

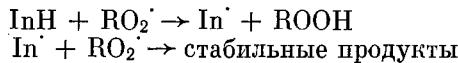
УДК 678.55:678.01:54

**О МЕХАНИЗМЕ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА**

*B. B. Гурьянова, M. B. Нейман, B. M. Коварская,
B. B. Миллер, Г. В. Максимова*

Несмотря на большое количество сообщений, появившихся в последнее время в печати, вопрос о механизме термоокислительного распада полиформальдегида (ПФА) до сих пор недостаточно выяснен. В первых работах [1, 2], посвященных разложению ПФА, делается предположение об ионном механизме распада. В последующих работах [3, 4] указывается на двоякую природу полимерных активных центров деструкции: ионную и радикальную. В работах [5, 6], в результате анализа продуктов термоокислительной деструкции ПФА предлагается радикально-цепной механизм, включающий в себя образование активных центров R[·] и RO₂[·]. Подобную точку зрения разделяют также авторы работ [7, 8]. Образование перекисных радикалов предполагалось при радиолизе ПФА [9]; перекисные радикалы ПФА были обнаружены также при механодеструкции [10].

Однако при термоокислении ПФА образование перекисных радикалов и полимерной перекиси остается экспериментально недоказанным. В связи с этим неясен механизм действия антиоксидантов; неизвестно, осуществляется ли обрыв кинетических цепей при ингибиранном окислении по общепринятой схеме:



Для выяснения образования перекисных радикалов при окислении ПФА и некоторых элементарных стадий механизма действия антиоксидантов в этой работе мы применили метод хемилюминесценции, используя в качестве исследуемых объектов низкомолекулярные соединения, моделирующие молекулу ПФА.

Методика

Модельные соединения ПФА — диметиловые эфиры полиоксиметиленгликолов CH₃—O—(CH₂—O)_n—CH₃, где n = 2—6, были синтезированы на основе метилала и параформа [11]. Ниже приводятся некоторые физические свойства синтезированных соединений:

<i>n</i> = 2; т. кип. 104,5—105°/760 мм;	<i>n</i> _D ²⁰ 1,3774;
<i>n</i> = 3; т. кип. 79—80°/60 мм;	<i>n</i> _D ²⁰ 1,3935;
<i>n</i> = 4; т. кип. 86—87°/14 мм;	<i>n</i> _D ²⁰ 1,4042;
<i>n</i> = 5; т. кип. 73—74/1° мм; т. пл. 15—16°	<i>n</i> _D ²⁰ 1,4117;
<i>n</i> = 6; т. кип. 90—105°/1 мм; т. пл. 26—28°	

Полученные соединения анализировали хроматографически; содержание метилала, метилового спирта и других примесей составляло не более 0,1%. В ИК-спектрах

синтезированных модельных соединений наблюдаются полосы поглощения в области 2800—3000 и 1400—1500 см^{-1} , что соответствует валентным и деформационным колебаниям CH_2 и CH_3 -групп, а также в области 1100 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям простой эфирной связи $-\text{C}-\text{O}-$.

В масс-спектрах полученных веществ наблюдаются молекулярные пики, соответствующие молекулярным весам данных соединений; характер масс-спектров подтверждает приведенное строение этих веществ.

Таким образом при помощи ИК-спектроскопии и масс-спектроскопии было подтверждено строение синтезированных соединений. Хемилюминесценцию при низкотемпературном инициированном окислении олигомерных соединений мы наблюдали при помощи установки, разработанной в ИХФ АН СССР [12].

В ряде опытов, проводившихся в отсутствие кислорода, мы применяли аргон, который очищали от следов кислорода пропусканием над раскаленной медной стружкой. В качестве инициаторов использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК). Для усиления свечения в опытах с антиоксидантами в окисляемую систему добавляли дибромантрацен ($c = 10^{-4}$ моль/л).

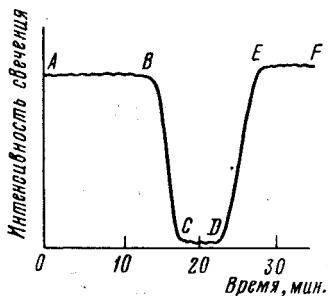


Рис. 1. Хемилюминесценция $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ в присутствии ДАК в различных условиях опыта при 60°

Участки: AB и EF — воздух,
 CD — аргон

лов. Аналогичную люминесценцию при термоокислении высокомолекулярного полиоксиметилена наблюдали в работе [14]. Однако в условиях цепной разветвленной реакции выявить акт, ответственный за свечение, весьма трудно.

