_{t11}^{1/2}} \rightarrow [R_1H]. \quad (4)$$

В присутствии вещества R_2H (которое может являться стабилизатором) более общая схема цепного процесса может быть представлена в следующем виде:



Скорости цепного превращения каждого вещества и суммарная скорость процесса описываются известными выражениями для скоростей совместного окисления и сополимеризации. Эти скорости зависят от концентраций веществ R_1H и R_2H и констант скорости реакций продолжения и обрыва цепи. При малых концентрациях R_2H (концентрации ста-

билизаторов обычно составляют 0,1—2%) замедление цепного процесса имеет место, если выполняется неравенство²⁴:

$$\frac{k_{t12}}{k_{t11}} \cdot \frac{k_{p21}}{k_{p12}} - 2 \frac{k_{p21}}{k_{p11}} > 1$$

Видно, что замедление, с одной стороны, зависит от выбора модельной реакции (константы скорости k_{p11} , k_{t11}), с другой стороны — от трех элементарных реакций, в которые вступают R_2H и образующийся из него радикал. Наибольшее замедление цепного процесса дают те вещества, которые с большой скоростью реагируют с активными центрами (высокое значение константы скорости k_{p21}), и те, из которых образуются малоактивные радикалы (константа скорости k_{p12} имеет низкое значение).

Если добавляемое вещество является ингибитором, т. е. если образующиеся из него радикалы являются неактивными, то $k_{p12}=0$ и эффект замедления цепного процесса становится неограниченно большим. Выражение для скорости расходования вещества R_1H в ингибированном цепном процессе (при $k_{p12}=0$, $k_{p22}=0$) можно получить только при определенных предположениях о реакциях обрыва цепи²⁵. Простейшее выражение получается, если пренебречь реакцией (5) квадратичного обрыва активных центров p_1 (все активные центры вступают в реакцию с ингибитором):

$$W_{\text{инг}} = W_i \frac{k_{p11}}{k_{p21}} \cdot \frac{(R_1H)}{(R_2H)}, \quad (8)$$

где f — коэффициент ингибирования, меняющийся от 1 до 2 в зависимости от соотношения скоростей реакций (6) и (7)*.

Из (4) и (8) находим:

$$\frac{W}{W_{\text{инг}}} = \frac{fk_{p21} \cdot (R_2H)}{k_{t11}^{1/2} \cdot W_i^{1/2}} \quad (9)$$

Таким образом, для ингибиторов эффект торможения цепного процесса определяется константой скорости (k_{p21}) взаимодействия ингибитора с активным центром. Соотношение (9) может быть использовано во многих случаях при оценке химической активности тестируемых соединений (стабилизаторами, как правило, служат различные производные аминов, фенолов²⁶ и другие соединения, являющиеся ингибиторами цепных процессов).

В реакциях окисления константу скорости k_{p21} обычно обозначают k_7 , а в реакциях полимеризации — k_z . Константа k_7 слабо зависит от природы окисляемого вещества (радикала R^*)^{25(a), 27, 28(a)}. В таком случае естественно ожидать, что существует корреляция между величиной константы скорости k_7 и стабилизирующей активностью тестируемого соединения. Действительно, такая корреляция была установлено для ряда фенолов: чем легче перекисный радикал тетралина отрывает атом H от фенола (чем выше значение k_7), тем выше эффективность фенола как антиоксиданта для каучука²⁰.

Поскольку реакционная способность ингибиторов по отношению к свободным радикалам определяется легкостью отрыва подвижного атома водорода, то ингибиторы, активные по отношению к алкильным радикалам, могут оказаться активными и по отношению к перекисным ра-

* Коэффициент f может меняться в более широких пределах, например в случае ингибиторов, содержащих несколько функциональных групп.

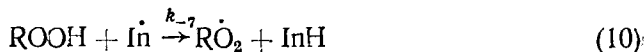
дикалам. Результаты, полученные в работах^{22, 23}, подтверждают этот вывод.

Одной из важнейших характеристик стабилизаторов окислительной деструкции является их способность разрушать гидроперекиси по молекулярному механизму. При окислении органических веществ в качестве первичного продукта реакции обычно образуются гидроперекиси, которые медленно распадаются на радикалы, способные зарожать цепи окисления; в результате процесс окисления протекает автоускоренно. Разрушая гидроперекись, стабилизатор предотвращает автоускорение процесса. Эффективность стабилизатора удобно оценивать на модельной реакции с низкомолекулярной гидроперекисью (кумила, тетралила и др.). В работе²² показано, что имеется корреляция между временем полураспада гидроперекиси кумила и индукционным периодом окисления каучуков в присутствии различных антиоксидантов. Кроме времени полураспада, важным параметром является также выход радикалов на одну распадающуюся молекулу гидроперекиси. Увеличение скорости распада должно сопровождаться уменьшением выхода радикалов; в противном случае тестируемое соединение будет катализатором цепного процесса деструкции. Эффективность химического соединения, разрушающего гидроперекись, количественно можно оценить двумя параметрами — отношением скоростей реакций и отношением выхода радикалов в отсутствие и в присутствии этого соединения:

$$\frac{W}{W_x} < 1; \quad \frac{e}{|e_x|} = \frac{W_i/W}{W_{ix}/W_x} > 1$$

Здесь W и W_x , W_i и W_{ix} , e и e_x — скорости распада, скорости образования радикалов в отсутствие и в присутствии тестируемого соединения соответственно. Скорость распада можно определить, измеряя уменьшение концентрации гидроперекиси во времени с помощью иодометрического титрования. Для определения скорости образования радикалов можно воспользоваться методом ингибиторов²⁴ (по периоду индукции) или хемилюминесцентным методом²⁵.

Следует отметить, что способность стабилизатора обрывать цепи и разрушать гидроперекиси по молекулярному механизму не во всех случаях полностью определяет его эффективность. К снижению эффективности стабилизатора приводит также реакция взаимодействия радикала ингибитора с молекулой гидроперекиси



В работе³⁰ показано, что роль этой реакции будет существенной, если

$$k_{-7} \cong \frac{2k_7k_8[\text{InH}]}{k_8[\text{ROOH}]}, \quad (11)$$

где $k_8 = k_{i12}$, $k_8 = k_{i11}$.

При окислении тетралина (65° С) константа скорости k_{-7} для некоторых ароматических фенолов достигает величины 10^4 л/моль·сек³¹. Можно показать, что при таких значениях k_{-7} уравнение (11) выполняется. Роль реакции (10) можно оценить, если модельную реакцию окисления проводить в присутствии некоторого количества гидроперекиси.

