

УДК 541(127+64)

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАННОЙ
АНТИОКСИДАНТАМИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ**

***Н. Н. Творогов, И. А. Матвеева, А. А. Володыкин,
А. Г. Кондратъева, А. А. Берлин***

Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата (ММА) и диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) в присутствии кислорода и антиоксидантов. Индукционный период реакции, проводимой в открытой системе, пропорционален концентрации антиоксиданта. Для закрытой системы индукционный период реакции зависит от концентрации мономера и возрастает с увеличением количества антиоксиданта лишь в сравнительно узкой области концентрации ингибитора. Предложен способ оценки скорости инициирования реакции полимеризации. Оценено отношение констант скоростей ингибирования фенолами к константе скорости взаимодействия перекисного радикала с мономером. Определена растворимость кислорода в MMA и ТГМ-3.

Одной из важнейших задач полимерной химии является изыскание приемов ингибирования преждевременной полимеризации мономеров в процессе их синтеза и хранения. Наиболее рациональное решение этой проблемы представляется с позиций теории ингибированной окислительной полимеризации [1]. Действительно, полимеризационноспособные соединения, как правило, хранятся на воздухе. Вместе с тем известно, что кислород является эффективным акцептором алкильных радикалов [2–5]. Следовательно, в условиях хранения мономеров в них всегда присутствуют как алкильные радикалы R, так и радикалы RO₂. Поэтому длина кинетической цепи по мономеру может быть снижена как добавками акцепторов радикалов R (классических ингибиторов полимеризации), так и добавками антиоксидантов (AO), акцептирующих радикалы RO₂, или ингибиторами, акцептирующими как R, так и RO₂-радикалы. Все три типа ингибиторов широко используются в практике ингибирования преждевременной полимеризации. Однако не трудно показать, что для предотвращения преждевременной полимеризации в присутствии кислорода в большинстве случаев использование антиоксидантов является более предпочтительным, чем использование акцепторов радикалов R [1, 6, 7].

Изменение длины кинетической цепи с изменением состава радикалов подробно рассматривалось при изучении влияния стабильных промежуточных продуктов реакции на скорость окисления углеводородов [8].

Несмотря на то, что для стабилизации мономеров при их хранении ингибиторы типа антиоксидантов используются давно, кинетические особенности их действия как ингибиторов полимеризации практически не изучены. Использование кислорода и антиоксидантов по своей сущности близко к методу повышения эффективности действия ингибиторов путем подмены радикалов-носителей цепи [9], но отличается большей эффективностью в управлении реакцией полимеризации. Действительно, при использовании антиоксидантов удаление кислорода из мономеров непосредственно перед их переработкой равноважно по уменьшению индукционного периода реакции более трудоемкой операции — отмыкке мономера от ингибитора, использование которой неизбежно в случае переработки мономеров с высокой жизнеспособностью. Более того, как показал кинетический анализ [1], использование антиоксидантов в качестве ингибиторов полимеризации мономеров при их хранении создает, в сравнении с использованием акцепторов радикалов R, более благоприятные условия для перекрываемости действия ингибитора соответствующим количеством инициатора. Действительно, согласно [1], при полимеризации, протекающей в условиях эффективного ингибирования при свободном доступе кислорода в мономер (открытая система), индукционный период реакции, характеризующий в этом случае жизнеспособность мономера при его хранении на воздухе равен *

$$t_{in} = \mu' [X] / v_{in}, \quad (1)$$

* При $v_{in} \rightarrow 0$, а следовательно, и при небольших значениях [X], а также при больших концентрациях кислорода множитель $\mu' \rightarrow 2$; в противном случае $\mu' \rightarrow 1$.

где v_i — скорость инициирования, $[X]$ — концентрация антиоксиданта, μ' — множитель [1]. В количественном отношении это выражение абсолютно идентично общепринятому уравнению [14]

$$t_i = \mu' [X] / v_i, \quad (2)$$

определенную индукционный период реакции, протекающей в отсутствие кислорода при идеальном ингибиторе — акцепторе радикалов R (μ' — стехиометрический коэффициент ингибитора X).