На рис. 1 представлено изменение хемилюминесценции диметилового эфира триоксиметиленгликоля в присутствии ДАК ($w_i = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л · сек) при изменении условий опыта.

Из рис. 1 видно, что интенсивность свечения резко падает в атмосфере аргона и возрастает до первоначального значения при замене аргона воздухом. Аналогичные явления наблюдались для модельных соединений ($n = 2, 4, 6$).

Из ряда работ [12] известно, что хемилюминесценция вызвана рекомбинацией перекисных радикалов, которая не может возникать в отсутствие кислорода. Поэтому данные опыты однозначно подтверждают образование перекисных радикалов. Однако природа образующихся перекисных радикалов неизвестна. Для того, чтобы убедиться, что хемилюминесценция вызвана не рекомбинацией первичных перекисных радикалов инициатора, мы исследовали зависимость интенсивности свечения при окислении модельных соединений от их концентрации в присутствии ДАК. В случае образования RO_2^+ из модельных соединений интенсивность свечения в большинстве случаев должна отличаться от интенсивности свечения инициатора и должна зависеть от их концентрации.

Как видно из рис. 2, при введении ДАК в уксусную кислоту ($c =$

Результаты эксперимента

Образование и рекомбинация перекисных радикалов. Как нами сообщалось ранее [13], при пропускании воздуха через раствор диметиловых эфиров полиоксиметиленгликолов в присутствии ДАК при 60° в окисляемой системе возникает хемилюминесценция в результате рекомбинации перекисных радикалов.

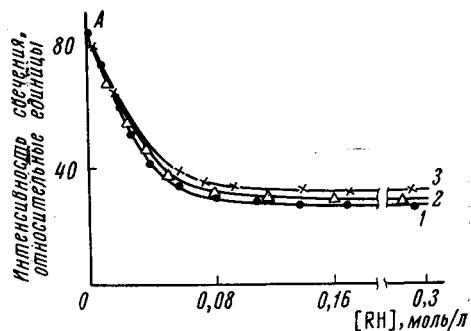


Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения от концентрации модельных соединений $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$,

где $n = 2$ (1), $n = 3$ (2), $n = 4$ (3).
При $\text{RH} = 0$ концентрация ДАК в уксусной кислоте равна $0,01$ моль/л

= 0,01 моль/л) наблюдается хемилюминесценция (точка А), обусловленная рекомбинацией перекисных радикалов ДАК. При внесении в этот же раствор диметилового эфира тетраоксиметиленгликоля и при постепенном увеличении его концентрации свечение несколько уменьшается. После добавления 0,1 моль/л модельного соединения и при дальнейшем увеличении его концентрации (в 50 раз) интенсивность свечения остается постоянной. Это объясняется тем, что все первичные радикалы ДАК, реагируя с RH, в конечном счете дают перекисные радикалы модельного соединения, при рекомбинации которых возникает хемилюминесценция определенной интенсивности. Аналогичные зависимости были получены для $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, где $n = 2, 4, 5, 6$. Все дальнейшие опыты проводили при $[\text{RH}] \gg [\text{ДАК}]$.

Уменьшение интенсивности свечения при рекомбинации перекисных радикалов модельных соединений по сравнению с перекисными радикалами ДАК объясняются их строением. На рис. 3 приведены для сравнения зависимости интенсивности свечения от природы перекисных радикалов. Участок AB — свечение, вызываемое рекомбинацией RO_2 , образовавшихся из инициатора. При добавлении различных углеводородов, в зависимости от квантового выхода хемилюминесценции, при рекомбинации вторичных радикалов свечение может возрастать, оставаться постоянным или может уменьшаться. В наших опытах с модельными соединениями реализуется последний случай.

При окислении модельных соединений в данных условиях опыта конечным продуктом реакции должны быть, по-видимому, гидроперекиси, так как при 60° гидроперекись относительно стабильна и не может вызвать разветвления. Образование гидроперекиси было нами качественно подтверждено йодометрическим методом.

