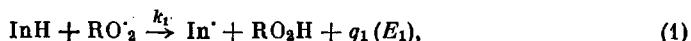


66.094.3

К ТЕОРИИ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

Г. И. Лихтенштейн, Я. Г. Урман

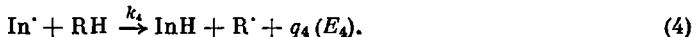
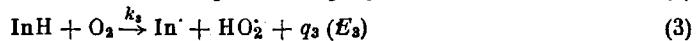
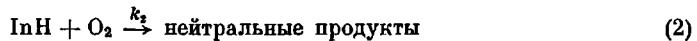
Согласно существующим представлениям [1—4] тормозящее действие антиоксидантов на реакции окисления обусловлено тем, что ингибитор (InH) либо обрывает кинетические цепи по схеме



либо разрушает перекисные соединения, устранивая тем самым возможность разветвления (q_1 и E_1 — соответственно тепловой эффект и энергия активации). Количественный учет реакции (1), произведенный в работах Семенова [1], Денисова и Эмануэля [2], а также в работе Неймана с сотрудниками [5], позволил объяснить ряд закономерностей цепных вырожденно-разветвленных реакций, протекающих в присутствии стабилизатора.

Однако рассмотрение опытных данных показывает, что вышеуказанных представлений недостаточно для описания всей сложности явлений, имеющих место при ингибионном окислении. К особенностям реакций такого типа, которым трудно найти объяснение в рамках схемы (1), можно отнести: а) нелинейный характер зависимости периода индукции от концентрации ингибитора [6—9], б) аномальное поведение ингибитора при высоких температурах [8, 9], в) отклонение на два-три порядка от постоянного значения величины скорости инициирования w_i , определенной из отношения $[InH]_0/t$ для разных ингибиторов при идентичных условиях реакции [7] и г) эффект взаимного усиления, наблюдающийся в некоторых случаях при совместном использовании двух или более стабилизаторов (синергический эффект).

Влияние побочных реакций на характер зависимости периода индукции от концентрации антиоксиданта. В настоящей работе рассмотрен вопрос о влиянии на кинетику процессов ингибионного окисления следующих возможных реакций:



Для оценки энергии активации элементарных актов (3) и (4) мы использовали правило Поляни—Семенова [1], применимость которого для реакций жидкофазного окисления достаточно убедительно показана в работе [10]. Легко показать, что если выразить тепловые эффекты через энергии диссоциации разрываемых и образующихся связей (D) и скомбинировать равенство (1) с (3) и (4), то получаются выражения:

$$q_3 = q_1 - D_{RO_2-H} + D_{O_2H} \text{ и } q_4 = D_{RO_2-H} - D_{R-H} - q_1. \quad (I)$$

Очевидно, что величины q_3 и q_4 , характеризующие в конечном счете скорости реакций (3) и (4), будут меняться в широком диапазоне в зависимости от природы ингибитора, углеводорода и условий реакции. В частном случае, когда в качестве ингибитора берется дифениламин ($E_1 = 4 \text{ ккал}$ [4], $q_1 = 28 \text{ ккал}$), а углеводород содержит третичную связь C — H, имеем $q_3 = -15 \text{ ккал}$ и $E_3 = 21 \text{ ккал}$; $q_4 = -24 \text{ ккал}$ и $E_4 = 28 \text{ ккал}$.

Способность некоторых ингибиторных радикалов вступать в реакции отрыва водорода отмечена в ряде работ [9, 11].

Кинетику реакции окисления в присутствии ингибитора с учетом реакций (2) — (4) можно описать следующей системой дифференциальных уравнений [5]:

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= w_i + \varphi n - k_1 xn + k_3 [O_2] x + k_4 [RH] [x_0 - x] \\ \frac{dx}{dt} &= -k_1 xn - k_2 [O_2] x - k_3 [O_2] x + k_4 [RH] [x_0 - x],\end{aligned}\quad (\text{II})$$