Относительная простота методик и возможность получения данных о константах скорости реакций позволяют использовать модельные реакции для быстрой количественной оценки соединений различных классов как потенциальных стабилизаторов^{20-23, 32}. В ряде случаев модель-

ные реакции дали возможность установить механизм действия антиоксидантов^{28, 33, 34} и выяснить природу синергизма^{33, 35, 36}.

Наряду с отмеченными преимуществами модельные реакции низкомолекулярных соединений обладают существенным недостатком — они не отражают специфики процессов, протекающих в высокомолекулярных соединениях. К сожалению, в настоящее время недостаточно изучен механизм деструкции полимеров, для того чтобы можно было использовать эти процессы в качестве модельных. Наиболее изученными в этом отношении являются реакции иницированного окисления низкомолекулярного полиэтилена в расплаве³⁷ и изотактического полипропилена в твердой фазе³⁸. С помощью кинетических данных, полученных в этих работах, можно оценить эффективность соединений как стабилизаторов. В качестве высокомолекулярной модельной реакции с активным центром — радикалом \dot{R} для оценки эффективности термостабилизаторов можно использовать реакцию радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения^{18, 39}.

III. УСКОРЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ

Несмотря на то что существует много общего между модельными реакциями и реакциями в полимерах, стабилизаторы, отобранные в модельных реакциях, нуждаются в дополнительной проверке их эффективности в самих полимерах или полимерных материалах. Это связано с тем, что эффективность стабилизаторов в полимерах в значительной степени определяется рядом дополнительных физико-химических факторов. Важнейшими из них являются: 1) химическая стойкость самого стабилизатора (против теплового воздействия, по отношению к кислороду или добавкам некоторых веществ и др.); 2) совместимость стабилизатора с полимером; 3) влияние твердой фазы на реакционную способность стабилизатора.

Лучшим способом окончательной оценки эффективности стабилизатора, естественно, является испытание его в полимере в условиях эксплуатации. Однако во многих случаях такие испытания длятся весьма долго (месяцы и даже годы). Сокращения времени испытания можно достигнуть либо путем повышения температуры испытания (в случае термической и окислительной деструкции), либо путем повышения давления кислорода (в случае окислительной деструкции)²⁰.

Поскольку полимеры и полимерные материалы являются сложными системами, эффективность стабилизаторов в ускоренных испытаниях определяется с помощью общих механических и физико-химических параметров, характеризующих процесс деструкции. К механическим параметрам относятся эластичность, прочность и др. Из физико-химических параметров можно отметить вязкость и растворимость полимера; количество поглощенного кислорода и период индукции; потерю или увеличение веса полимера; тепловой эффект; изменение давления, вызываемое выделением низкомолекулярных продуктов деструкции. Ясно, что должна существовать определенная взаимосвязь в изменении этих параметров в процессе деструкции. Так, например, при термоокислительной деструкции полипропилена наблюдается однотипность кинетических кривых вязкости, разрывного усилия, удлинения и поглощения кислорода⁴⁰, причем наиболее быстрое изменение этих параметров происходит в одно и то же время.

Таким образом, тестирование химических соединений как стабилизаторов полимеров осуществляют с помощью двух комплексов методов — методов предварительной оценки эффективности химических соедине-

ний в модельных реакциях и методов ускоренных испытаний этих веществ в полимерах. Оба комплекса методов должны быть достаточно быстрыми и давать взаимосогласующиеся сведения, необходимые для оценки эффективности стабилизаторов и выяснения механизма их стабилизирующего действия.

IV. СХЕМА ТЕСТИРОВАНИЯ

В качестве модельных реакций целесообразно использовать хорошо изученные реакции полимеризации стирола и окисления кумола. Иницирование осуществляется с помощью азо-бис-изобутиронитрила (АИБН). Скорость иницирования рассчитывается по формуле

$$W_i = ek_p [\text{АИБН}],$$

где k_p (константа скорости распада инициатора) слабо зависит от природы растворителя и равна $1,58 \cdot 10^{15} e^{-30800/RT}$ ^{41, 42} *; e — выход радикалов (для ароматических углеводородов близок к величине 1,2 ⁴³). Для стирола и кумола он соответственно равен 1,1—1,2 ^{44, 45} и 1,1 ²⁹; с достаточной точностью можно принять для e значение 1,1 как для стирола, так и для кумола ^{**}.

Методика очистки стирола описана в работе ⁴⁶, кумола и АИБН — в ⁴². Синтез гидроперекиси кумила, свободной от ингибирующих примесей, можно относительно просто осуществить по методике, предложенной в ⁴⁷. Очищенные образцы стирола и кумола должны иметь скорости реакции, близкие к скоростям, удовлетворяющим уравнению (4). Константы скорости реакции продолжения и обрыва цепи имеют следующие значения:

для стирола ^{***}

$$k_{p11} = k_p = 10^{5,7} e^{-6000/RT} \text{ л/моль} \cdot \text{сек};$$

$$k_i = k_0 = 10^{7,9} e^{-2000/RT} \text{ л/моль} \cdot \text{сек};$$

для кумола ^{**** 48}

$$k_{p11} = k_p = 10^{6,67 \pm 0,34} e^{-(9800 \pm 400)/RT} \text{ л/моль} \cdot \text{сек};$$

$$k_i = k_0 = 10^{9,2 \pm 0,3} e^{-(6000 \pm 300)/RT} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}.$$

Скорость полимеризации стирола удобно определять dilatометрически ¹⁸, а скорость окисления кумола — по поглощению кислорода ^{20, 49}. Распад гидроперекиси кумила в кумоле изучен в работах ^{47, 50}. По этим данным (при относительно малых концентрациях гидроперекиси ($[\text{ROOH}] < 10^{-1}$ моль/л) скорость распада и скорость распада на радикалы можно рассчитывать по формулам:

$$W = k_p \cdot [\text{RH}] [\text{ROOH}],$$

$$W_i = k_i [\text{RH}] [\text{ROOH}],$$

где $k_p = 1,1 \cdot 10^8 e^{-25400/RT}$, $k_i = 10^8 e^{-26200/RT}$ л/моль · сек.

* Приведенное значение константы скорости распада АИБН совпадает с усредненным значением константы в ароматических растворителях ²⁷.

** В ²⁹ показано, что выход радикалов для кумола изменяется от 1,0 до 1,25 при изменении температуры от 40 до 80°С (температурный диапазон, обычно используемый для инициатора АИБН), поэтому можно взять среднее значение выхода радикалов 1,1 для всех температур.