Механизм обрыва кинетических цепей ингибитором. В связи с тем, что образование перекисных радикалов при окислении ПФА ранее экспериментально не было показано, оставался неясным и механизм обрыва кинетических цепей при действии различных ингибиторов.

С целью выяснения этого вопроса мы изучили возможную реакцию антиоксидантов с перекисными радикалами, возникающими при окислении модельных соединений. В качестве исследуемых ингибиторов были выбраны представители различных классов: 2,6-ди-трет.бутил-*o*-крезол, 6-трет.бутил-*m*-крезол, 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), 4,4-метилен-бис-(2-метил-6-трет.бутилфенол), дифениламин, диметилдифениламинофеноксиран. На рис. 4 представлены кинетические кривые изменения хемилюминесценции в присутствии некоторых антиоксидантов, взятых в различных концентрациях. Известно, что присутствие ингибитора в окисляемой системе уменьшает концентрацию RO_2 и соответственно интенсивность свечения. Из рис. 4 видно, что добавление различных антиоксидантов к окисляющемуся диметиловому эфиру триоксиметиленгликоля также уменьшает хемилюминесценцию; по мере расходования ингибитора свечение возрастает до первоначального.

Исходя из следующей схемы ингибионного окисления в условиях цепной неразветвленной реакции:

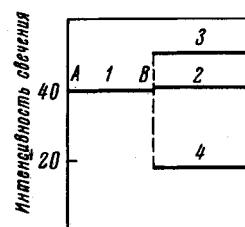
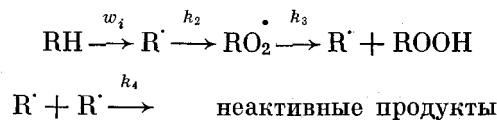
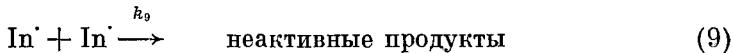
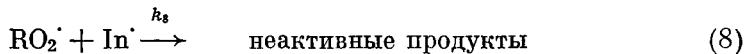
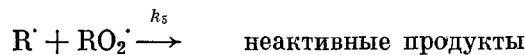


Рис. 3. Изменение интенсивности хемилюминесценции, сопровождающей распад инициатора бис-*a*-азотиленбензола при добавках различных углеводородов:

1 — без добавок; 2 — с этилбензолом; 3 — с дифенилметаном; 4 — с циклогексаном. (Рисунок из [10], стр. 116)



Шляпинтох с сотр. [12] вывели соотношения, позволяющие рассчитать из экспериментальных данных значения абсолютных и относительных

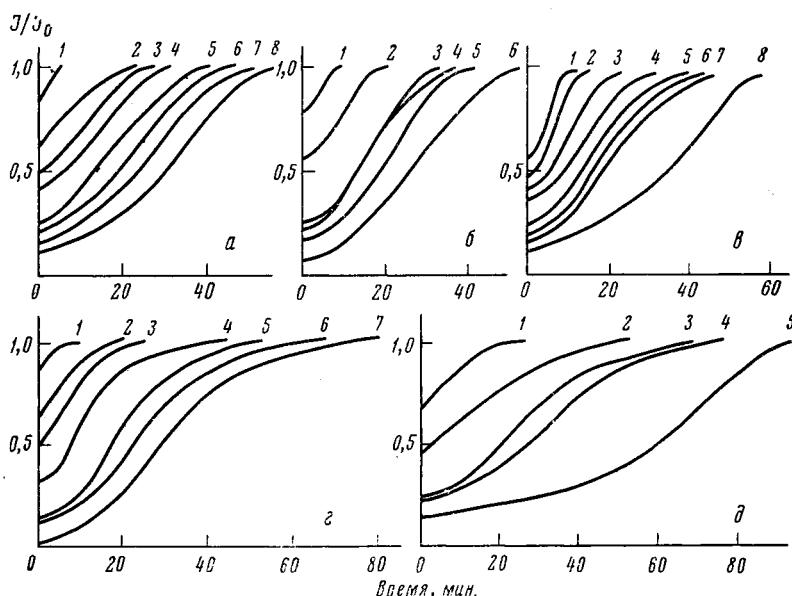


Рис. 4. Кинетические кривые изменения интенсивности хемилуминесценции $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ в присутствии антиоксидантов в различных концентрациях