где x_0 — начальная концентрация ингибитора, $(x_0 - x)$ — концентрация ингибиторных радикалов, n — концентрация активных центров. Введение безразмерных переменных приводит уравнения II к виду:

$$\begin{aligned}\frac{dv}{d\theta} &= 1 + av - bv\kappa + c(\kappa_0 - \kappa) + d\kappa \\ \frac{d\kappa}{d\theta} &= -bv\kappa + c(\kappa_0 - \kappa) - d\kappa - e\kappa,\end{aligned}\quad (\text{III})$$

где

$$\begin{aligned}v &= \frac{n}{w_i \tau_0}, \quad \kappa = \frac{x}{w_i \tau_0}, \quad \theta = \frac{t}{\tau_0}, \quad a = \varphi \tau_0, \quad b = w_i k_1 \tau_0^2, \\ c &= k_4 [RH] \tau_0, \quad d = k_3 [O_2] \tau_0, \quad e = k_2 [O_2] \tau_0.\end{aligned}$$

Эта система уравнений не может быть проинтегрирована в общем виде ввиду ее нелинейности, поэтому нами был применен метод численного интегрирования по Адамсу [12]. Для всех случаев вычисление производили для $\varphi = 10^{-2}$ сек.⁻¹, $\tau_0 = 10^3$ сек., $w_i = 10^{14}$, $a = b = 10$. При оценке коэффициентов b , c , d , e принимали во внимание рассмотренную выше энергетику соответствующих реакций. В каждом отдельном случае строили кривые зависимости v и κ от θ . Анализ такого рода кривых позволил построить зависимости периода индукции τ от исходной концентрации ингибитора κ_0 .

На рис. 1 изображены теоретические кривые зависимости периода индукции τ от начальной концентрации ингибитора κ_0 . Кривая 1 ($c = d = e = 0$) отвечает схеме (1), кривая 3 ($e = 1$, $c = d = 0$) схеме (2), кривая 5 ($e = 0$, $c = d = 1$) схемам (3) и (4). Кривые 1, 2, 4 соответствуют $c = 0, 1, 10$ при $d = e = 0$. Опытные кривые для системы атактический полипропилен — дифениламин приведены на рис. 2.

Из всего высказанного можно сделать следующие выводы. По мере повышения температуры, увеличения давления кислорода, при переходе к более слабым ингибиторам и к углеводородам с относительно небольшой энергией связи C — H (разветвленные парафины, каучуки, диены, кислородсодержащие соединения) все в большей степени должны сказываться реакции (2) — (4) ($E_1 \ll E_2, E_3, E_4$) и, следовательно, в зависимости периода индукции от исходной концентрации ингибитора должен наблю-

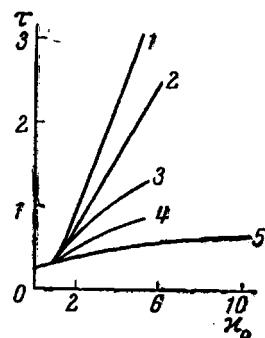


Рис. 1. Зависимость периода индукции τ от начальной концентрации ингибитора κ_0 :

1 — при $c = d = e = 0$, 2 — при $c = 1, d = e = 0$, 3 — при $e = 1, c = d = 0$, 4 — при $c = 10, d = e = 0$, 5 — при $c = d = 1, e = 0$

даться переход от кривых вида 1 к кривым вида 2—5 (рис. 2) (сокращение периода индукции, сглаживание критических явлений, насыщение). При этом должно иметь место отклонение расходования ингибитора от нулевого порядка по исходной концентрации. Кроме того, отношение $[InH]_0/\tau$ должно в значительной мере зависеть от природы и концентрации ингибитора и давления кислорода.

Как уже отмечалось, реакция ингибиторного радикала с углеводородом, протекающая с весьма незначительной скоростью ($k_4 \sim 10^{-26}$ мл/сек), существенно уменьшает период индукции. Очевидно, что введение в реагирующую систему какого-либо вещества X, способного реагировать с ингибиторным радикалом и тем самым прерывать дополнительное инициирование по реакции (4), должно способствовать резкому увеличению периода индукции. Таким веществом может быть как другой ингибитор, так и вещество, которое само по себе индифферентно к реакции окисления. В частности, к торможению реакции будет приводить рекомбинация или