С другой стороны, при ограниченном или полном прекращении доступа воздуха в мономер, но в присутствии растворенного в нем кислорода (например, в условиях

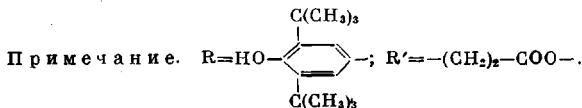
Таблица

**Продолжительность индукционного периода реакции полимеризации MMA
в открытых дилатометрах в присутствии различных антиоксидантов**

AO, №	Формула антиоксиданта	M	t_i , мин.	v_{us}^* · 10 ⁶ , сек ⁻¹	v_x^{**}/v_i
1	R—R'—CH ₃	292	118	1,70	0,932
2	[R—R'—(CH ₂) ₂] ₄ C	1176	329	1,57	0,860
3	[R—R'—(CH ₂) ₂] ₂ S	642	208	1,76	0,968
4		574	117	1,75	0,960
5	R—(CH ₂) ₂ CONH ₂	277	114	1,77	0,970
6	R—(CH ₂) ₂ CONH—NH ₂	292	225	1,61	0,882
7	R—(CH ₂) ₃ NH ₂	263	148	1,76	0,965
8	[R—(CH ₂) ₂ O] ₃ Si	4024	390	1,60	0,881
9		340	355	1,66	0,914
10	Без ингибитора	—	10	1,82	1,000

* v_{us} — изменение удельного объема полимеризата за единицу времени.

** Отношение скорости в послеиндукционный период к скорости неингибиционной полимеризации; $[ПВ] = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $[X] = 10^{-4}$ моль/л, 60°.



переработки мономеров), для широкого класса мономеров и антиоксидантов индукционный период реакции равен [1]

$$t_i = \mu' k_7 [X] [O_2] / (k_4 [X] + k_4 [M]) v_i, \quad (3)$$

где $[M]$ и $[O_2]$ — концентрации мономера и растворенного в нем кислорода, k_4 и k_7 — константы скоростей реакции $RO_2 + M \rightarrow R$ и $RO_2 + X \rightarrow P$ соответственно. Если предположить, что скорость инициирования полимеризации за счет неконтролируемых примесей $\sim 10^{-10}$ моль/л·сек, то для стабилизации мономеров в течение, например, 1 года, потребуется, согласно уравнениям (1) и (2), $\sim 10^{-3}$ моль/л ингибитора. Как известно, при переработке мономеров наиболее удобная скорость инициирования составляет $\sim 10^{-8}$ моль/л·сек. Тогда в случае использования акцептора радикалов R период индукции реакции полимеризации в процессе переработки составит ~ 30 час. В случае же использования антиоксиданта эта величина, как видно из уравнения (3), будет существенно ниже, поскольку при обычных концентрациях кислорода, растворенного в мономере ($\sim 10^3$ моль/л), для большинства мономеров и антиоксидантов легко реализуется условие

$$k_4 [M] + k_7 [X] > \mu' k_7 [O_2] \quad (4)$$

С целью проверки полученных ранее [1] закономерностей нами изучено влияние ряда антиоксидантов на кинетику полимеризации метилметакрилата (ММА) и диметилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3).

MMA отмывали от гидрохинона 3% КОН, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным хлористым кальцием, затем гидридом кальция, перегоняли при пониженном давлении и хранили в вакуумированных запаянных ампулах при -78° . Технический ТГМ-3 очищали от следов ингибитора многократным пропусканием через свежепрокаленную окись алюминия. Все использованные образцы MMA и ТГМ-3 в условиях эксперимента представляли собой кинетически чистые продукты. Перекись бензоила (ПБ) очищали перекристаллизацией из раствора в хлороформе. АО-1-8 (таблица) синтезированы по методике [10-13]; АО-9 — технический продукт — очищали перекристаллизацией. Все опыты с MMA проводили в стеклянных дилатометрах обычного типа; опыты с ТГМ-3 — на термометрической установке УП-1 [9].