$w_i = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}, 60^\circ$, инициатор — ДАК. a — 4,6-ди-трет.бутил-о-крезол; $c \cdot 10^4 \text{ моль/л}$: 1 — 0,3; 2 — 0,6; 3 — 1,25; 4 — 1,8; 5 — 2,4; 6 — 2,85; 7 — 3,3; 8 — 4,2; b — С = 1 ($c \cdot 10^4 \text{ моль/л}$): 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,5; 4 — 0,6; 5 — 1,5; 6 — 2,85; c — 22-46 ($c \cdot 10^4 \text{ моль/л}$): 1 — 0,54; 2 — 1,0; 3 — 1,4; 4 — 1,75; 5 — 2,0; 6 — 2,3; 7 — 2,8; 8 — 4,0; d — букуретем ($c \cdot 10^4 \text{ моль/л}$): 1 — 0,33; 2 — 0,54; 3 — 0,67; 4 — 1,0; 5 — 1,75; 6 — 2,0; 7 — 2,3; e — дифениламин ($c \cdot 10^4 \text{ моль/л}$): 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 0,98; 4 — 1,8; 5 — 6,87

констант скоростей реакции (7), которые характеризуют активность ингибиторов в реакции с перекисными радикалами, а также число кинетических цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора. Воспользовавшись этими выражениями, и представив результаты экспериментов в ко-

ординатах $\frac{I}{I_0} - [InH]$ и $\sqrt{\frac{I_0}{I}} - [InH]$ (рис. 5) мы рассчитали относи-

тельные константы скорости, число радикалов $RO_2 \cdot$, прореагировавших с одной молекулой ингибитора \bar{n} , а также скорость инициирования для сравнения ее с заданной величиной. Значения этих величин приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, w_i , рассчитанная из экспериментальных данных, хорошо совпадает с заданной w_i . Из этого следует, что антиоксиданты расходуются, реагируя с перекисными радикалами, как и предполагалось по приведенной схеме. Однако следует отметить сильное влияние вторичных продуктов превращения ингибиторов, не учитываемое приве-

денной схемой ингибионного окисления, особенно для дифениламина, стабилизатора С-1 и букремета; поэтому число цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора, рассчитывалось экстраполяцией при $[InH] \rightarrow 0$. Из табл. 1 видно, что каждая молекула 4,6-ди-трет.бутил-*o*-крезола и ди-

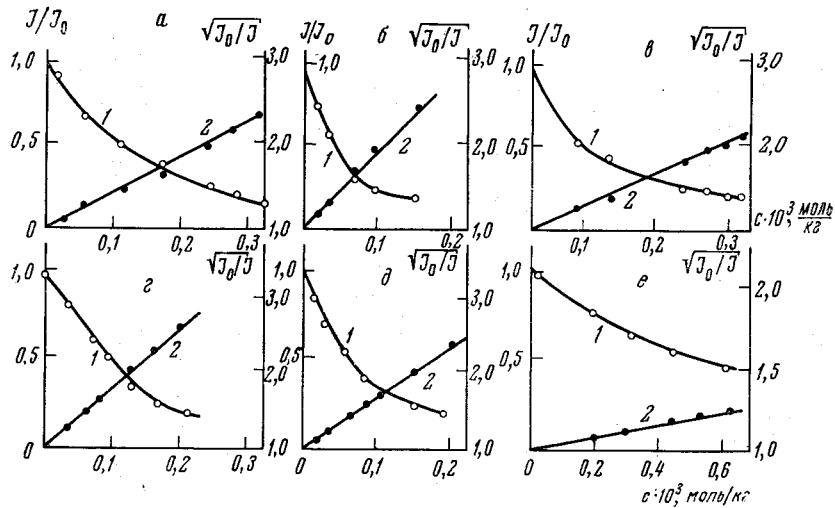


Рис. 5. Тушение хемилюминесценции $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ антиоксидантами в различных концентрациях (кривые 1):

a — 4,6-ди-трет.бутил-*o*-крезол; *b* — антиоксидант С-1; *c* — антиоксидант 22-46; *d* — букремет; *e* — дифениламин; *f* — 6-трет.бутил-*m*-крезол. Результаты экспериментов в координатах $\sqrt{J_0/J}$ — $[InH]$, *c*, моль/л (кривые 2)

фениламина реагирует приблизительно с двумя перекисными радикалами, как считает и большинство авторов. Для бисфенолов это значение оказалось также равным приблизительно двум, а не четырем, как можно