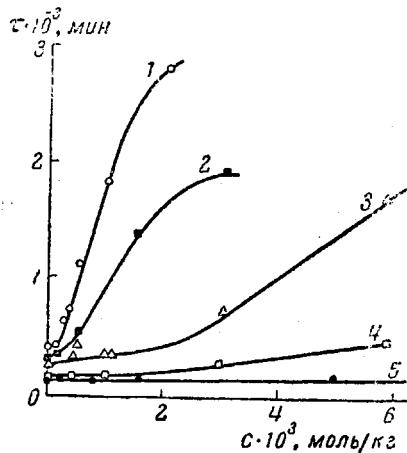


Рис. 2. Зависимость периода индукции при окислении полипропилена в присутствии ДФА для разных температур: 1 — 136° ; 2 — 143° ; 3 — 153° ; 4 — 166° ; 5 — 173°

диспропорционирование разных ингибиторных радикалов в более стабильные.

Имеющиеся в литературе данные, по-видимому, частично подтверждают высказываемую в настоящей работе точку зрения на природу синергического эффекта.

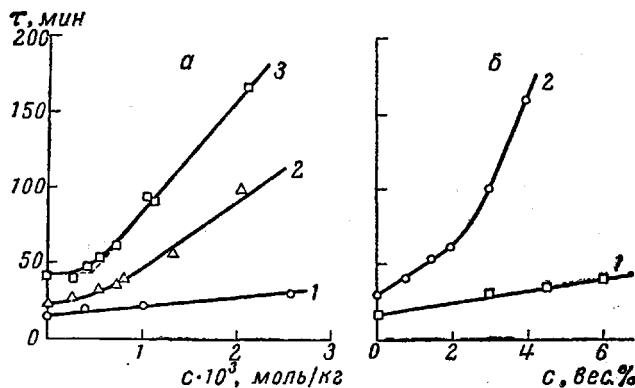


Рис. 3. Зависимость периода индукции при окислении полипропилена при 166° : а — от концентрации ДФА; б — от концентрации полипропилена.

а: концентрация ПФ: 1 — 0%, 2 — 3%, 3 — 6%; б: 1 — ДФА = 0, 2 — ДФА = 0,002 моль/кг

Во многих случаях в качестве одного из компонент синергической смеси выступают ингибиторы, которые обычно относят к группе относительно слабых [7, 13, 14, 15]. Отмеченная в работе [14] способность сажи резко увеличивать ингибирующее действие ряда антиоксидантов объясняется, вероятно, тем, что сажа избирательно поглощает ингибиторные радикалы или ион-радикалы. Захват полисопряженными систе-

мами радикалов, появляющихся в процессе деструкции поливинилхлорида, наблюдался в работе Берлина с сотрудниками [16].

Зависимость периода индукции от концентрации компонентов и синэргический эффект. Синэргическим эффектом обычно называют неаддитивное тормозящее действие добавок двух антиоксидантов на реакцию окисления. Синэргическое действие обнаруживается в ряде случаев при смешении соединений, принадлежащих как к одному, так и к разным классам [17—23].

Представлялось интересным провести кинетическую обработку приведенных в литературе схем, объясняющих синэргический эффект, и попытаться выяснить, какие закономерности следует ожидать при изучении ингибирующего действия смеси в зависимости от механизма действия ее компонентов. Непосредственно измеряемыми на опыте величинами являются критическая концентрация ингибитора и период индукции. Согласно представлениям Семенова [1] величина критической концентрации, ниже которой реакция окисления протекает с самоускорением, а выше — стационарно, определяется из равенства:

$$\frac{[InH]_{kp}}{[RH]} = \frac{k_5}{k_1}, \quad (IV)$$

где k_5 и k_1 — константы скорости реакций отрыва водорода перекисным радикалом от углеводорода и от ингибитора. Это выражение выведено при условии, что ингибитор участвует только в реакции обрыва цепи. При этом же условии для больших концентраций ингибитора справедливо соотношение

$$\tau = [InH]_0/w_i. \quad (IV')$$

Рассмотрим теперь, каким образом добавление второго компонента будет влиять на критическую концентрацию и зависимость τ от $[InH]_0$ при различных механизмах.