*** Рассчитаны по данным Бемфорда, Дьюара и Барнета, приведенным в работе ¹⁵.

**** Константы скорости для кумола, взятые из работы ⁴⁸, совпадают в пределах указанной точности с константами, полученными другими авторами ²⁷.

Таким образом, из четырех величин скоростей реакций, необходимых для получения критериев, характеризующих способность тестируемого соединения разрушать гидроперекись, две (в отсутствие тестируемого соединения) можно рассчитать по литературным данным.

В качестве полимерных модельных реакций окислительной деструкции можно использовать реакции окисления полиэтилена в расплаве и изотактического полипропилена в твердой фазе. Иницирование осуществляется с помощью перекиси кумила (ПК). В расплавленном полиэтилене в интервале температур 110—145°С она распадается на радикалы с $k_i = 10^{13,5 \pm 1,0} e^{-(32000 \pm 2000)/RT} \text{сек}^{-1}$ ³⁷.

В твердом полипропилене константа скорости распада ПК на радикалы была определена при температуре 114°С ³¹. При этом оказалось, что ее величина совпадает с величиной аналогичной константы при 114°С в твердом полиэтилене ⁵². Можно допустить, что константы скорости распада на радикалы совпадают в интервале температур 114—128°С, для которого в полиэтилене найдено, что

$$k_i = 8,5 \cdot 10^{15} e^{-87500/RT} \text{сек}^{-1}.$$

Очистка полиэтилена и полипропилена описана в работах ^{37, 52}. Очищенные образцы имеют следующие соотношения между константами скорости продолжения и обрыва цепи:

для полиэтилена ³⁷

$$k_3/\sqrt{k_8} = 10^{2,7 \pm 0,5} e^{-(11000 \pm 1000)/RT} (\text{л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2};$$

для полипропилена ³⁸

$$k_3/\sqrt{k_8} [\text{RH}] = 2,7 \cdot 10^6 e^{-13500/RT} (\text{л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2}.$$

Скорость окисления полиэтилена и полипропилена определяется по поглощению кислорода ^{37, 38}.

Модельные цепные реакции полимеризации стирола, окисления кумола, окисления полиэтилена в расплаве и полипропилена в твердой фазе описываются одной общей схемой (реакции (1)—(3)). Поэтому для оценки эффективности тестируемых соединений как потенциальных стабилизаторов используются одни и те же критерии. Общим критерием оценки эффективности является отношение скоростей реакций в отсутствие и в присутствии тестируемого соединения W/W_x . Для ингибиторов это отношение связано с кинетическими параметрами модельных реакций уравнением (9). Минимальное значение параметра $f k_{p21}$, при котором тестируемое соединение является потенциальным стабилизатором, можно принять равным $10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$; это приблизительно на порядок меньше значений констант скорости ингибирования для слабых ингибиторов ^{14, 27}. Химические соединения-антиоксиданты, обладающие малой ингибирующей активностью, могут представлять интерес, если они наряду с обрывом цепей способны разрушать гидроперекиси ³³.

Для количественной оценки термостабилизаторов можно использовать высокомолекулярные реакции полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила (на глубоких степенях превращения) ³⁹. При глубоких степенях превращения время жизни радикалов R^\cdot составляет десятки минут. Это дает возможность относительно просто (с помощью фото- и термоиницирования) создавать некоторую концентрацию радикалов R^\cdot , а затем наблюдать кинетику их гибели на тестируемом соединении:

$$-\frac{d[R^\cdot]}{dt} = k_z [R^\cdot] [\text{InH}].$$

Интегрируя это выражение, получим

$$\ln \frac{W_0}{W} = k_z [\text{InH}] t, \quad (12)$$

где W_0 — скорость реакции в отсутствие тестируемого соединения; W — скорость реакции в момент времени t после прекращения инициирования. Из (12) видно, что константу скорости ингибирования k_z можно определить непосредственно по измеряемым скоростям реакций W и W_0 . Описание методик ускоренных испытаний полимеров можно найти в работах ^{3, 20, 21, 53-58}.

В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ В СООТВЕТСТВИИ СО СХемой ТЕСТИРОВАНИЯ

Экспериментальные данные, полученные на низкомолекулярных модельных реакциях и в ускоренных испытаниях на полимерах², позволяют сопоставить эффективность ряда стабилизаторов. В табл. 1 приведены данные по окислению расплава полиэтилена и по полимеризации стирола в присутствии четырех стабилизаторов. Видно, что ряд ингибирующей активности сохраняется, несмотря на то что стабилизаторы взаимодействуют с различными активными центрами в каждой модельной реакции.

ТАБЛИЦА 1

Ингибирующая активность стабилизаторов W/W_x в реакциях окисления расплава полиэтилена и полимеризации стирола¹

Стабилизатор	Иницированное окисление расплава полиэтилена, 135° С; $W_i = 4,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Инициатор — перекись дикумила	Полимеризация стирола в присутствии кислорода, 100° С; $W_i = 4,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Инициатор — бутилфенилтриазен	Полимеризация стирола, 100° С; $W_i = 4,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Инициатор — бутилфенилтриазен
Дифениламин	2	1,5	1,0
Фенил-β-нафтиламин (неозон-D)	10	4	1,2
2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол (нонол)	>100	>50	10
Бис-(3- <i>трет</i> -бутил-5-метил-2-оксифенил)-метан (2246)	>100	>50	10

* При полимеризации стирола в присутствии кислорода большинство радикалов R^{\cdot} превращается в радикалы RO_2^{\cdot} .

В табл. 2 приведены данные об ингибирующей активности трех стабилизаторов, полученные в модельной реакции и в ускоренных испытаниях каучуков. Видно, что более сильные ингибиторы цепной реакции обеспечивают более длительный период индукции окисления каучука. Видно также, что для более сильного стабилизатора — N,N'-дифенил-*p*-фенилендиамина — наблюдается большее смещение пика на кривой дифференциального термического анализа в сторону высоких температур. Таким образом, данные, полученные на модельной реакции, хорошо согласуются с результатами ускоренных испытаний этих стабилизаторов на полимерах.