Таблица 1

Значения относительных констант скоростей реакции антиоксидантов с RO_2 и числа цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора

(w_i (заданная) = $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек)

Ингибитор	$w_i \cdot 10^7$ (рассчитанная), моль/ л·сек	$\frac{k_7}{\sqrt{k_6}}$ (л/моль·сек) ^{1/2}	\bar{n}
4,6-Ди-трет.бутил- <i>o</i> -крезол	5,25	2,5	1,8
6-Трет.бутил- <i>m</i> -крезол	—	0,6 *	—
4,4-Метилен-бис-(2-метил-6-трет.бутилфенол) (букремет)	5,12	5,3	2,5
2,2-Метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (22-46)	5,6	3,2	2,0
Дифениламин	3,6	4,5	2,4
Диметилди-(фениламинофенокси)силан (С-1)	4,5	8,5	—

* Рассчитано по $\text{tg } \phi$, определенному из рис. 6.

Примечание. Константу скорости распада ДАК при 60° принимали равной $1,15 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹, выход радикалов из клетки равным 1.

было ожидать. Однако при этом следует учитывать значительную погрешность метода.

Механизм обрыва кинетических цепей стабильными радикалами. Известно, что стабильные алифатические иминоксильные радикалы задерживают процессы окисления ПФА [15], однако

механизм их действия до сих пор неясен. В работе [16] было показано, что алифатические стабильные радикалы вступают в реакцию лишь с алкильными радикалами и не реагируют с перекисными. Интересно было выяснить, сохраняются ли и в данном случае для модельных соединений полученные в работе [16] закономерности. Для этого мы изучили ре-

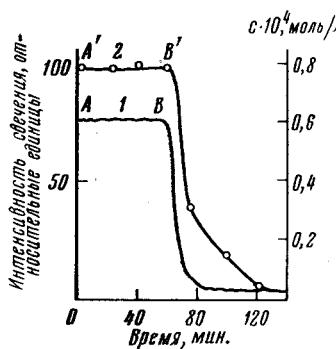


Рис. 6. Изменение интенсивности хемилюминесценции $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ (1) и концентрации иминоксильного радикала (2) при замене атмосферы воздуха на аргон (точка B)

акцию диметилового эфира тетраоксиметиленгликоля со стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметилоксиперидин-1-оксидом в различных условиях опыта. За концентрации перекисных радикалов мы следили по интенсивности свечения. Концентрацию иминоксильных радикалов определяли методом ЭПР в пробах, отобранных в ходе реакции. Так как ДАК в отсутствие кислорода не является инициатором отрыва водорода у молекулы RH [17], то мы воспользовались в качестве инициатора ДЦПК.

На рис. 6 представлено изменение интенсивности хемилюминесценции (кривая 1) и уменьшение концентрации иминоксильных радикалов при замене воздуха на аргон (кривая 2). Участок кривой AB (рис. 6) показывает, что в присутствии стабильного радикала свечение не меняется; одновременно остается постоянной и концентрация иминоксильных радикалов (участок A'B'). Это значит,

что иминоксильный радикал не вступает в реакцию с перекисными ради-
калами $\text{O}-\text{O}^\cdot$

калами $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}-\text{OCH}_3$. После замены кислорода на аргон, когда наблюдается резкий спад хемилюминесценции (т. е. замена перекисных радикалов на $\text{CH}_3-\text{OCH}-\text{O}-\text{CH}_3$), концентрация иминоксильного радикала быстро уменьшается. Это свидетельствует о том, что стабильные алифатические радикалы не реагируют с RO_2^\cdot , а вступают в реакцию с радикалами R' .

Эффективность антиоксидантов при термоокислении ПФА. В ряде работ, посвященных ингибиционному окислению углеводородов, активность ингибиторов в реакции с RO_2^\cdot коррелирует с эффективностью этих антиоксидантов при окислении углеводородов [10, 18]. Однако очевидно, что такую корреляцию едва ли можно проводить при окислении полимеров. Нельзя оценивать эффективность ингибиторов, исходя только из одной константы обрыва, так как ингибитор может участвовать, кроме обрыва цепей, и в других реакциях. Для выяснения этого вопроса мы приводим данные об эффективности выше названных антиоксидантов при термоокислительной деструкции ПФА. Методика эксперимента описана ранее [19].

