

УДК 541.64 : 542.943

**ОПЕРАТИВНАЯ КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА
ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ**

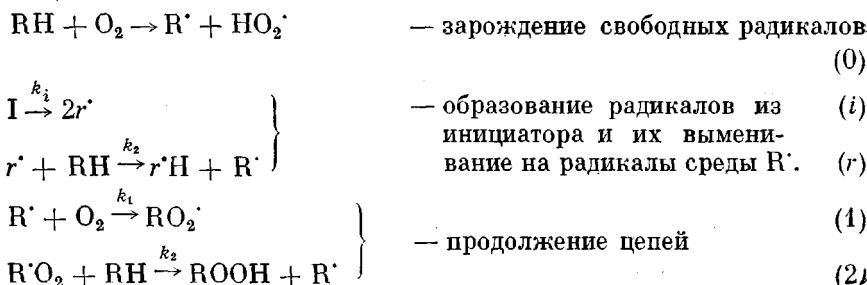
B. B. Харитонов, B. B. Федорова

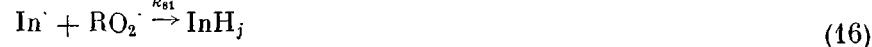
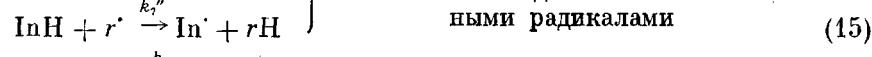
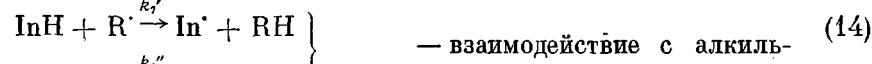
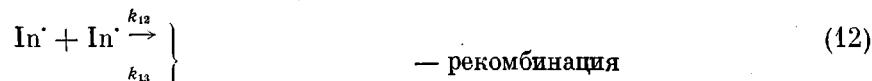
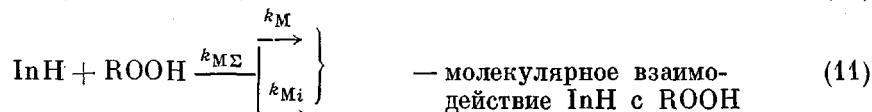
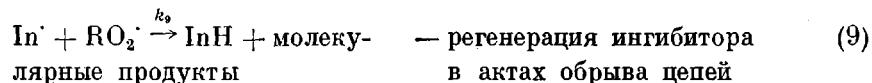
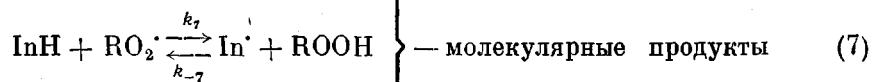
В основе методики лежат: 1) метод инициаторов и модельная реакция окисления, 2) специально подобранные кинетически стандартные условия испытания, 3) стандартные методы обработки экспериментальных результатов. Для количественной характеристики ингибиторов выбрано минимальное количество параметров, достаточно полно описывающее наиболее важные черты механизма их действия. Методика исследования не зависит от степени сложности конкретного механизма действия ингибиторов и пригодна для описания эффективности действия их смесей. Результаты исследований записываются в лаконичной, удобной для сравнения форме. Они позволяют прогнозировать эффективность ингибиторов в некотором диапазоне изменений условий их использования. Предлагаемая методика проиллюстрирована исследованием эффективности действия шести производных *n*-фенилендиамина в окисляющем расплавленном ПЭ высокого давления при 135°.

Исследование механизма действия ингибиторов InH различной структуры в кинетически стандартных условиях поможет установить связь между строением InH и эффективностью его действия. В работе [1] предложена и обоснована методика детального исследования сложного механизма действия ингибиторов. Однако подробное изучение механизма трудоемко и требует много времени. Возникает необходимость в разработке достаточно всесторонней и в то же время оперативной методики исследования и описания эффективности тормозящего действия ингибиторов.

В настоящей работе предлагается методика оперативной комплексной оценки эффективности действия ингибиторов и композиций. В ее основе, как и при детальном изучении механизма действия InH [1], лежат специально подобранные кинетически стандартные условия проведения испытаний с помощью модельной реакции окисления и стандартные методы обработки экспериментальных данных.