В табл. 3 сопоставлены данные по скорости разложения гидроперекиси кумила для ряда стабилизаторов с их активностью как антиоксидантов для каучука (по периоду индукции). Обнаружено, что период

ТАБЛИЦА 2

Сопоставление данных об ингибирующей активности стабилизаторов, полученных на модельной реакции и в ускоренных испытаниях на полимерах

Стабилизатор	W/W_x Полимеризация стирола в присут- ствии кислорода, 100° С; $W_t=4,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Иници- атор—бутилфенил- триазен	Индукционный период окисления каучука СКС-30АРК, мин. 130° С	ΔT Смещение пика на кривой диффе- ренциального тер- мического анализа для каучука СКД
2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол)	>50	760	—
N,N'-дифенил- <i>p</i> -фенилендиамин (ДФФД)	50	390	83
Фенил- β -нафтиламин (неозон-Д)	4	200	9

ТАБЛИЦА 3

Сопоставление данных по скорости разложения гидроперекиси кумила для ряда стабилизаторов с их активностью как антиоксидантов для каучука

Стабилизатор	W_x/W Отношение ско- ростей распада гидроперекиси кумила в присут- ствии и в отсут- ствии стабилизато- ра, 130° С	τ , мин. Индукционный период окис- ления каучука СКИ-3, 130° С
N,N'-ди- β -нафтил- <i>p</i> -фенилендиамин (Эдж- райт-уайт)	1,0	900
N,N'-дифенил- <i>p</i> -фенилендиамин (ДФФД)	1,1	900
N-фенил-N'-изопропил- <i>p</i> -фенилендиамин (4010)	1,8	780
Бис-(3-трет-бутил-5-метил-2-оксифенил)- метан (2246)	3,0	360
Трис-(нонилфенил)-фосфит (полигард)	30	48

индукции окисления каучука уменьшается по мере увеличения скорости разложения гидроперекиси. По-видимому, стабилизирующее действие изученных соединений основано только на способности обрывать цепи в процессе окисления каучука. С точки зрения разложения гидроперекиси приведенные соединения являются катализаторами окисления каучуков. По этой причине бис-(3-трет-бутил-5-метил-2-оксифенил)-метан является более слабым стабилизатором (по периоду индукции), чем N,N'-дифенил-*p*-фенилендиамин, несмотря на то что он имеет больший критерий ингибирования в модельной реакции полимеризации стирола (см. табл. 1, 2).

Таким образом, экспериментальный материал, полученный в соответствии с рассмотренной схемой тестирования, показывает, что наблюдается хорошая корреляция между данными тестирования на модельных реакциях и данными ускоренных испытаний химических соединений на полимерах. Это дает возможность использовать модельные реакции для быстрого отбора потенциальных стабилизаторов из большого числа тестируемых соединений. Кроме того, как уже отмечалось, модельные реакции позволяют получать сведения о механизме стабилизирующего действия тестируемых соединений на уровне элементарных реакций.

На основании полученного материала можно также сделать вывод о том, что существует корреляция между данными ускоренных испыта-

ний стабилизаторов и данными по их стабилизирующему действию в полимерах в естественных условиях. Так, из результатов тестирования следует, что наиболее эффективными должны быть антиоксиданты, относящиеся к производным пара-фенилендиамина. Эти соединения действительно являются наиболее эффективными для большинства каучуков²².

VI. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО СТАБИЛИЗАТОРАМ-Антиоксидантам, полученные с помощью низкомолекулярных модельных реакций

В работе³ рассмотрены оптимальные условия проведения модельной реакции инициированного окисления кумола, которые позволяют с помощью соотношения (9) определять значения $f k_7 (f k_{p21})$, лежащие в пределах $(10^2 \div 10^5)$ л/моль·сек, при трех температурах — 40, 60 и 80°С. Если стабилизатор является ингибитором и расходуется только в реакции обрыва цепей, то время его действия (период индукции)

$$\tau = \frac{f (\ln H)}{W_i} \quad (13)$$

Соотношение (13) можно использовать для нахождения коэффициента f по измеряемой экспериментально величине периода индукции.

Для любого момента времени t можно записать:

$$\frac{f \{[\ln H]_0 - [\ln H]\}}{W_i} = t \quad (14)$$

Подставляя в (8) выражение для $[\ln H]$ из (14) и интегрируя, можно получить для неглубоких стадий превращения следующее соотношение⁵⁹:

$$\frac{[O_2]}{[RH]} = -\frac{k_3}{k_7} \ln \left(1 - \frac{t}{\tau} \right), \quad (15)$$

где k_3 (k_{p11}) — константа скорости продолжения цепи.

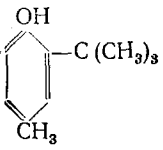
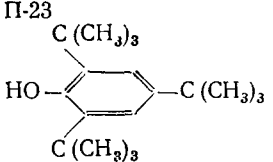
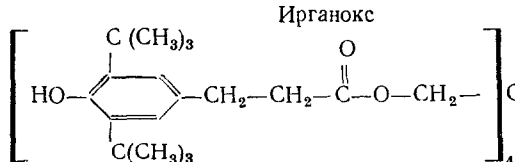
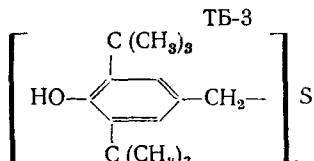
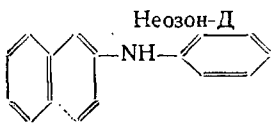
При исследовании ряда известных стабилизаторов с помощью модельной реакции окисления кумола было установлено, что кинетические кривые поглощения кислорода в присутствии стабилизаторов хорошо спрямляются в координатах уравнения (15). Это означает, что стабилизаторы ингибируют реакцию в соответствии с простейшей схемой, рассмотренной выше*. Следовательно, коэффициенты f и константы скорости ингибирования можно определять с помощью соотношения (13) и (15). В табл. 4 представлены величины k_7 и f для изученных стабилизаторов (константы скорости рассчитаны на одну ингибирующую группу). Там же для сравнения приведены величины k_7 для различных антиоксидантов, полученные в реакции с перекисными радикалами этилбензола⁶¹, стирола и тетралина²⁷. Видно, что коэффициент ингибирования f в расчете на одну независимую ингибирующую группу для всех стабилизаторов близок к 2. Это означает, что радикалы, образующиеся из антиоксидантов, взаимодействуют только с кумилперекисными радикалами и не реагируют друг с другом.

Сравнение величин констант скорости взаимодействия одного какого-либо ингибитора (ионола, три-*трет*-бутилфенола, трех производных ионола с заместителями CN, Cl и OCH₃ в пара-положении, фенил-β-наф-

* Этот результат не является очевидным, так как в общем случае ингибированное окисление протекает по сложному механизму. Подробно общая схема ингибированного окисления и имеющийся в литературе экспериментальный материал рассмотрены в обзоре⁶⁰.