Типичные кинетические данные, полученные при полимеризации MMA в вакууме, в открытых и закрытых дилатометрах, а также в открытых вискозиметрах, представлены в таблице и на рис. 1, 2. Нетрудно заметить, что в отсутствие воздуха все исследуемые АО практически не ингибируют полимеризацию мономера, тогда как при полимеризации в открытых дилатометрах продолжительность индукционных периодов (за исключением фенола 4) в первом приближении пропорциональна концентрации гидроксильных групп в молекуле антиоксиданта. Из сопоставления скоростей полимеризации MMA в послеиндукционный период реакции и скорости полимеризации MMA, проведенной в вакууме (как в отсутствие, так и в присутствии ингибитора), видно, что при небольших концентрациях антиоксидантов на скорость полимеризации практически не влияют и продукты их взаимодействия с RO_2 -радикалами. И только при $[X] \geq 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л, как это наблюдалось для антиоксиданта 1 и 2, фенолы или промежуточные продукты ингибированной окислительной полимеризации заметно снижают скорость реакции в послеиндукционный период. Таким образом, при использовании антиоксиданта в концентрации $[X] \leq 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л исследуемый ряд ингибиторов можно отнести к классу «истинных» антиоксидантов, акцентирующих только радикалы RO_2 и не влияющих на длину кинетической цепи с участием алкильных радикалов.

При изменении концентрации антиоксидантов от $3 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $v_{ii} = 4,15 \cdot 10^{-9}$ моль/л·сек значения индукционных периодов реакции полимеризации MMA, проводимой в открытых дилатометрах, как и в вискозиметрах, в пределах ошибки эксперимента оказались пропорциональными концентрации ингибитора (рис. 2, A). Хотя эти данные качественно согласуются с уравнением (1), тем не менее значения индукционных периодов, полученные при полимеризации в дилатометрах (таблица, рис. 1 и 2, A, прямая 1) оказались в 2-4 раза ниже, чем следовало бы ожидать из этого уравнения с учетом скорости инициирования, оцененной по литературным значениям константы скорости распада перекиси бензоила [14]. Соответственно и значение скорости инициирования, оцененное из полученных значений индукционных периодов, оказалось в 2-4 раза выше значения v_{ii} , рассчитанной по литературным значениям константы скорости распада перекиси бензоила. Такое расхождение значений t_{ii} и соответственно v_{ii} с ожидаемыми связано с протеканием в дилатометрах брутто-процесса ингибированной окислительной полимеризации по диффузионно-контролируемому механизму (по кислороду). Это значит, что экспериментально наблюдаемая при дилатометрических измерениях прямолинейная зависимость $t_{ii} = f(X)$ является скорее кажущейся и объясняется узким диапазоном исследуемых концентраций антиоксиданта. Действительно, при использовании дилатометрического метода регистрации кислород из газовой фазы поступает в полимеризат посредством диффузии через сравнительно длинный капилляр, заполненный мономером *. Если же полимеризацию проводить в тонком слое и за ходом ее следить по измене-

* Вероятность протекания реакции полимеризации по диффузионно-контролируемому механизму практически не зависит от сечения капилляра и определяется коэффициентом диффузии кислорода в мономер, высотой столба жидкости в капилляре, скоростью инициирования и концентрацией антиоксиданта.