Рассмотрим общую схему реакций, которые могут протекать при ингибированном окислении.





Здесь индекс $j=0, 1, 2, \dots$ указывает число продуктов превращения исходной молекулы ингибитора, способных выступать в качестве антиоксидантов. Схема представляет собой совокупность взаимно зависящих друг от друга реакций, часть из которых приводит к торможению процесса окисления, а другая,— например реакции (7), (10) и (11),— снижают эффективность действия первых. Это предопределяет значительные трудности при детальном изучении механизма действия InH ; такое исследование становится не всегда целесообразным. В некоторых случаях, например при серийном исследовании ряда однотипных ингибиторов, проще провести предварительное оперативное исследование свойств InH по сокращенной программе с тем, чтобы быстро выбрать наиболее характерные и интересные ингибиторы из исследуемого ряда структур для детального изучения механизма их действия по полной программе. Кроме того, оперативный и универсальный метод количественной характеристики кинетики ингибирированного окисления оказывается необходимым в ряде случаев, когда истинный механизм действия ингибитора выяснить очень трудно или вовсе не удается. Например, когда кроме исходного ингибитора во все реакции, приведенные в схеме, в принципе могут вступать и продукты превращения исходного InH (по эффективности иногда они даже превосходят исходный InH и могут обладать способностью к многократному обрыву цепей [2]), или когда с самого начала исследуется действие сложной композиции, например синергические смеси.

Таким образом, нередко важно абстрагироваться от деталей конкретного механизма действия композиции или индивидуального InH и вместе с тем достаточно точно и полно охарактеризовать эффективность торможения в виде, удобном для систематизации и сравнения. В отличие от детального описания механизма, при оперативной характеристике InH достаточно небольшого числа основных параметров. Важнейшей характеристикой эффективности любого InH или композиции является интенсивность и дли-

тельность торможения. Независимо от конкретного механизма действия интенсивность торможения в конечном итоге определяется длиной окислительных цепочек v в присутствии InH. Длительность торможения при любом механизме можно характеризовать величиной стехиометрического коэффициента f . Таким образом, описание эффективности любого InH (композиции) будет достаточно полным, если установить зависимость v и f от таких условий, как температура, $[InH]_0$, наличие ROOH в системе, состав и свойства свободных радикалов, участвующих в процессе. Рассмотрим конкретно такой способ описания эффективности ингибиторов.

Кинетические параметры Π_i , определяемые длиной цепи ингибиранного окисления v . Измеряется начальная скорость ингибиранного окисления w . Выбор условий эксперимента определяется требованиями неравенств, приведенных для случая использования формулы II в работе [1]. При простейшем механизме торможения (протекают только реакции (7) и (8)) формула II упрощается до хорошо известного выражения

$$\omega^{-1} - \omega = P_i w_i^{1/2} [InH]_0,$$

где $\omega = w/w'$ (w и w' — скорости окисления в присутствии и в отсутствие ингибитора соответственно), $P_i = fk_7/\sqrt{k_6}$ л·сек^{1/2}/моль. При сложном механизме торможения зависимость w от $[InH]_0$ дает эффективное значение $P_i \neq fk_7 k_6^{-1/2}$, которое можно обозначить через Π_i . Таким образом, в общем случае параметр Π_i количественно характеризует брутто-эффективность InH (композиции), но не реакционноспособность ингибитора по отношению к перекисным радикалам RO₂, как это делает параметр P_i . Рассмотрим на конкретном примере способ определения P_i (и Π_i).

Изучали скорость ингибиранного фенил-2-нафтиламином окисления расплавленного ПЭ высокого давления в присутствии дикумилперекиси в качестве инициатора. Характеристика полимера и методика эксперимента описаны в работе [3]. На манометрической установке измеряли скорость поглощения кислорода окисляющимся в присутствии ингибитора полимером при 135°.