ТАБЛИЦА 4

Величины констант скорости реакции перекисных радикалов с ингибиторами k_7 и коэффициентов ингибирования f

Ингибитор	Перекисный радикал	Температура, °C	$\lg(k_7)_{80^\circ}$, л/моль·сек	Предэкспонент $\lg A$	E , ккал/моль	f (в расчете на одну независимую ингибирующую группу)
Ионол 	кумола	40—80	$4,34 \pm 0,03$	$7,27 \pm 0,32$	$4,46 \pm 0,49$	$2,1 \pm 0,1$
П-23 	»	»	$4,33 \pm 0,02$	$7,25 \pm 0,18$	$4,46 \pm 0,28$	$2,1 \pm 0,2$
Ирганокс 	»	»	$4,17 \pm 0,03$	$7,23 \pm 0,32$	$4,68 \pm 0,49$	$2,1 \pm 0,2$
ТБ-3 	»	»	$4,26 \pm 0,03$	$7,30 \pm 0,31$	$4,63 \pm 0,47$	$2,4 \pm 0,1$
Неозон-Д 	»	»	$4,83 \pm 0,03$	$7,03 \pm 0,39$	$3,34 \pm 0,60$	$2,0 \pm 0,2$

»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
5,60±0,05	7,09±0,66	2,28±1,0	2,0±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1
5,34±0,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,44±0,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,83±0,05	7,32±0,64	2,77±0,98	2,0±0,04	2,0±0,04	2,0±0,04	2,0±0,04	2,0±0,04	2,0±0,04	2,0±0,04
5,27±0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,29±0,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,31±0,02	7,52±0,22	4,90±0,33	—	—	—	—	—	—	—
40—70	этилбензола*	40—70	40—70	40—70	40—70	40—70	40—70	40—70	40—70

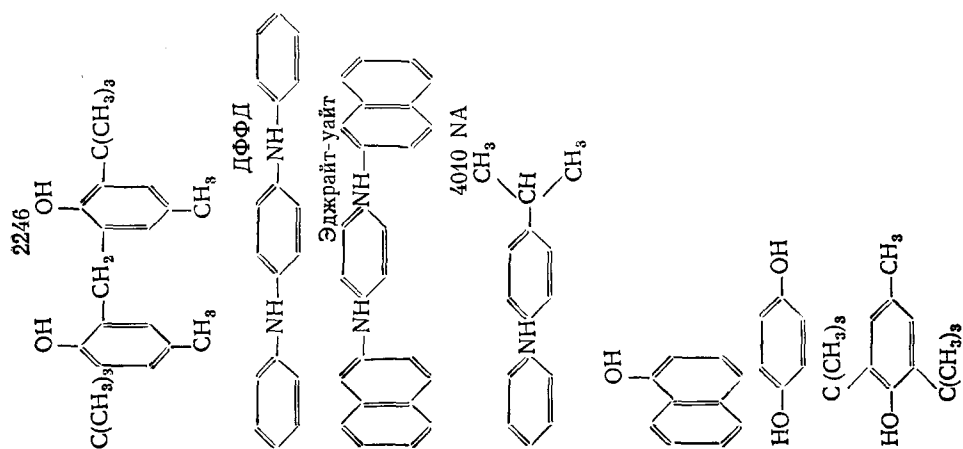
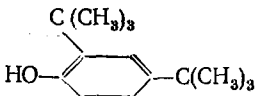
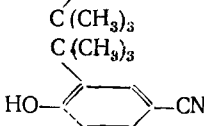
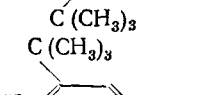
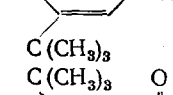
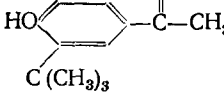
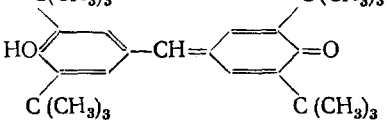
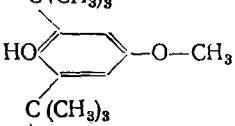


ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

Ингибитор	Перекисный радикал	Температура, °C	$\lg (k_1)_{80^\circ}$, л/моль·сек	Предэкспонент $\lg A$	E , ккал/моль	f (в расчете на одну независимую ингибирующую группу)
	этилбензола*	40—70	$4,19 \pm 0,02$	$6,90 \pm 0,12$	$4,12 \pm 0,18$	—
	»	»	$3,19 \pm 0,03$	$6,89 \pm 0,12$	$5,64 \pm 0,18$	—
	»	»	$3,92 \pm 0,02$	$7,20 \pm 0,12$	$5,00 \pm 0,18$	—
	»	»	$3,34 \pm 0,02$	$7,22 \pm 0,13$	$5,92 \pm 0,20$	—
	»	»	$4,45 \pm 0,02$	$7,0 \pm 0,18$	$3,90 \pm 0,28$	—
	»	»	$5,19 \pm 0,02$	$7,53 \pm 0,17$	$3,57 \pm 0,26$	—
						

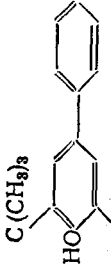
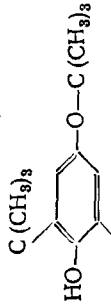
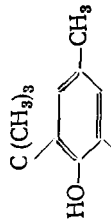
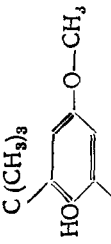
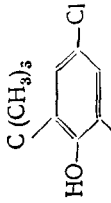
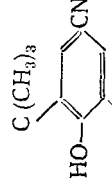
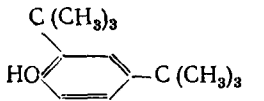
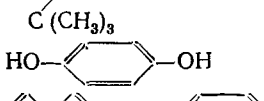
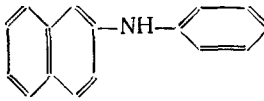
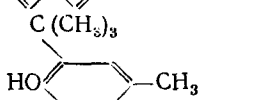
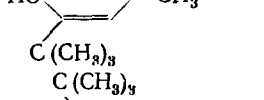
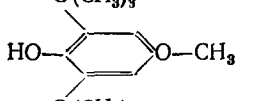
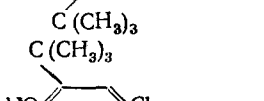
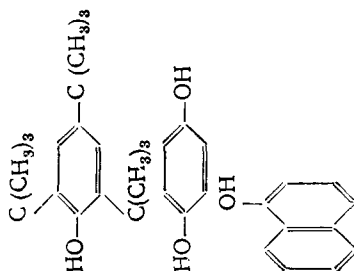
	»	»	4,27±0,03	7,48±0,33	4,90±0,50	—
	»	»	4,69±0,03	7,54±0,26	4,37±0,39	—
	стирола	13—50	4,25	—	—	—
То же	»	»	(4,25) _{65°C}	—	—	—
	»	»	(4,89) _{65°C}	—	—	—
	»	»	(3,83) _{65°C}	—	—	—
	»	»	(3,23) _{65°C}	—	—	—

