

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 8

УДК 541.64:536.4

РОЛЬ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ В ТЕРМООКИСЛЕНИИ РАСПЛАВА
ПОЛИСТИРОЛА

Гольдберг В. М., Есенин В. Н., Красоткина И. А.

Получены кинетические кривые поглощения кислорода и накопления гидроперекиси ПС в расплаве. Температурный диапазон окисления 180—210°, давление кислорода 200 tor. Начальные участки кинетических кривых аппроксимируются параболической зависимостью. Экспериментальные результаты обсуждаются в рамках простой модели вырожденно-разветвленной цепной реакции. Показано, что гидроперекись является продуктом, ответственным за вырожденное разветвление. При 200° и выше заметный вклад в кинетику термоокисления дает термоокислительное инициирование. Экспериментальные данные согласуются с предположением о том, что не весь кислород переходит в анализируемую гидроперекись.

Кинетика и механизм термоокисления в расплаве изучены не так подробно, как в твердой фазе. Имеющаяся в литературе информация об окислении расплава ПС недостаточна и в определенной степени противоречива. В оксиде ПС, полученному при 200°, гидроперекиси не было обнаружено даже качественно [1]. Можно было полагать, что это связано с их низкой термостойкостью. Кинетика распада гидроперекиси ПС, синтезированной при низкой температуре [2], подтверждала это предположение. Однако при 270—320° гидроперекиси проявляются в оксиде в значительных концентрациях [3] ($\sim 10^{-4}$ моль/кг ПС), и кинетическая кривая их накопления проходит через максимум, как это обычно бывает при автоокислении углеводородов [4] и полимеров [5]. Несмотря на детальный анализ продуктов и измерение кинетики накопления гидроперекисей, в работе [3] не было приведено прямых экспериментальных доказательств того, что при окислении в расплаве ПС гидроперекиси являются единственным первичным промежуточным продуктом окисления, ответственным за вырожденное разветвление. Кроме того, окисление протекало в диффузионной области, что значительно осложняло интерпретацию экспериментальных кинетических кривых. В нашей работе [6] были измерены скорости окисления ПС в широком диапазоне давлений кислорода и показано, что экспериментальные данные хорошо описываются обычной схемой окисления углеводородов в жидкой фазе с учетом влияния кислорода на эффективную вероятность вырожденного разветвления, но кинетические кривые накопления гидроперекисей, полученные нами при 200° [7], не позволили на количественном уровне определить их роль в термоокислении ПС.

В настоящей работе измерены кинетика поглощения кислорода и накопления гидроперекисей ПС в расплаве при нескольких температурах (от 180 до 210°) и давлении кислорода 200 tor.

ПС синтезирован радикальной полимеризацией свежеперегнанного стирола в вакууме с использованием перекиси бензоила в качестве инициатора, переосажден из бензольного раствора этанолом и высущен в вакууме при 60° до постоянного

веса [8]. Функция ММР была определена методом температурного осаждения [9]: $\bar{M}_w=180\,000$, $\bar{M}_n=120\,000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,5$.

Скорость окисления ПС измеряли на статической манометрической установке в ампулах с поверхностью дна $\sim 5 \text{ см}^2$. Величина навески ПС не превышала 10 мг, так что толщина пленки ПС на дне ампулы была не больше 15 мкм. Окисление пленок такой толщины в исследованном диапазоне температур и при давлении кислорода 200 тор проходило в кинетической области. Чувствительность установки в этих условиях составляла $\sim 1,5 \cdot 10^{-7}$ моль O_2 . Перед опытом пленку полимера прогревали в вакууме в течение получаса.

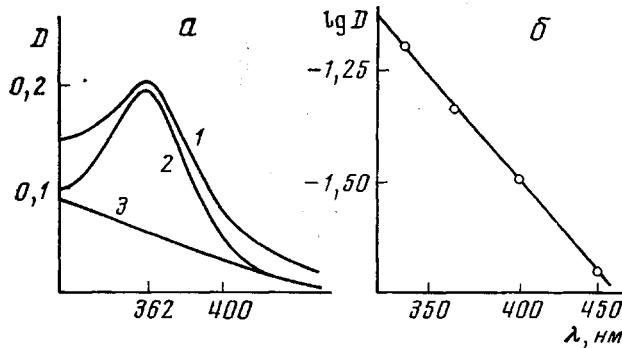


Рис. 1. Спектры поглощения:

а — отфильтрованных растворов: 1 — окисленного ПС в смеси уксусной кислоты — метиленхлорид — изопропиловый спирт — КІ; 2 — иода в той же смеси; 3 — окисленного ПС в реакционной смеси без добавления КІ; *б* — раствора окисленного ПС в реакционной смеси без добавления КІ после отфильтровывания выставшего ПС в координатах $\lg D - \lambda'$