Из рис. 1, на котором представлена типичная кинетическая кривая ингибиранного окисления ПЭ, видно, что кинетика окисления имеет характер автоускоряющегося процесса. Для определения значения начальной скорости окисления в таких случаях удобно пользоваться методом трансформации кинетических кривых [4]: кривая из координат $[O_2] - t$ трансформируется в координаты $[O_2]^{-1} - t^{-1}$. В этих координатах начальный участок кривой $[O_2] - t$ превращается в прямую линию, по тангенсу угла наклона $\tg \alpha$ которой удается точнее найти w

$$\tg \alpha = \Delta [O_2]^{-1} / \Delta t^{-1} = w^{-1}$$

При постоянной скорости инициирования $w_i = 6,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек измерили зависимость w от $[InH]_0$, которая представлена на рис. 2 (кривая 1). Прямая 2 — результат спрямления кривой $w - [InH]_0$ в координатах $(\omega^{-1} - \omega) - [InH]_0$, тангенс угла наклона которой дает значение $k_7 f / \sqrt{k_6 w_i} = 2,8 \cdot 10^4$ л·сек/моль. Согласно [5], в окисляющемся ПЭ при 135° f для фенил-2-нафтиламина равен 3,3, и $k_7 k_6^{-1/2} = P_i = 6,8$, что близко к значению P_i , найденному в [6].

Другим важным параметром, характеризующим эффективность ингибитора (композиции) является значение «предельной» длины цепи $v_{lim} = \Pi_i$ при $[InH]_0 \rightarrow \infty$. Возможны два варианта зависимости v от $[InH]_0$: когда $v \rightarrow 0$ с ростом $[InH]_0$ и когда $v \rightarrow \text{const} > 0$ с ростом $[InH]_0$. В последнем случае значение v_{lim} показывает, во-первых, что данный ингибитор не способен полностью затормозить окисление, и, во-вторых, точно показывает величину этой предельной скорости ингибиранного окисления. Если исходный полимер не содержит гидроперекиси, то наличие предельной $v_{lim} > 0$ свидетельствует о способности InH (или продуктов его превраще-

ния) продолжать цепи по реакции (10). В этом случае данный ингибитор принципиально не может снизить скорость ингибионного окисления меньше значения $v_{\text{lim}} w_i$, сколько бы его ни вводили.

Зависимость v_{lim} от наличия гидроперекиси в системе количественно характеризует способность ингибитора и продуктов его превращения продолжать цепи по реакции (—7.), что очень важно знать для прогнозирования эффективности данного InH в различных условиях его использования. Поэтому величину отношения $v_{\text{ROOH}}/v_{\text{lim}} = \Pi_3$ целесообразно опреде-

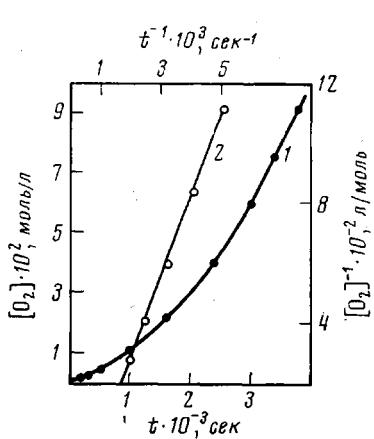


Рис. 1

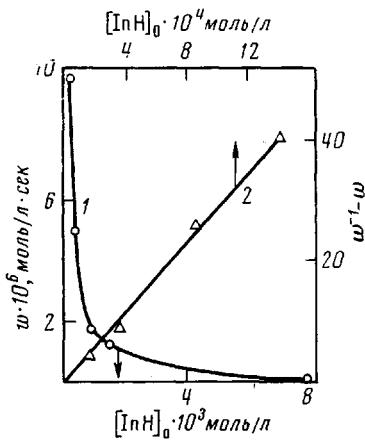


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика ингибионного фенил-2-нафтиламином окисления ПЭ при 135°; $w_i = 6,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек, $[InH]_0 = 1,42 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1) и результат спрямления кривой 1 в координатах $[O_2]^{-1}-t^{-1}$ (2)

Рис. 2. Ингибионное фенил-2-нафтиламином окисление ПЭ при 135°; $w_i = 6,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек

1 — зависимость скорости ингибионного окисления ω от $[InH]_0$; 2 — результат спрямления кривой 1 в координатах $(\omega^{-1}-\omega) - [InH]_0$