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Ингибитор	Перекисный радикал	Температура, °C	$\lg(k_1)_{80^\circ},$ л/моль·сек	Предэкспонент $\lg A$	E , ккал·моль	f (в расчете на одну независимую ингибирующую группу)
	стирола	13—50	(4,21) _{65°C}	—	—	—
	»	»	(5,31) _{65°C}	—	—	—
	»	»	(4,70) _{65°C}	—	—	—
	тетралина	50	4,43	—	—	—
	»	65	4,95	—	—	—
	»	65	3,92	—	—	—
	»	65	3,20	—	—	—

<hr/>			
<hr/>			
<hr/>			
4,45		4,88	4,86
<hr/>			
»		50	50
<hr/>			
»		»	»
<hr/>			



* Опыты проводили в хлорбензоле при соотношении этилбензол : хлорбензол = 1 : 1 по объему.

тиламина, α -нафтола и гидрохинона) с различными перекисными радикалами показывает, что k_7 , как это уже отмечалось выше, практически не зависит от структуры перекисного радикала. Максимальное различие не превышает коэффициента 2, что в значительной степени может быть связано с ошибкой эксперимента, так как сравниваемые величины k_7 получены различными методами. С точки зрения тестирования независимость константы скорости k_7 от структуры перекисного радикала представляет большой интерес, так как это дает возможность выбирать модельные реакции, наиболее изученные и наиболее простые в методическом отношении.

Из сопоставления констант скорости k_7 для p -замещенных ионола видно, что реакционная способность ингибиторов слабо зависит от структуры заместителя, если заместитель имеет алкильную группу, непосредственно связанную с бензольным кольцом. Максимальное отклонение от среднего значения константы скорости (10^4 , ³⁰ при 60°C) не превышает 30—70%. В случае перекисных радикалов кумола и этилбензола, для которых константы скорости определены наиболее точно, максимальное отклонение не превышает 25% от среднего значения (10^4 , ²⁷). Анализ литературных данных ²⁷ показывает, что константы скорости k_7 , полученные для разных перекисных радикалов и производных фенола с аналогичными заместителями в пара-положении (независимо от других алкильных заместителей) также имеют близкие величины. Из 60 значений k_7 , приведенных в работе ²⁷, только семь имеют отклонения от среднего значения, превышающие коэффициент 2,5. При этом среднее значение константы скорости (10^4 , ³⁵ при 60°C) практически совпадает со средним значением для производных ионола.

Значительное изменение константы скорости k_7 наблюдается

только в случае сильных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей⁶¹. Так, для *p*-заместителей OCH₃ и CN константы σ соответственно равны $-0,776$ и $+0,628$, для CH₃ $\sigma = -0,170$. Согласно табл. 4, перекисный радикал этилбензола реагирует с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-оксиметилфенолом на порядок быстрее, а с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-цианфенолом на порядок медленнее, чем с ионолом. В известном обзоре Джаффе⁶² приведены величины σ -констант большого числа алкильных *p*-заместителей и различных *p*-заместителей с алкильной группой, непосредственно связанной с бензольным кольцом. Максимальная разница в σ -константах этих заместителей не превышает величины 0,5, что соответствует различию константы скорости k_7 приблизительно в 6 раз, или различию с коэффициентом 2,5 от среднего значения.

Таким образом, для производных фенола, имеющих *p*-заместители со слабыми донорно-акцепторными свойствами, различие в величинах σ -констант в целом соответствует изменению констант скорости k_7 . Обращает на себя внимание тот факт, что предэкспоненциальные множители констант скорости ингибирования, независимо от структуры перекисного радикала и природы антиоксиданта, практически совпадают в пределах точности эксперимента. Так, среднее значение предэкспонента в реакциях с кумилперекисными радикалами равно $10^{7,21 \pm 0,11}$, с перекисными радикалами этилбензола — $10^{7,25 \pm 0,27}$. Для обеих серий можно записать общее выражение для константы скорости ингибирования

$$k_7 = 10^{7,23 \pm 0,19} e^{-E/RT}, \quad (16)$$

где 0,19 — среднеквадратичное отклонение. Соотношение (16) дает возможность определять энергию активации реакции, если известно значение константы скорости при одной температуре, причем ошибка $\pm 100\%$ в значении константы скорости дает ошибку в величине энергии активации всего $\pm 0,5$ ккал/моль. Из литературы²⁷ известны 12 констант скорости ингибирования для реакций фенолов с различными перекисными радикалами. Среднее значение предэкспонента этих констант равно $10^{7,20}$, что совпадает в пределах точности эксперимента с найденным выше (16). Последний факт является веским аргументом в пользу того, что в рассматриваемых реакциях наблюдаемый компенсационный эффект между предэкспоненциальным множителем константы скорости и энергией активации²⁷, достигающий 2 ккал/моль (более 1 порядка в предэкспоненте), связан с ошибкой эксперимента.

В настоящее время в литературе практически нет достаточно точных данных по константам скорости для других реакций радикального замещения в жидкой фазе. Можно привести только две константы скорости реакции продолжения цепи жидкофазного окисления кумола и этилбензола. Первая получена в работе⁴⁸ и равна $10^{6,67 \pm 0,26} \cdot e^{-(9800 \pm 400)/RT}$. Вторую можно получить из работы⁶³ по уточненному значению константы скорости рекомбинации перекисных радикалов этилбензола⁶¹: $10^{6,64 \pm 0,24} \cdot e^{-(9550 \pm 360)/RT}$. Обе константы имеют одинаковое значение предэкспонента, отличающееся от предэкспонента в выражении (16) на величину, которая незначительно выходит за пределы ошибки эксперимента.

Значительно больше точных данных по константам скорости имеется для реакции радикального замещения в газовой фазе⁶⁴. В табл. 5 приведены наиболее точные значения констант для реакций с участием относительно больших радикалов и молекул.