На рис. 7 приведены кинетические кривые разложения ПФА с добавкой различных ингибиторов. Из рис. 7 видно, что монофенолы — весьма слабые антиоксиданты, бисфенолы и дифениламин — гораздо более эффективны; наиболее эффективен стабилизатор С-1 [20].

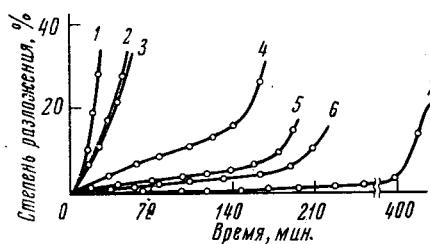
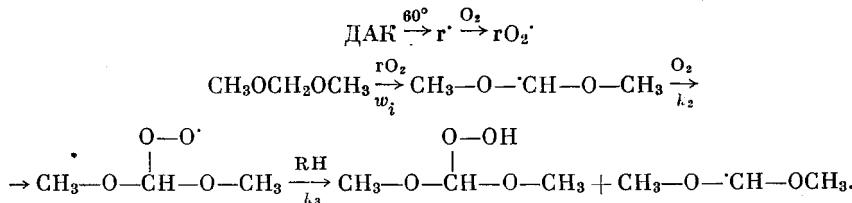


Рис. 7. Кинетические кривые разложения ПФА при термоокислительной деструкции ($200^\circ, P_{\text{O}_2} = 200 \text{ мм рт. ст.}$):
1 — ПФА без добавок; 2 — ПФА + 4,6-дигидро-4,6-ди-
трет-бутил-о-крезол; 3 — ПФА + 6-трет-бутил-м-крезол; 4 — ПФА + бутилмерапт; 5 —
ПФА + дифениламин; 6 — ПФА + антиоксидант 22-46; 7 — ПФА + антиоксидант С-1

Обсуждение результатов

Хемилюминесценция, возникающая при окислении диметиловых эфиров полиоксиметиленгликолей, свидетельствует об образовании перекисных радикалов.

Инициированное окисление модельных соединений можно представить следующей схемой:



Закономерности, полученные при окислении низкомолекулярных соединений, моделирующих ПФА, очевидно имеют место и при окислении высокомолекулярного ПФА. Таким образом, прямое образование перекисных радикалов и гидронерекиси, а также известные ранее факты: *S*-образность кинетических кривых окисления ПФА, изомеризация и циклизация радикалов [5, 6], ингибиция антиоксидантами радикального типа термоокислительной деструкции ПФА являются доказательствами радикально-цепного характера процесса окисления, протекающего с вырожденными разветвлениями.

Показанное нами образование перекисных радикалов делает очевидным факт, что обрыв кинетических цепей обычными антиоксидантами происходит при их взаимодействии с перекисными радикалами, как и для других полимеров. Механизм торможения процесса окисления ПФА стабильными радикалами, вероятно, можно объяснить их реакцией с радикалами $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OCH}_3$.

Интересно было сопоставить относительные константы скорости этой реакции, характеризующие активность антиоксидантов в реакции с RO_2^{\cdot} с их эффективностью при термоокислении ПФА.

Таблица 2
Сопоставление активности антиоксидантов в реакции с RO_2^{\cdot}
с их эффективностью

Ингибитор	$\frac{k_7}{\sqrt{k_6}}$, (л/моль·сек) ^{1/2}	Период индукции t , мин.	Степень разложения за первые 30 мин., %
4,6-Ди-трет.бутил-о-крезол	2,5	19	15
6-трет.Бутил- <i>m</i> -крезол	0,6	18	17
Букремет	5,3	148	9
22-46	3,2	190	1
Дифениламин	4,5	170	2
C-1	8,5	400	0,5

В табл. 2 приведены значения $k_7 / \sqrt{k_6}$, полученные методом хемилюминесценции, периодов индукции окисления ПФА и потери веса ПФА через 30 мин. от начала опыта. Из табл. 2 видно, что корреляции между значениями $k_7 / \sqrt{k_6}$ и эффективностью их при окислении полимера не наблюдается. Так, например, для 2,6-ди-трет.бутил-о-крезола значение $k_7 / \sqrt{k_6}$ в 5 раз больше, чем для 6-трет.бутил-*m*-крезола, в то время как при окислении ПФА эти антиоксиданты одинаково мало эффективны. Значение $k_7 / \sqrt{k_6}$ для антиоксиданта C-1 одного порядка со значениями для бисфе-