лять для каждого ингибитора. Здесь v_{lim} и v_{ROOH} — длина цепи при равных значениях $[InH]_0$ в обоих опытах. Очевидно, что для четкого проявления влияния ROOH ее концентрация в этих опытах максимальна; при этом еще выполняются следующие неравенства: 1) $w_i = w_0 + k_i[I] \gg$ скорости образования радикалов по всем реакциям с участием гидроперекиси; 2) $k_{\text{M}}/[ROOH][InH] \ll w_{i,f}$, т. е. скорость расходования InH по реакции со свободными радикалами больше скорости его молекулярного взаимодействия с гидроперекисью. Диапазон оптимальных концентраций ROOH для модельной реакции окисления низкомолекулярного ПЭ в расплаве лежит в диапазоне $(2,5-5) \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Интересно выявить тенденцию в изменении эффективности действия InH при повышении концентрации алкильных радикалов R' в системе, когда часть обрыва цепей идет по реакции $InH + R'$. Этой цели служит параметр $\Pi_4 = (v_{\text{возд}}/v_{\text{lim}})_{[InH]}$, который сравнивает длину цепи окисления полимера на воздухе и в кислороде при равной концентрации ингибитора в обоих опытах.

Наконец, важным показателем качества ингибитора является значение скорости ингибионного окисления в конце периода индукции. По разным причинам она может быть равна, больше или меньше скорости инициированного окисления w . Поэтому целесообразно ввести параметр $\Pi_5 = w/w_k$, где w_k — «конечная» скорость ингибионного окисления; чем больше Π_5 , тем интенсивнее торможение окисления в конце периода индукции и наоборот.

Параметры, характеризующие длительность торможения. При заданных $[InH]_0$ и w_i длительность торможения прямо пропорциональна величине стехиометрического коэффициента ингибиования f , показывающего, сколько реакционных цепочек оборвалось в среднем в расчете на каждую молекулу исходного ингибитора за все время торможения. Наиболее распространенными методами определения f являются: определение по периоду индукции τ ингибиованного окисления в присутствии инициатора и по кинетике расходования ингибитора. В обоих случаях необходимо, чтобы w_i была известна и постоянна в течение опыта. При определении f по расходованию InH , кроме постоянной w_i , требуется выполнение неравенства $f k_i [InH] \gg k_e [RO_2]$, а также наличие надежной методики анализа на InH , которому не мешают продукты превращения исходного ингибитора. При серийных оперативных испытаниях стабилизаторов это обстоятельство делает предпочтительным первый способ определения f по периоду индукции инициированного окисления τ . Кроме того, для расширения возможностей методики серийных оперативных испытаний нужно ввести еще один параметр, характеризующий длительность торможения f_0 . Дело в том, что измерение малых начальных скоростей окисления связано с большими экспериментальными трудностями и каждый из способов измерения w имеет свой порог чувствительности. В то же время, наиболее эффективные ингибиторы настолько сильно снижают скорость окисления, что она лежит на границе или ниже порога чувствительности установки и не может быть надежно измерена: наблюдается некоторый период «полного» торможения τ_0 . Поскольку величина τ_0 , кроме эффективности InH , зависит также от w_i и $[InH]_0$, удобней всего характеризовать полное торможение значением $f_0 = -\tau_0 w_i / [InH]_0$. Коэффициент f_0 , таким образом, отражает количественно относительную способность исследуемых

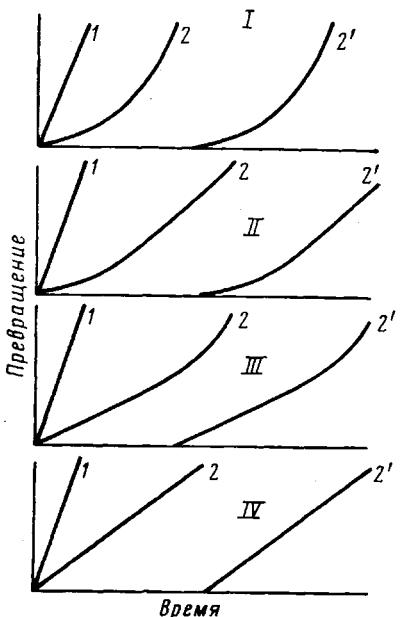


Рис. 3. Типы кинетических кривых ингибиированного окисления в присутствии инициатора