Механизм I [24]. В присутствии обычного ингибитора $[InH]$ и разрушителя перекисей X система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса окисления углеводорода, запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[RO_2]}{dt} &= w_i + k_6 [ROOH] - k_1 [RO_2] [InH] \\ \frac{d[ROOH]}{dt} &= k_5 [RO_2] [RH] - k_6 [ROOH] - k_7 [ROOH] [X] \\ \frac{d[InH]}{dt} &= -k_1 [RO_2] [InH]. \end{aligned} \quad (V)$$

Решение подобных систем (при условии постоянства концентрации ингибитора) и способы нахождения критических условий и характера зависимости τ от $[InH]_0$ при больших $[InH]_0$ достаточно хорошо описаны [1, 2] и поэтому мы сразу приведем конечные результаты расчетов (см. табл. 1).

Механизм II [21]. Предполагается, что ингибитор и второй компонент образуют комплекс, находящийся в равновесии с исходными веществами, константа скорости реакции которого с RO_2 -радикалами значительно больше констант скорости соответствующих реакций исходных соединений. Тогда система уравнений имеет вид:

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = w_i + k_6 [ROOH] - k_8 [RO_2] [InH \cdot X],$$

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_5 [\text{R}_2\text{O}] [\text{RH}] - k_6 [\text{ROOH}],$$

$$\frac{d[\text{InH}]}{dt} = -k_8 [\text{RO}_2] [\text{InH} \cdot \text{X}]. \quad (\text{VI})$$

Учитывая, что $[\text{InH} \cdot \text{X}] = K[\text{InH}][\text{X}]$, где K — константа равновесия, и решая эту систему, находим критические условия (табл. 1). При избытке $[\text{X}]$ период индукции не будет зависеть от концентрации X ,

Таблица 1.

Влияние добавок второго компонента на критическую концентрацию ингибитора и период индукции в зависимости от механизма действия X
(Ингибитор действует по схеме I)

Механизм действия второго компонента	Критические условия	Период индукции τ : ($[\text{X}]$ и $[\text{InH}]$ больше критических)
Обрыв цепей по схеме I	$\frac{[\text{InH}]_{\text{кр}}}{[\text{RH}]} = \frac{k_5}{k_1} - \frac{k'_1[\text{X}]}{k_1[\text{RH}]} \quad (\text{IX})^*$	$\tau = \frac{[\text{InH}]_0}{w_i} + \frac{[\text{X}]}{w_i} \quad (\text{XIII})$
Безрадикальное разрушение перекисей	$\frac{[\text{RH}]}{[\text{InH}]_{\text{кр}}} = \frac{k_1}{k_5} + \frac{k_1}{k_5} \frac{k_7[\text{X}]}{k_8} \quad (\text{X})$	$\tau = \frac{[\text{InH}]_0}{w_i} \times \times [1 - e^{-k_1[\text{X}]/k_8[\text{RH}]}] \quad (\text{XIV})$
Образование третьего более активного компонента	$\frac{[\text{RH}]}{[\text{InH}]_{\text{кр}}} = \frac{k_1}{k_5} K[\text{X}] \quad (\text{XI})$	$\tau = \frac{[\text{InH}]_0}{w_i}^{**} \quad (\text{XV})$
Восстановление окисленных форм ингибитора	$[\text{InH}]_{\text{кр}}$ не зависит от $[\text{X}]$	$\tau = \frac{[\text{InH}]_0}{w_i} + \frac{[\text{X}]}{w_i} \quad (\text{XVI})$
Уничтожение радикала ингибитора, участвующего в инициировании	$\frac{[\text{RH}]}{[\text{InH}]_{\text{кр}}} = \frac{k_1}{k_5} - \frac{k_1}{k_5} \frac{k_4[\text{RH}]}{k_9[\text{X}]} \quad (\text{XII})$	$\tau = \frac{[\text{InH}]_0}{w_i} \left[1 - \frac{k_4[\text{RH}]}{k_9[\text{X}]} \right]^{***} \quad (\text{XVII})$

* k'_1 — константа скорости реакции $\text{RO}_2 + \text{X} \rightarrow$ нейтральные продукты. ** При избытке $[\text{X}]$. *** Выведено при предположении, что инициирование по реакции ингибиторного радикала с углеводородом не ведет к восстановлению ингибитора.