Видно, что предэкспоненты констант скорости совпадают в пределах точности эксперимента. Общее выражение для константы скорости можно записать в виде

$$k = 10^{8,80 \pm 0,07} e^{-E/RT} \quad (17)$$

Если для частоты соударений в газе принять значение $2 \cdot 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{65}$, то для величины стерического множителя получим значение $3 \cdot 10^{-3}$.

Если представить константу скорости реакции в логарифмической форме

$$E = \theta \lg A - \theta \lg K, \quad (18)$$

где $\theta = \frac{4,575}{1000} \cdot T \text{ ккал/моль}$, и сопоставить полученное выражение с известным соотношением Поляни — Семенова

$$E = B \pm \alpha Q,$$

то при постоянном предэкспоненте для ряда реакций можно получить общее выражение для константы скорости

$$K = A e^{-\frac{B}{RT}} e^{\pm \frac{\alpha Q}{RT}}, \quad (19)$$

где $A e^{-\frac{B}{RT}}$ — константа скорости реакции обмена ($Q=0$).

Соотношение, связывающее константу скорости с теплотой реакции, может выполняться для реакций, у которых предэкспонент и коэффициент α постоянны.

ТАБЛИЦА 5
Константы скорости некоторых газофазных реакций
радикального замещения с участием относительно больших
радикалов и молекул

Реакция	Предэкспонент $\lg A, \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$	$E, \text{ ккал/моль}$
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$8,83 \pm 0,15$	$2,45 \pm 0,17$
$\text{C}_2\text{HCl}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{HCl}_5 + \text{Cl}$	$8,71 \pm 0,03$	$5,15 \pm 0,03$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 + \text{Cl}$	$8,78 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,04$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}$	$8,86 \pm 0,16$	$7,50 \pm 0,30$

Для ряда реакций с участием одного радикала, если пренебречь величинами энергии резонанса радикалов, участвующих в реакциях, соотношение (19) можно записать в следующем виде:

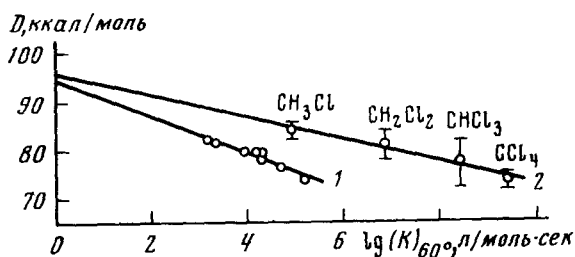
$$\pm (D_0 - D) + \frac{\theta}{\alpha} \lg K - \frac{\theta}{\alpha} \lg K_0 = 0, \quad (20)$$

где D — энергия связи отрываемого атома в ряду реакций, D_0 — энергия связи отрываемого атома для реакции обмена ($Q=0$) в этом ряду, K_0 — константа скорости реакции обмена. Из соотношения (20) следует, что между логарифмом константы скорости и энергией связи должна существовать линейная зависимость. Имеющиеся в литературе данные показывают, что такая зависимость действительно существует. На рисунке (прямая 1) представлены данные работы ⁶¹, в которой наряду с константами скорости реакций перекисного радикала этилбензола с пространственно-затрудненными фенолами (табл. 4) были определены энергии О—Н-связи в фенолах. На этом же рисунке (прямая 2) представлены данные по реакциям атома натрия с хлорпроизводными метана (с отрывом атома хлора и образованием NaCl). Константы скорости реакций этого ряда и энергии —С—Cl связи взяты из справочников ⁶⁴ и ⁶⁶. Обе

серии состоят из экзотермических реакций, поэтому для них соотношение (20) имеет следующий вид:

$$D = D_0 - \frac{\theta}{\alpha} \lg K + \frac{\theta}{\alpha} \lg K_0 \quad (21)$$

Из рисунка видно, что экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (21). Из тангенсов углов наклона прямых определены коэффициенты α . Для реакций перекисного радикала с фенолами $\alpha=0,40$; для реакций Na с хлорпроизводными метана $\alpha=0,65$. Величина энергии связи, которую прямая 1 отсекает от оси D (94 ккал/моль), близка к оценочному значению энергии O—H-связи в гидроперекиси этилбензола, равному 90 ккал/моль⁸. Величина энергии связи, которую отсекает пря-



Линейная зависимость между логарифмом константы скорости и энергией связи отрываемого атома в ряду однотипных реакций радикального замещения. 1 — жидкофазные реакции перекисного радикала этилбензола с *p*-замещенными 2,6-ди-трет-бутилфенолами. 2 — газофазные реакции атома натрия с хлорпроизводными метана. 60° С

мая 2 (96 ккал/моль), практически совпадает с энергией связи Na—Cl, равной 97,6 ккал/моль⁶⁶. Эти факты говорят о том, что константы скорости реакций обмена $RO_2^{\cdot} + ROOH \rightarrow ROOH + RO_2^{\cdot}$ и $Na + NaCl \rightarrow NaCl + Na$ при температуре 60° С, по-видимому, несущественно отличаются от 1.

Не все реакции радикального замещения с участием относительно больших частиц имеют постоянные предэкспоненты, приведенные выше. Так, например, в жидкой фазе константы скорости радикала дифенилпикрилгидразила с фенолами⁶⁷ имеют предэкспонент $10^{3,8-4,5}$, который на три порядка меньше предэкспонента в выражении для константы скорости (16). Низкий предэкспонент константы скорости наблюдается также в реакциях обмена пространственно-затрудненных феноксильного радикала и фенола ($10^{3,2}$)⁶⁷. Низкие предэкспоненты констант скорости этих реакций, по-видимому, нельзя объяснить ошибкой эксперимента.

VII. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ИНГИБИТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Методы предварительной оценки ингибиторов с помощью модельных реакций могут представлять общий интерес, так как получаемые кинетические характеристики тестируемых соединений можно использовать при исследовании цепных процессов, протекающих в углеводородах, пищевых продуктах, парфюмерных жидкостях, в живых организмах и растениях. При исследовании различных композиций, содержащих ингибирующие вещества, можно оценить концентрацию ингибитора, установить механизм его действия и определить константу скорости ингибирования. С помощью модельной реакции окисления кумола был проведен анализ ингибиторов, содержащихся в липидных экстрактах листьев и в нефти^{68, 69}. В растениях было найдено 2 ингибитора: один с константой скорости ингибирования $k_7 = 4,0 \cdot 10^3$ и второй с $k_7 = 1,2 \cdot 10^5$ л/моль·сек; второй появляется в растении в процессе подготовки к зиме. Концентрация ингибитора, точнее, величина $[InH]$, в сухом экстракте равна $(0,6 \div 3,0) \cdot 10^{-4}$ моль/кг.