I—IV — типы кривых (1, 2) и их подтипы (2'); 1 — кинетика инициированного окисления в отсутствие ингибитора, 2 — кинетика ингибиированного окисления

InH к «полному» торможению окисления. Очевидно, что при $f_0 > 0$ измеренная экспериментально скорость окисления относится уже не к начальной концентрации ингибитора $[InH]_0$, а к величине $[InH]_{\tau_1} = [InH]_0 - \frac{w_i}{f} \cdot \tau_0$, где τ_1 — момент, к которому относится «начальная» скорость ингибиированного окисления w . При этом могут реализоваться три случая: 1) когда w относится к концентрации $[InH]_{\tau_1}$ исходного ингибитора; 2) w обеспечивается тормозящей активностью продуктов превращения исходного InH ; 3) одновременное торможение исходного InH и продуктов его превращения.

Таким образом, помимо f , характеризующего длительность торможения исходным InH , мы ввели параметр f_0 для обозначения длительности «полного» торможения. Кроме этих параметров, длительность торможения продуктами превращения исходного InH , обладающими антиокислительной активностью, характеризуется своим коэффициентом обрыва f_n . Поскольку раздельное определение f и f_n требует специального исследования (изменения кинетики расходования исходного InH) в серийных испытаниях

целесообразнее определять значение суммарного коэффициента ингиби-
вания

$$f_z = \tau_z w / [InH]_0 = f + f_n$$

Относительно механизма исследуемой реакции коэффициент f несет ограниченную информацию: 1) $f < 2$ возможен, например при интенсивном молекулярном взаимодействии InH с ROOH (или при заметном улетучивании InH), если продукты превращения InH ускоряют окисление; 2) $f = 2$ при простейшем механизме торможения, когда протекают только реакции (7) и (8), а также при механизмах с набором реакций (7), (8), (10); (7), (8), (-7); (7), (8), (-7), (10); 3) $f > 2$ при регенерации исходного ингибитора по реакции (9), а также в случае, когда продукты превращения обладают ингибирующей активностью. В некоторых из этих случаев определение f по кинетике ингибиированного окисления затруднительно или невозможно без измерения кинетики расходования InH. Помимо сведений о механизме торможения и количественной информации о длительности торможения, цель измерений f — выявление структур InH и условий их использования, когда $f \gg 2$, т. е. когда малыми добавками InH можно надолго затормозить окисление.

Однако достаточно полное описание эффективности действия ингибиторов только с помощью рассмотренного набора параметров не всегда возможно. В частности, это касается тех случаев, когда происходит интенсивная регенерация исходного InH или продукты его превращения являются эффективными ингибиторами, а кинетика ингибиированного окисления имеет линейный характер. Как уже было отмечено, в этих случаях трудно или не удается определить параметр f . Большую информацию об эффективности действия InH, а также о типе механизма его действия несет кинетическая кривая ингибиированного окисления. Поэтому описание эффективности действия InH с помощью параметров Π , целесообразно дополнить информацией о кинетике ингибиированного окисления в лаконичной, удобной для сравнения форме. С этой целью все реально встречающиеся кинетики ингибиированного окисления можно разбить на четыре типа (рис. 3). Рассмотрим некоторые варианты механизмов торможения, наиболее характерные для каждого из типов кинетических кривых ингибиированного окисления.

Тип I. К нему относятся кинетические кривые, для которых с самого начала характерно автоускорение, а после выхода из периода индукции $\Pi_5 \leq 1$. Такую кинетику могут дать ингибиторы с механизмами ингибиированного окисления, в которых реакции (-7) и (10) не играют существенной роли. Это является важной особенностью ингибиторов и механизмов торможения, при которых кинетика ингибиированного окисления относится к типу кривых I.

Тип II. Ингибиранное окисление и в этом случае вначале протекает с автоускорением, однако, в отличие от типа I, здесь кинетика раньше принимает линейный характер, причем $\Pi_5 > 1$. Такая кинетика чаще всего будет наблюдаться, когда: а) продукты превращения ингибитора способны тормозить окисление и регенерироваться в актах обрыва цепей. Подстройка нескольких, разных по силе ингибиторов с $f \gg 2$ может дать линейную кинетику ингибиированного окисления, имитируя «отрицательный катализ»; б) продукты превращения исходного InH способны продолжать цепи по реакции (-7).