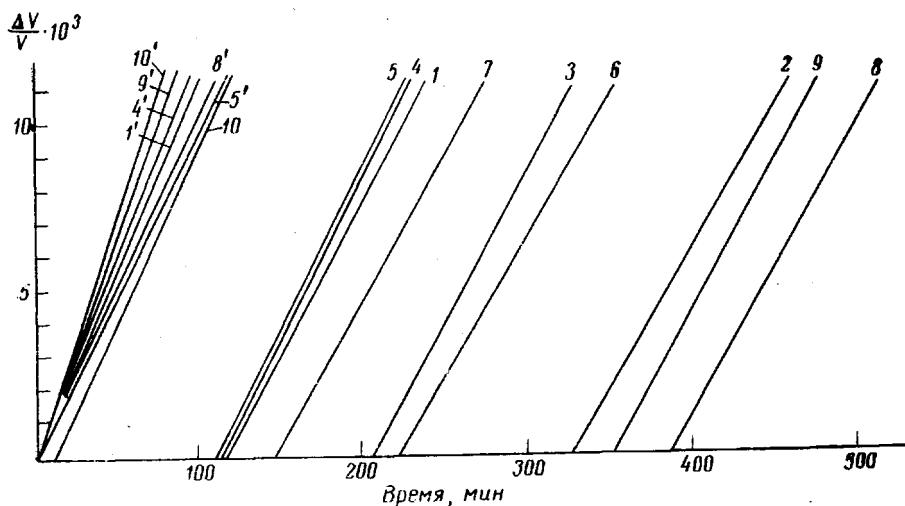


Рис. 1. Кинетика полимеризации ММА при 60° и $[X]=10^{-4}$ моль/л, $v_i=4,6 \cdot 10^{-9}$ моль/л·сек, инициатор — ПБ:

1—10 и 1'—10' — полимеризация в открытых дилатометрах и вакууме соответственно. Номера прямых соответствуют порядковому номеру антиоксиданта в таблице

нию вязкости системы (или калориметрическим методом), то значения индукционных периодов количественно согласуются с уравнением (1)*. Например, для антиоксиданта 9 (рис. 2, А, прямая 2) экспериментальное значение стехиометрического коэффициента $\mu=3,9$ хорошо согласуется с теоретически возможным значением, если учесть, что данный фенол имеет две реакционноспособные группы. Это указывает на то, что гибель радикалов антиоксиданта 9 происходит только за счет реакции их с RO_2 -радикалами.

В закрытой системе, когда полимеризация проводится в запаянных дилатометрах, в присутствии лишь растворенного в мономере кислорода, зависимость периода индукции от концентрации антиоксиданта имеет более сложный характер (рис. 2, Б, В). При небольших концентрациях антиоксиданта продолжительность индукционного периода реакции не зависит от концентрации последнего (рис. 2, Б, участок *ab*). Этот прямолинейный участок функции $t_{\text{и}}=f(X)$, соответствующий концентрациям антиоксиданта, существенно меньшим некоторой критической величины $[X]_{\text{кр}}$, описывается известным уравнением Шульца

$$t_{\text{и}}=(k_5')^{1/2}[\text{O}_2]/k_4[\text{M}]v_i^{1/2}, \quad (5)$$

полученным им для окислительной полимеризации, протекающей в отсутствие ингибитора (k_5' — константа скорости рекомбинации RO_2 -радикалов) [3]. Применимость уравнения (5) к участку *ab* подтверждается согласием значения отношения $k_5/k_4=(7,5 \pm 2) \cdot 10^5$, оцененного по уравнению (5) из экспериментальных данных (рис. 2, Б), с литературным значением, полученным при полимеризации ММА в отсутствие антиоксиданта [3]. При дальнейшем увеличении концентрации антиоксиданта наблюдается некоторая переходная область (рис. 2, Б, участок *ab*), обрыв кинетических цепей в которой протекает как путем взаимодействия RO_2 -радикалов, так и взаимодействием их с молекулами ингибитора. Точка «*a*» кривой $\lg t_{\text{и}}=f(\lg [X])$ соответствует критической концентрации ингибитора $[X]_{\text{кр}}$, выше которой рекомбинация RO_2 -радикалов практически полностью подавляется взаимодействием их с молекулами антиоксиданта.

* Выполнимость уравнения (1) позволяет предложить простой метод оценки скорости инициирования по величине индукционного периода полимеризации, протекающей на воздухе в присутствии антиоксиданта.