нолов и дифениламина. Однако эффективность этого антиоксиданта значительно превышает эффективность указанных ингибиторов.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при ингибионном окислении ПФА обрыв кинетических цепей осуществляется при взаимодействии молекул ингибитора с перекисными радикалами полимера, причем каждая молекула антиоксиданта обрывает примерно две цепи окисления. Однако отсутствие корреляции активности ингибитора в реакции с RO_2 с их эффективностью указывает на участие антиоксидантов в других реакциях, например, в реакциях их собственного окисления, инициирования и разветвления цепей при окислении полимера [21], а также в реакциях с гидроперекисями.

Авторы выражают благодарность Г. Я. Ричмонду за предоставленные образцы моно- и бисфенолов.

Выводы

1. На примере окисления модельных соединений показано, что при термоокислительной деструкции полиформальдегида образуются перекисные радикалы.

2. Исследована реакция некоторых антиоксидантов с перекисными радикалами, определены относительные константы скорости реакции и число цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора. Показано, что антиоксиданты обрывают цепи окисления, реагируя с перекисными радикалами.

3. Отмечено отсутствие корреляции между активностью антиоксидантов в реакции с RO_2 и их эффективностью при окислении полиформальдегида, что подтверждает участие антиоксидантов в других реакциях.

4. Подтверждено, что при окислении модельных соединений стабильные иминоксильные радикалы не вступают в реакцию с перекисными радикалами, а реагируют с радикалами R[·].

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
19 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kegn, H. Cherdron, Makromolek. Chem., **40**, 101, 1960.
2. W. Kegn, H. Cherdron, V. Jaaks, H. Baader, H. Deibig, A. Giefer, L. Höhr, A. Wildenmann, Angew. Chemie, **73**, 177, 1961.
3. Л. А. Дудина, Т. Э. Жарова, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **6**, 1926, 1964.
4. Л. А. Дудина, Т. Э. Жарова, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **6**, 1931, 1964.
5. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., **8**, 1996, 1966.
6. М. Б. Нейман, А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская, J. Polymer Sci., **A4**, 2901, 1966.
7. S. Igashashi, J. Mita, H. Kambe, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1160, 1964.
8. P. G. Kelleher, L. B. Jassie, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2501, 1965.
9. М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Г. В. Чубарова, А. Л. Бучаченко, Л. Я. Лебедев, Высокомолек. соед., **5**, 1339, 1963.
10. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., **7**, 922, 1965.
11. W. Gresham, Пат. США 2449469, 1948; Chem. Abstrs., **43**, 1051, 1949.
12. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, Б. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, изд-во «Наука», 1966.
13. В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Г. В. Кузнецова, Высокомолек. соед., **7**, 2176, 1965.
14. M. P. Shard, C. A. Russel, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 985, 1964.
15. Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, В. В. Гурьянова, Э. Г. Розанцев, О. Н. Нитче, Высокомолек. соед., **6**, 1737, 1964.
16. М. С. Хлоплянкина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кинетика и катализ, **6**, 394, 1965.
17. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, Докл. АН СССР, **145**, 1301, 1965.

18. Н. М. Эмануэль, Е. Г. Денисов, З. Н. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
19. В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, О. Н. Нитче, Высокомолек. соед., 8, 1783, 1966.
20. В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Э. Т. Розанцев, А. С. Скрипко, Высокомолек. соед., Б9, 577, 1967.
21. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 247, 1966.

TO THE MECHANISM OF INHIBITED OXIDATION
OF POLYFORMALDEHYDE

*V. V. Gur'yanova, M. B. Neiman, B. M. Kovarshkaya, V. B. Miller,
G. V. Maximova*

S u m m a r y

On the example of oxidation of the model compounds by means of chemiluminescence it has been shown that thermooxidation degradation of polyformaldehyde proceeds through peroxide radicals that corroborates its radical-chain character. Antioxidants terminate oxidation chains reacting with peroxide radicals. The reaction rate constants and the number of chains terminated by one inhibitor molecule have been determined. There is no correlation between inhibitors activity and efficiency that proves their participation in other reactions.