Таким образом, характерной особенностью ингибиторов и механизмов, дающих тип II кинетики ингибиированного окисления, является важная роль продуктов превращения исходного InH.

Тип III. В отличие от первых двух типов скорость окисления вначале постоянна. Автоускорение наблюдается лишь в конце периода индукции, параметр Π_5 может принимать любое значение. Такая кинетика характерна для ингибиторов, которые сами являются более сильными антиоксидантами, чем продукты их превращения.

Кинетические параметры ингибированного окисления ПЭ в расплаве, 135°

Ингибитор	Окисли-тель	[ROOH] · 10 ²		[InII] · 10 ⁴	w _i · 10 ⁷	w · 10 ⁶	ν	f ₀	f _Σ	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	Тип кинетики	
		моль/л	моль/л	моль/л	моль/л·сек	(л/моль·сек) ^{1/2}										
o-Фенилендиамин	O ₂	0,1	9,4	6,4	24	37		0	<1	<0,1					0,5	II
	O ₂	3,8	9,4	7,8	27	35			<1					0,4	II	
	Воздух	0,1	9,4	6,4	28	43			<1					0,6	II	
ПФДА	O ₂	0,1	7,2	6,4	22	34		0	<1	<0,1					0,8	II
	O ₂	3,8	7,2	7,8	23	30			<1					0,4	II	
	Воздух	0,1	7,2	6,4	23	35			<1					1,1	II	
N,N'-2,5-диметилгептил-ПФДА	O ₂	0,1	25	6,4	12	19		0	2	1±0,3					0,5	II
	O ₂	0,1	40	6,4	9	14			2					0,5	II	
	O ₂	0,1	56	6,4	7	11			3					0,4	II	
	O ₂	3,8	51	7,8	12	16			3					0,5	II	
	Воздух	0,1	25	6,4	8	12			3					1,0	II	
N,N'-Дифенил-ПФДА	O ₂	0,1	3,0	6,4	17	26		0	4,3±1	8±3					0,6	I
	O ₂	3,8	3,9	6,4	13	20			4,5±1					0,7	I	
	O ₂	3,8	3,9	7,8	25	32			3,5±1					0,8	I	
	Воздух	0,1	2,4	6,4	9	14			4±1					1,0	I	
N,N'-Ди-2-нафтил-ПФДА	O ₂	0,1	2,2	6,4	11	17		0	6±1	15±3					0,5	I
	O ₂	0,1	3,5	6,4	8	13			5±1					0,6	I	
	O ₂	3,8	2,0	7,8	16	21			5±1					0,7	I	
	Воздух	0,1	2,0	6,4	6	9			6±1					0,9	II	
N-Изопропил-N'-фенил-ПФДА	O ₂	0,1	1,4	6,4	15	23		0	8±1	20±3					0,8	II
	O ₂	0,1	2,7	6,4	7	11			8±1					1,0	II	
	O ₂	3,8	3,5	7,8	4,5	6			7±1					0,8	I	
	Воздух	0,1	1,4	6,4	8,6	13			9±1					1,1	II	
N,N'-Диоктил-ПФДА	O ₂	0,1	0,53	6,4	4,8	7,5		6±1	30±5	120±20					0,5	I, 2'
	O ₂	0,1	0,87	6,4	3,5	5,5			6±1	30±5				0,6	I, 2'	
	O ₂	0,1	1,5	6,4	3,2	5,0			5±1	25±5				0,8	I, 2'	
	O ₂	3,8	1,8	7,8	14	16			3±1	20±5				0,8	II, 2'	
	Воздух	0,1	0,53	6,4	2	3			16±3	32±5				0,9	II, 2'	

Тип IV. Кинетика окисления липейна в течение всего времени измений. Торможение характеризуется высоким значением стехиометрического коэффициента обрыва f .

Как видно из рис. 3, каждый тип кривой имеет свой подтип. Они отличаются лишь наличием или отсутствием τ_0 .