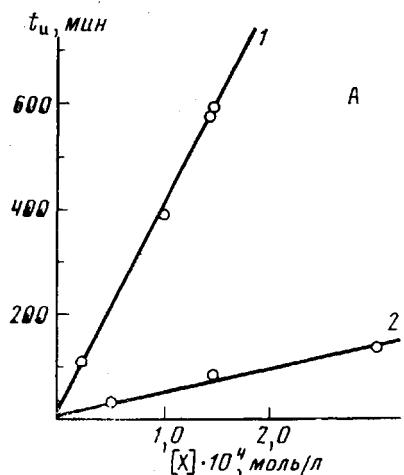
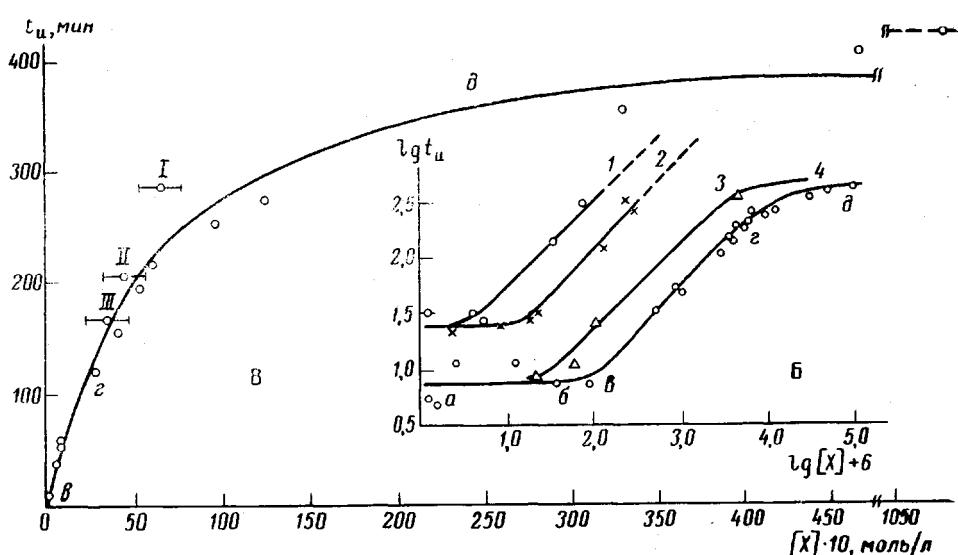


Рис. 2. Зависимость периода индукции реакции полимеризации MMA в открытых вискозиметрах и дилатометрах (A) и в закрытых дилатометрах (B, B') от концентрации антиоксиданта:

A: 1 — AO-8, 60°, $[ПБ]=1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, полимеризация в дилатометре, 2 — AO-9, $v_i=1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л·сек при 80°, в вискозиметре; B: 1, 3 — AO-2; 2, 4 — AO-1 при $v_i=5,19 \cdot 10^{-7}$ (1, 2) и $5,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек (3, 4); B' — участок «в» кривой 4 (см. пояснения в тексте); сплошные линии — расчетные значения $t_u=f[X]$ при $k_1/k_2=1930$ и $[O_2]=1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

На рис. B ось абсцисс — $[X] \cdot 10^4$ моль/л



Продолжительность индукционных периодов реакции полимеризации, проводимой при концентрациях антиоксиданта выше критической, удовлетворительно описывается уравнением (3). Действительно, при низких концентрациях ингибитора (но $[X]>[X]_{kp}$) значение t_u оказалось прямо пропорционально концентрации антиоксиданта (рис. 2, B, B', участки «в»). В этом интервале концентраций ингибитора легко выполняется условие $k_1[X]<k_4[M]$ и значение t_u с достаточной точностью может быть записано

$$t_u \approx \mu' k_1 [X] [O_2] / k_4 [M] v_u \quad (6)$$

По мере увеличения концентрации антиоксиданта зависимость $t_u=f(X)$ уменьшается (рис. 2, B, B', участки «г») и, наконец, при больших концентрациях антиоксиданта, когда $k_1[X] \gg k_4[M]$, продолжительность индукционного периода реакции, как и следовало ожидать из уравнения (3), не зависит от концентрации последнего. В этом случае она определяется только концентрацией растворенного в мономере кислорода и скоростью инициирования