При анализе западносибирской нефти обнаружено 4 ингибитора, которые имеют константы скорости ингибирования, равные $3,0 \cdot 10^5$; $7,6 \cdot 10^4$; $1,4 \cdot 10^4$ и $7,3 \cdot 10^3$ л/моль·сек и величины $f[\text{InH}] = 2,0 \cdot 10^{-2}$; $1,5 \cdot 10^{-2}$; $1,5 \cdot 10^{-2}$ и $\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг соответственно. Причем первые три ингибитора находятся в асфальтенах, а четвертый — в смолах нефти.

Таким образом, как в листьях растений, так и в нефти содержатся ингибиторы с относительно высокой концентрацией ($10^{-2} \div 10^{-1}$ моль/кг). Наиболее эффективные из них (с константой скорости ингибирования $\sim 10^5$ л/моль·сек) можно отнести к классу сильнейших ингибиторов — антиоксидантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, В. Ф. Цепалов, К. Б. Пиотровский, Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Препринт, М., 1972. Регистр. № 6815—73. Депонирование от 25 сентября 1973 г.
2. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. Ф. Цепалов, В. В. Харитонов, К. Б. Пиотровский, Международный симпозиум по методам оценки и практическому применению стабилизаторов и синергетических смесей, М., 1973.
3. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. Ф. Цепалов, В. В. Харитонов, К. Б. Пиотровский, Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Препринт, Изд-во ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1975.
4. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, М., 1934.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
6. J. L. Bolland, Quart. Rev., 3, 1 (1949).
7. L. Bateman, Quart. Rev., 8, 147 (1954).
8. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
9. Н. М. Эмануэль, Задачи фундаментальных исследований в области старения и стабилизации полимеров, 4-я полимерная школа, Рига, 1970.
10. Н. М. Эмануэль, Вестник АН СССР, 1969, № 7, 27, 41.
11. Н. М. Эмануэль, Ю. М. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
12. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 59, 241 (1937).
13. G. M. Burnett, Mechanism of Polymer Reactions, Interscience Publishers, Inc., N. Y.—L., 1954.
14. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, М., 1959.
15. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онъон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961.
16. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворах, ИЛ, М., 1960.
17. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1964.
18. Г. П. Гладышев, К. М. Гилов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», Алма-Ата, 1968.
19. Б. А. Долгопосок, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», М., 1972.
20. G. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier, 1965.
21. G. Scott, Pure Appl. Chem., 30, 267 (1972).
22. К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, Ю. А. Сухотина, Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, вып. 4, Тамбов, 1970, стр. 244.
23. С. Сагава, Япон гому кекайси, 42, 1065 (1969).
24. В. Ф. Цепалов, Ж. физ. химии, 35, 1443 (1961).
25. В. Я. Шляпнотх, О. Н. Карпунин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», М., 1966.
26. К. А. Золотарева, Ц. П. Маслова, В. М. Делюсто, Н. А. Глазунова, В. И. Тациготов, Л. П. Чалова, А. С. Баранова, И. А. Пузачева, Г. А. Барышникова, Вспомогательные вещества для полимерных материалов, Справочник, «Химия», М., 1966.
27. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», М., 1971.
28. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», Л.
29. В. Ф. Цепалов, Е. М. Коцюба, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1220.

30. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Кинетика и катализ, 13 (1973).
31. J. A. Howard, K. U. Ingold, Can. J. Chem., 43, 2724 (1965).
32. К. И. Иванов, Е. Д. Виланская, А. А. Лужецкий, Теплоэнергетика, 1960, № 11.
33. G. Scott, European Polymer Journal — Supplement, 1969, 189.
34. J. D. Holdsworth, G. Scott, D. Williams, J. Chem. Soc., 4692 (1964.)
35. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 182, 870 (1968).
36. М. Я. Мескина, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Нефтехимия, 11, 213 (1971).
37. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, 15, 866 (1974).
38. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., 14A, 2385 (1972).
39. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», М., 1974.
40. М. Б. Нейман, В сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1969, стр. 410.
41. Van Hock, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779 (1958).
42. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 12, 910 (1971).
43. J. N. Sen, C. E. Boozer, G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3244 (1955).
44. F. Schrijver, G. Smets, J. Polymer Sci., A1, 4, 2201 (1966).
45. J. Bevington, Trans. Faraday Soc., 51, 1392 (1955).
46. Мономеры, Сб. под ред. Г. С. Колесникова и М. А. Андреевой, ИЛ, М., 1951.
47. Н. И. Соломко, В. Ф. Цепалов, А. И. Юрженко, Кинетика и катализ, 9, 766 (1968).
48. И. С. Гапонова, Т. В. Федотова, В. Ф. Цепалов, В. Ф. Шувалов, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 12, 1137 (1971).
49. В. Ф. Цепалов, Заводск. лабор., 1964, 111.
50. Н. И. Соломко, В. Ф. Цепалов, А. И. Юрженко, Кинетика и катализ, 10, 527 (1969).
51. Ю. Б. Шилов, Р. М. Батталова, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., 16, 662 (1974).
52. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., 11A, 1812 (1969).
53. В. В. Коршаков, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969, стр. 18.
54. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», М., 1967, стр. 18.
55. К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, М. П. Ронина, ДАН, 201, 369 (1971).
56. К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, М. П. Ронина, Там же, 205, 649 (1972).
57. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, ГНТИ Хим. литературы, М., 1957.
58. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, ОНТИ Хим. теорет., Л., 1938, стр. 715.
59. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, В. В. Федорова, Кинетика и катализ, 16, 332 (1975).
60. Е. Т. Денисов, Усп. химии, 42, 362 (1973).
61. В. А. Беляков, Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, в печати.
62. Н. Н. Jaffe, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
63. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпнотх, Кинетика и катализ, 3, 870 (1962).
64. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозафазных реакций, «Наука», М., 1970.
65. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964.
66. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., «Наука», 1974.
67. M. Simoneu, F. Tüds, Advances in Physical Organic Chemistry, 9, 168 (1971).
68. Ю. А. Панюшкин, Н. Б. Варварина, З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, Г. П. Гладышев, Изв. АН СССР, сер. биол., в печати.
69. А. А. Сидоренко, Ю. Г. Кряжев, В. Ф. Цепалов, Г. П. Гладышев, Нефтехимия, 1975, в печати.