Таким образом, согласно предлагаемой методике для оценки эффективности ряда ингибиторов достаточно поставить с каждым из них серию из 4–5 опытов по отысканию зависимости w от $[InH]_0$ для нахождения параметров Π_1 , Π_2 , Π_5 , f_2 , f_0 и еще два опыта для определения значений Π_3 и Π_4 . Совокупность этих параметров вместе с указанием типа кинетических кривых достаточно полно и всесторонне характеризует эффективность действия исследуемого ингибитора (композиции) вместе с продуктами превращения. Она вполне достаточна также для правильного выбора наиболее перспективного из ряда InH для дальнейшего детального исследования механизма его действия. Возможности такого экспресс-исследования иллюстрирует следующий эксперимент.

Исследовали шесть ингибиторов – представителей класса ароматических аминов – фенилендиамины. При выборе учитывали, что некоторые из производных парафенилендиамина (ПФДА) являются хорошими стабилизаторами и в качестве таких находят широкое применение в промышленности. Вместе с тем, среди различных классов ингибиторов ароматические амины наименее изучены.

Опыты проводили при 135°, в качестве инициатора использовали перекись дикумила, скорость образования свободных радикалов \bar{w} составляла $6,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. На автоматической манометрической установке измеряли скорость и продолжительность ингибированного окисления полимера и определяли значения f_0 , f_2 . Методом трансформации кинетических кривых с использованием ЭВМ находили значения начальных скоростей окисления, по которым определяли значения параметров Π_j . Анализ данных, приведенных в таблице, позволяет сделать следующие выводы.

ПФДА без заместителей (*o*- и *n*-фенилендиамины) в условиях окисляющегося расплавленного ПЭ не тормозят окисления, так же как и продукты их превращения – тип кинетики II, а $\Pi_5 < 1$.

Наличие заместителей значительно увеличивает реакционную способность ПФДА по отношению к перекисным радикалам RO_2 , однако структура заместителей мало на этом сказывается, хотя эффективность торможения Π_1 меняется более чем на два порядка: $1,0 \cdot 10^3$ для N,N' -2,5-диметилгептил-ПФДА и $120 \cdot 10^3$ для N,N' -диоктил-ПФДА. Действительно, поскольку $\Pi_1 \approx f_{k_7}/k_6$, то, поделив значения Π_1 на сумму $(f_2 + f_0)$, получим отношение $k_7/k_6 \approx \Pi_1$. Положив $k_6 = 10^6$ л/моль·сек, можно провести сравнительную оценку: k_7 оказываются равными $(2,2 \pm 1) \cdot 10^3$ л/моль·сек для всех InH кроме N,N' -2,5-диметилгептил-ПФДА. Вероятно, что 2,5-диметилгептан и *n*-октан одинаково влияют на реакционную способность связей N–H по отношению к RO_2 . Большую разницу в эффективности обоих ингибиторов можно объяснить наличием четырех третичных C–H-связей в молекуле N,N' -2,5-диметилгептил-ПФДА, по которым идет интенсивное окисление ингибитора. Об этом свидетельствует высокое значение Π_2 .

Значение f_2 в ряду исследованных ингибиторов растет. Можно предположить, что значения $f > 2$ обусловлены влиянием продуктов превращения исходных InH [7]. В таком случае тормозящей активностью обладают лишь промежуточные продукты превращения исходных InH, так как конечные продукты ускоряют окисление: $\Pi_5 < 1$.

В той последовательности, в которой InH расположены в таблице, падает эффективность их действия в присутствии гидроперекисей, а эффективность при повышенном содержании R в системе сохраняется на высоком уровне. Это значит, что ПФДА эффективнее будет действовать при окислении в диффузационной области при пониженных температурах, когда концентрация $ROOH$ мала, а R⁺ велика.

Авторы выражают глубокую благодарность Е. Т. Денисову за большую помощь в работе.

Отделение института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Харитонов, В. В. Федорова, Высокомолек. соед., A18, № 7, 1976.
2. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2222.
3. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, 15, 866, 1974.
4. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, В. В. Федорова, Кинетика и катализ, 16, 332, 1975.
5. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Ж. физ. химии, 47, 2425, 1973.
6. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
7. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2331.