поскольку перекисные радикалы будут реагировать в основном с комплексом, убыль которого будет восполняться за счет смещения равновесия в сторону образования комплекса, и τ фактически равен времени расходования InH .

Механизм III [19—20]. Если второй компонент восстанавливает окисленные формы ингибитора, то его концентрация не войдет в критические условия и

$$\tau = ([\text{InH}]_0/w_i) + (X/w_i) \quad (\text{VII})$$

В некоторых работах, авторы которых объясняют синергическое действие второго компонента данным механизмом, не соблюдаются это соотношение. Например, в работе Голомбика и Маттила [20] зависимость τ от концентрации аскорбиновой кислоты в присутствии α -токоферола показывает тенденцию к насыщению.

Механизм IV [22]. Для случаев, когда имеется заметное инициирование за счет ингибиторных радикалов и роль второго компонента состоит в прекращении этого дополнительного инициирования, система уравнений выглядит так:

$$\frac{d[\text{RO}_2]}{dt} = w_i + k_6 [\text{ROOH}] - k_1 [\text{RO}_2] [\text{InH}] + k_4 [\text{In}^\cdot] [\text{RH}]$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} &= k_5 [\text{RO}_2][\text{RH}] - k_6[\text{ROOH}] \quad (\text{VIII}) \\ \frac{d[\text{InH}]}{dt} &= -k_1[\text{RO}_2][\text{InH}] + [k_4[\text{In}^\cdot][\text{RH}]] \\ \frac{d[\text{In}^\cdot]}{dt} &= k_1[\text{RO}_2][\text{InH}] - k_9[\text{In}^\cdot][[\text{X}]].\end{aligned}$$

Решение системы при предположении стационарности для In^\cdot приведено в табл. 1.

Отметим некоторые особенности механизма IV. Наибольшего синэргического эффекта можно ожидать при относительно больших концентрациях ингибиторов в областях, где экспериментальные кривые $\tau = f([\text{InH}]_0)$ насыщаются. Эффект должен также увеличиваться с повышением температуры, поскольку при этом возрастает инициирование за счет реакций ингибиторного радикала. Кроме того, при этом механизме существенна роль углеводорода.

Для механизмов I, II и III характерно то, что при уменьшении содержания второго компонента критические условия совпадают с условием (IV), в то время как механизм IV приводит к полному исчезновению критических явлений при уменьшении концентрации X. В этом качественное отличие последнего механизма.

В настоящей работе проведена экспериментальная проверка выведенных выше уравнений на примере окисления атактического полипропилена в присутствии смеси: дифениламин (ДФА) + полифенилен (ПФ).

ДФА в качестве ингибитора был выбран потому, что, судя по кривым $\tau = f([\text{InH}]_0)$ (рис. 2), можно ожидать значительного дополнительного инициирования за счет реакций ингибиторного радикала. Предполагалось, что добавление веществ, способных присоединять стабильные радикалы, приведет к увеличению периода индукции. Таким веществом мог быть полифенилен, который согласно представлениям, развивающимся Берлинским с сотрудниками [25], в химическом отношении должен обладать бирадикальными свойствами.

Экспериментальная часть

Атактический полипропилен очищали многократным высаживанием из эфирного и бензольного растворов метиловым спиртом. В работе применяли перекристаллизованный ДФА*. Определение периодов индукции проводили на установке, подобной описанной в работе [26].

Для проверки уравнений необходимо уметь определять из опыта критическую концентрацию ингибитора.

За критическую концентрацию ингибитора мы принимаем точку пересечения прямых, проведенных, как показано на рис. 3, а.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полифенилен не является индиферентным веществом в условиях реакции окисления (рис. 3, б). По-видимому, он принимает участие в реакциях инициирования и обрыва цепей [25]. Однако при 165° добавление ПФ практически не оказывается на периоде индукции; поэтому, проводя опыты при этой температуре, мы можем не учитывать непосредственное влияние ПФ на реакцию окисления.