$$t_u = \frac{\mu' [O_2]}{v_u} \quad (7)$$

Следует отметить, что рассмотренная для закрытой системы зависимость $t_{ii}=f(X)$ по своему характеру аналогична $t_{ii}=f(X)$, наблюдаемой обычно при изучении ингибионного антиоксидантами окисления полимеров. Однако кинетическая сущность насыщения функции $t_{ii}=f(X)$ в обоих случаях принципиально различна. В первом случае насыщение является следствием конкуренции взаимодействия перекисных радикалов с молекулами мономера и АО, тогда как во втором оно объясняется инициированием окисления молекулами ингибитора [15].

Согласно [1], продолжительность индукционного периода реакции в закрытой системе должна зависеть от содержания мономера в растворе (а следовательно, и от его молекулярной массы), а именно, возрастать с уменьшением его концентрации. Данные о полимеризации ТГМ-З в растворе декалина при 60° и $[ПБ]=6,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л (АО-9), приведенные ниже, качественно согласуются с предсказываемой зависимостью.

TGM-3, %	100	50	25	12,5	6,5
$[X] \cdot 10^4$, моль/л	2,93	6,4	9,4	1,44	2,93
t_{ii} , мин.	10	19	29	17	30

TGM-3, %	100	50	25	12,5	6,5
k_7/k_4	0,72	1,44	0,647	1,17	2,2
t_{ii} , мин.	22	42	24	40	40

Более строгое согласие теории и эксперимента видно из прямолинейного характера зависимости

$$1/t_{ii} = v_{ii}/\mu' [O_2] + k_4[M]v_{ii}/\mu' k_7[X][O_2], \quad (8)$$

представляющей собой линейную анаморфозу уравнения (3) (рис. 3). Следует отметить, что экспериментальные результаты не лежат на одной прямой $1/t_{ii}=f([M]/[X])$, а образуют пучок прямых, исходящих практически из начала координат * и соответствующих определенной концентрации мономера. По-видимому, это связано с различным содержанием кислорода в жидкости, количество которого определяется составом раствора мономер – растворитель. На зависимость растворимости кислорода с изменением состава жидкости указывают и результаты обработки полученных данных в виде $t_{ii}=f([M]t_{ii}/[X])$ (рис. 4, a). И в данном случае результаты не лежат на одной прямой, а скорее образуют семейство параллельных прямых, соответствующих различным концентрациям мономера. Естественно, это указывает и на то, что значение отношения k_7/k_4 , как и следовало ожидать, не зависит от состава раствора.

Приведенные выше результаты указывают и на количественное согласие теории и эксперимента. Действительно, при полимеризации в открытой системе, когда реакция не лимитируется диффузией кислорода, значение индукционного периода строго определяется уравнением (1). Скорость инициирования, определенная из экспериментальных данных, в этом случае хорошо совпадает со значением, полученным на основании литературных данных о константе скорости распада инициатора [14]. Для закрытой системы при $[X] > [X]_{kp}$ продолжительность индукционных периодов реакции, как и следовало ожидать из формулы (3), оказалась пропорциональной v_{ii}^{-1} , тогда как при $[X] < [X]_{kp}$, согласно уравнению Шульца, $t_{ii} \sim v_{ii}^{-1/2}$. Согласно формуле (3), используя значения t_{ii} , полученные как при низких (когда $t_{ii}=f(X)$), так и при высоких ($t_{ii} \neq f(X)$) концентрациях антиоксиданта, легко оценить отношение констант k_7/k_4 и значение равновесной концентрации кислорода, растворенного в мономере **. Однако следует заметить, что непосредственное использование уравнения (3) для определе-

* Нетрудно заметить, что при обычных скоростях инициирования и концентрациях растворенного кислорода $v_{ii}/[O_2] \ll 1/t_{ii}$.