Из уравнений (IX—XI) табл. 1 следует, что критические явления должны возникать в двух случаях: при постоянной концентрации X и

* Образец полифенилена, приготовленный по реакции Вюрца, был любезно предоставлен В. А. Вонсяцким.

переменной $[InH]$ и при постоянной величине $[InH]$ и переменной X . Рис. 3, а и б иллюстрируют справедливость этого заключения для исследуемой системы.

Как уже обсуждалось выше, ни один из механизмов, кроме механизма IV, не может объяснить возникновение критических явлений при

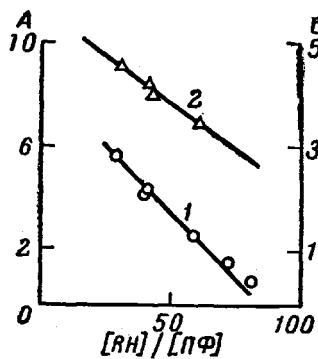


Рис. 4

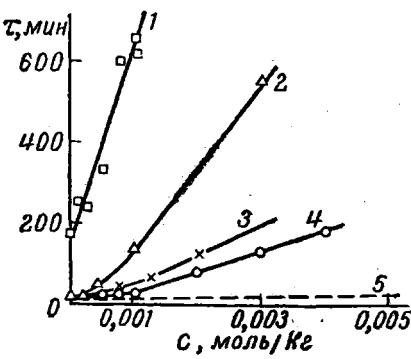


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $[RH]/[\text{ДФА}] \cdot 10^{-4}$ (A) от $[RH]/[\text{ПФ}]_{\text{кр}}$ (кривая 1) и $(d\tau/dc) \cdot 10^{-6} \text{ сек} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ (B) от $[RH]/[\text{ПФ}]$ (кривая 2) для атактического полипропилена при 165° .

$[RH]$ и $[\text{ПФ}]$ выражены в единицах: моль·зенкев./кг полипропилена

Рис. 5. Зависимость периода индукции при окислении атактического полипропилена от концентрации ДФА в присутствии 3% полифенилена:

1 — 136° ; 2 — 153° ; 3 — 166° ; 4 — 173° ; 5 — 192°

добавлении второго компонента, если они отсутствовали в присутствии одного первого, так что уже качественное рассмотрение результатов опыта располагает в пользу механизма IV.

Таблица 2

Критические концентрации $[\text{ДФА}]_{\text{кр}}$ и соответствующие им критические концентрации $[\text{ПФ}]_{\text{кр}}$ при ингибиционном окислении атактического полипропилена

Темпера- тура, °C	Способ определения критической концен- трации	$[\text{ДФА}]_{\text{кр}},$ $\text{моль}/\text{кг} \cdot 10^4$	$[\text{ПФ}]_{\text{кр}}, \%$
166	$[\text{ПФ}]$ — постоянная $[\text{ДФА}]$ — переменная	10	3
		6	4,5
	$[\text{ПФ}]$ — переменная $[\text{ДФА}]$ — постоянная	4,5	6
		6	4,5
	То же	20	2,75
	» »	30	2,25
173	$[\text{ПФ}]$ — постоянная $[\text{ДФА}]$ — переменная	60	1,5
		6	3
	То же	4,6	6
	» »	∞	0,6
	$[\text{ПФ}]$ — переменная $[\text{ДФА}]$ — постоянная	60	1,8
		6	3

В табл. 2 приведены результаты опытов по изучению влияния добавки ПФ на критическую концентрацию ДФА, а на рис. 4 изображены аноморфозы, соответствующие механизму IV. Мы видим, что закономерности, вытекающие из этого механизма, удовлетворительно выполняются. Под-
1022

становка опытных данных в уравнения, соответствующие другим механизмам, приводит к отрицательным значениям констант. Уравнение позволяет нам рассчитать отношение $k_3/k_1 = 1,2 \cdot 10^{-5}$ и $k_4/k_9 = 1,2 \cdot 10^{-2}$. Последнее отношение вычисляется также независимым способом по уравнению (XVII) ($k_4/k_9 = 3 \cdot 10^{-2}$). Систему, содержащую 3% ПФ и разные количества ДФА, исследовали и при других температурах (рис. 5). При этом установлено, что относительный синергический эффект падает с понижением температуры (в интервале 173—136°), (рис. 2 и 5), что также соответствует механизму IV.

Опыты показали, что в системе ДФА + ПФ синергический эффект сильно зависит от природы окисляющегося углеводорода, что также находится в согласии с вышеупомянутыми представлениями.

Таким образом, опытные данные, по-видимому, свидетельствуют о том, что синергическое действие ПФ при окислении атактического полипропилена, ингибиранного ДФА, обусловлено тем, что ПФ захватывает инициирующие радикалы, полученные в результате окисления дифениламина.

Авторы благодарят М. Б. Неймана за интерес к работе и за ценные советы.

Выводы

1. Теоретически рассмотрено влияние некоторых побочных реакций при ингибиранном окислении на зависимость периода индукции от начальной концентрации ингибитора.

2. Предложено новое объяснение синергического эффекта, сводящее роль синергиста к устранению инициирующего действия радикалов, образующихся при окислении ингибитора.

3. Выведены уравнения, связывающие критическую концентрацию ингибитора и период индукции с концентрацией второго компонента в зависимости от механизма действия последнего.

4. Проведена экспериментальная проверка выведенных уравнений на примере окисления атактического полипропилена в присутствии добавок полифенилена. Показано, что опытные данные удовлетворительно объясняются в рамках предлагаемого механизма.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
2. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 27, 365, 1958.
3. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, J. Polymer Sci., 32, 1, 1958.
4. А. Л. Бучаченко, К. Я. Каганская, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, 2, 161, 1961.
5. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Е. С. Торсунова, Докл. АН СССР, 136, 647, 1961.
6. R. H. Rosenwald, J. R. Hoatson, J. A. Cheneisek, Industr. and Engng. Chem., 42, 162, 1950.
7. K. U. Ingold, I. E. Puddington, Industr. and Engng. Chem., 51, 1319, 1959.
8. H. Winn, J. R. Shelton, Industr. and Engng. Chem., 40, 2081, 1948.
9. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 423.
10. Д. Г. Кирропе, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 26, 416, 1957.
11. У. А. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд. ин. лит., 1948.
12. Л. В. Каиторович, В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, Гостехтеоретиздат, 1952.
13. К. И. Иванов, Е. Д. Вильянская, А. А. Лужецкий, Теплоэнергетика, 1960, № 11, 34.
14. W. L. Hawkins, V. L. Lanza, B. B. Loeffler, W. Matreyek, F. H. Winslow, Rubber Chem. and Technol., 32, 1171, 1959.

15. М. Б. Нейман, А. С. Кузьминский, Л. Г. Ангерт, Вестник АН СССР, 30, 38, 1960.
 16. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, 131, 563, 1960.
 17. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, 1961.
 18. П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, М. С. Хоплянина, Высокомолек. соед., 3, 1243, 1961.
 19. V. P. Calkins, H. A. Mattill, J. Amer. Chem. Soc., 66, 239, 1944.
 20. C. Golumbic, H. A. Mattill, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1279, 1941.
 21. W. L. Hawkins, M. A. Worthington, Chemistry and Industry, London, 1960, № 32, 1023.
 22. Г. И. Лихтенштейн, Тезисы Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров, М., 1961.
 23. B. T. Lehmann, B. M. Watts, J. Amer. Oil Chem. Soc., 28, 475, 1951.
 24. G. W. Kennerly, W. L. Patterson, Industr. and Engng. Chem., 48, 1917, 1956.
 25. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
 26. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсueva, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
-

THEORY OF THE INHIBITION OF OXIDATION

G. I. Likhtenshtein, Ya. G. Urman

S u m m a r y

A theoretical treatment has been made of the effect of some side reactions (oxidation of the antioxidant, initiation by inhibitor radicals) and of various addition agents (annihilators of peroxides, reducing agents, etc.) on the critical concentration and inhibiting action of antioxidants. Calculations have shown that the synergistic effect of two inhibitors is due to elimination of the initiating action of inhibitor radicals or oxidation products by the synergistic agent. The equations derived have been verified on the example of atactic polypropylene oxidation in the presence of diphenylamine with additions of polyphenylene, good accord between the experimental data and the proposed mechanism having been demonstrated.