** Под равновесной концентрацией кислорода в мономере понимается концентрация, устанавлившаяся в результате диффузии кислорода в систему и скорости расходования его в реакциях брутто-процесса окислительной полимеризации к моменту перекрытия системы.

ния указанных выше величин не совсем удобно, так как в этом случае всегда существует некоторая неопределенность в оценке отношения $[O_2]/v_u$, поскольку $t_u \neq f(X)$ имеет место лишь при $k_7[X] \gg k_4[M]$. Для повышения точности в оценке k_7/k_4 и $[O_2]/v_u$ в этом случае необходимо экспериментальное определение индукционного периода реакции полимеризации при

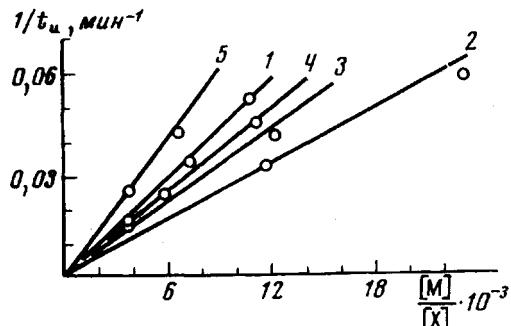


Рис. 3. Зависимость $1/t_u$ от отношения $[M]/[X]$ для полимеризации ТГМ-3 (60° в декалине в присутствии АО-9, $[ПБ]=1,5\%$) при $[M]=100$ (1), 50 (2), 25 (3), 12,5 (4), 6,5 вес. % (5)

нескольких высоких концентрациях антиоксиданта, чтобы убедиться, что в данной области $[X]$ действительно строго соблюдается условие $t_u \neq f(X)$.

Следует отметить, что оценка растворенного в мономере кислорода, а следовательно, и значения отношения k_7/k_4 практически не представляется возможной и из линейной зависимости $1/t_u=f(M, X)$, так как при

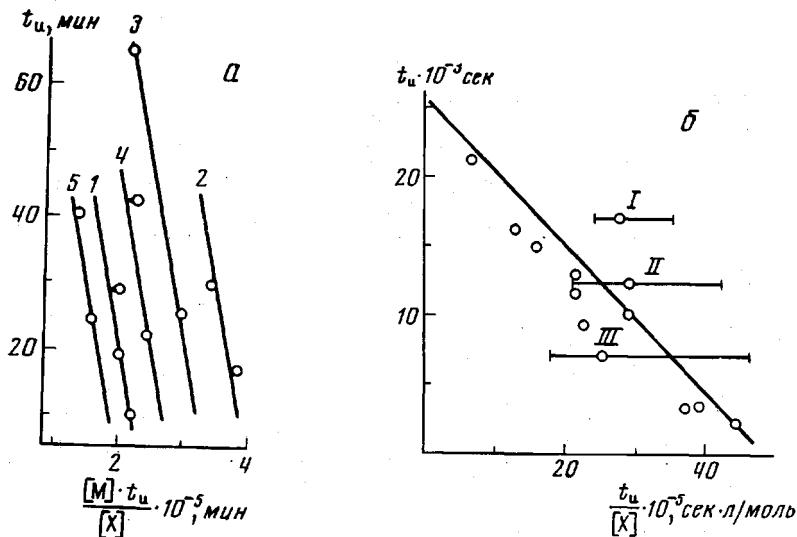


Рис. 4. Зависимость индукционного периода t_u от $[M]/t_u/[X]$ для ТГМ-3 (а) и от $t_u/[X]$ для MMA (б) при полимеризации в закрытой системе при 60° :

а — обозначения кривых см. рис. 3, $[ПБ]=1,5$ вес. %, АО-9; б — АО-1, инициатор — ПБ, $v_u=5,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек

обычных скоростях инициирования ($v_u \approx 10^{-7} - 10^{-8}$ моль/л·сек) значение $v_u/[O_2]$, отсекаемое по оси ординат, существенно ниже точности определения продолжительности индукционного периода реакции полимеризации. Гораздо точнее и легче отношение k_7/k_4 , и значение $[O_2]$ определяется из другой линейной анаморфозы уравнения (3), записанной в виде

$$t_u = \frac{\mu'[O_2]}{v_u} - \frac{k_4[M]t_u}{k_7[X]} \quad (8a)$$

Тангенс угла наклона зависимости $t_n = f(M, t_n/X)$ (рис. 4) позволяет оценить значение отношения k_1/k_4 , а отсекаемый отрезок по оси t_n — значение $[O_2]/v_n$. Зная скорость инициирования, нетрудно оценить и значение $[O_2]$ *. Полученные таким образом отношения констант k_1/k_4 для метилового эфира 4-окси-3,5-ди-(трет.бутил)фенилпропионовой кислоты (АО-1), пентазиритривого эфира 4-окси-3,5-ди-(трет.бутил)фенилпропионовой кислоты (АО-2) и бис-(5-метил-3-трет.бутил-2-оксифенил)метана (АО-9) равны при $60^\circ 1930 \pm 150$, 6400 ± 700 и 2400 ± 600 соответственно. Значение равновесной концентрации кислорода, растворенного в ММА и ТГМ-3 оказалось равным $\mu' \cdot (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ и $\mu' \cdot (1.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. Если учесть, что первое соединение имеет одну реакционную группу, второе — четыре, а третье — две, то нетрудно заметить, что все три фенола практически имеют одну и ту же реакционную способность по отношению к перекисному радикалу. Таким образом, согласие экспериментальной зависимости $t_n = f(X)$ и $t_n = f(v_n)$ с теоретически предсказываемой, а также выполнимость линейной анаморфозы $t_n = f(t_n/X)$ или $1/t_n = f(M, X)$, удовлетворительное согласие полученных из нее значений k_1/k_4 и $[O_2]$ с литературными данными [16, 17], а также согласие экспериментально найденной скорости инициирования с расчетной представляется убедительным подтверждением рассмотренных ранее [1] количественных закономерностей ингибиции антиоксидантами окислительной полимеризации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., А17, 1461, 1975.
2. F. R. Mayo, A. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2493, 1958.
3. C. V. Schulz, G. Henrici, Makromolek. Chem., 18, 19, 437, 1956.
4. H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., 167, 99, 1938.
5. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
6. R. G. Caldwell, J. L. Ihrig, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2878, 1962.
7. Г. П. Гладышев, Д. Х. Китаева, А. А. Попова, Е. И. Пеньков, Докл. АН СССР, 215, 898, 1974.
8. Н. С. Ениколов, Докл. АН СССР, 112, 93, 1957; Диссертация, 1959.
9. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 194.
10. E. Metler, M. Dexter, Пат. США 3247240, 1966.
11. Н. М. Эмануэль, П. И. Левин, Н. Н. Городецкая, В. В. Ершов, З. Б. Челнокова, А. А. Володькин, Г. А. Никифоров, Д. В. Иванюков, Авт. свид. 279048, 1970, Бюлл. изобретений, 1970, № 26.
12. В. В. Ершов, Д. В. Иванюков, Г. А. Никифоров, Н. Н. Городецкая, В. В. Володькин, А. Д. Малиевский, В. В. Америк, В. Ф. Петрова, Авт. свид. 390114, 1970; Бюлл. изобретений, 1973, № 30.
13. В. В. Ершов, Д. В. Иванюков, Г. А. Никифоров, Н. Н. Городецкая, А. А. Володькин, В. В. Америк, М. Г. Лучинская, В. Ф. Петрова, Авт. свид. 397522, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 37.
14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 44.
15. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, «Наука», 1964, стр. 26.
16. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
17. Справочник химика, т. 3, Гостехиздат, 1951, стр. 222.

* Для всех точек (рис. 2, В и 4, б), кроме I—III, навеска антиоксиданта приготовлена методом разбавления; для точек I—III — непосредственным взвешиванием на аналитических весах. Так как концентрация ингибитора мала, для этих точек показана максимальная ошибка $[X]$ отношения $t_n/[X]$ за счет ошибки взвешивания.