Гидроперекиси анализировали иодометрически. К 1 мл раствора окисленного образца ПС в метиленхлориде приливали 0,25 мл уксусной кислоты, 2 мл изопропилового спирта и после вытеснения кислорода воздуха углекислым газом 1,75 мл насыщенного раствора КІ в изопропиловом спирте. Количество выделяющегося иода определяли спектрофотометрически [10] на спектрофотометре «Specord UV-VIS» не менее чем через 10 час. после начала анализа. Мольный коэффициент экстинкции иода определяли по поглощению растворов навесок возгоннаного иода в этой системе ($\varepsilon=4,84 \cdot 10^4 \text{ л/моль}$). Однако изучение спектров, получающихся при анализе растворов проб окисленного ПС, показало, что их количественного совпадения со спектром чистого иода нет (кривая 1 и 2 рис. 1, *а*). Можно было предположить, что искажение спектров связано с поглощением света, которое вызвано небольшим количеством эмульсии полимера, прошедшего через поры фильтра при фильтровании анализируемого раствора. На этом же рисунке (кривая 3) показан спектр раствора образца окисленного ПС со всеми реактивами анализа, кроме КІ. ПС, выпавший при добавлении к его раствору в метиленхлориде изопропилового спирта и уксусной кислоты, отфильтровывали в точно таких же условиях, как при обычном анализе иода, выделяющегося за счет взаимодействия КІ с гидроперекисью ПС. Спектр эмульсии не имеет характерных экстремумов и в диапазоне волн от 330 до 400 нм представляет собой прямую линию в координатах $\lg D - \lambda$ (рис. 1, *б*). Спектр чистого иода характеризуется тем, что имеет максимальную оптическую плотность D_{\max} при $\lambda_{\max}=362 \text{ нм}$, $D_{\min}=\frac{1}{2}$ при $\lambda_{\min}=331 \text{ нм}$ и $D'=\frac{1}{3}D_{\max}$ при $\lambda'=\lambda_{\max}+(\lambda_{\max}-\lambda_{\min})=\frac{1}{3}(362-331)=393 \text{ нм}$. Очевидно, поскольку λ' и λ_{\min} одинаково отстоят от λ_{\max} , в силу логарифмической зависимости D от λ в спектре мутности раствора в этом диапазоне волн $\Delta D_{\lambda_{\max}}=\sqrt{\Delta D_{\lambda_{\min}} \Delta D_{\lambda'}}$, где ΔD относится к добавочной оптической плотности за счет мутности раствора. Используя эти соотношения, методом последовательных приближений можно из экспериментальных данных определить D_{\max} , относящуюся к оптической плотности раствора выделившегося иода и, следовательно, концентрацию иода. Расчет проводился циклами. В конце каждого цикла определяли величину поправки на мутность при $\lambda_{\max}-\Delta D_{\lambda_{\max}}$, введение которой в оптическую плотность при λ_{\max} дает исходную величину для начала следующего цикла. Конкретный пример расчета приведен в таблице.

На рис. 2 приведены кинетические кривые поглощения кислорода при 180—210°. Кинетика окисления ПС имеет четко выраженный автоускоренный характер. Температурный ход величины максимальной скорости окисления в аррениусовых координатах хорошо аппроксимируется прямой, из углового коэффициента которой определяется эффективная

энергия активации максимальной скорости окисления $E_{\text{акт}} = (28,7 \pm 0,5) \text{ ккал/моль}.$

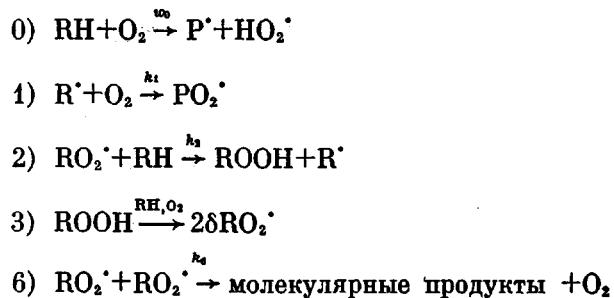
На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления гидроперекисей при 180–200°. Кривые, особенно при низких температурах, имеют четко выраженную S-образность, проходят через максимум, величина и время достижения которого зависят от температуры.

Кинетическая схема термоокисления полимеров за последнее время дополнена многими элементарными актами и различными параметрами. Кроме используемого и в жидкофазном окислении коэффициента выхода

Оптическая плотность раствора иода с учетом поправок на мутность

Используемая величина	Номер расчетного цикла				
	1	2	3	4	5
$D_{\lambda_{\text{макс}}} \cdot 10^{-2}$	20,0	17,7	16,8	16,3	16,1
$D_{\lambda_{\text{мин}}} \cdot 10^{-2}$	14,0	8,85	8,4	8,15	8,05
$D_{\lambda'} \cdot 10^{-2}$	8,0	5,9	5,6	5,4	5,35
$\Delta D_{\lambda_{\text{мин}}} = D_{\lambda_{\text{мин}}} - \frac{1}{2}D_{\lambda_{\text{макс}}}$	4,0	5,15	5,6	5,85	5,95
$\Delta D_{\lambda'} = D_{\lambda'} - \frac{1}{3}D_{\lambda_{\text{макс}}}$	1,3	2,1	2,4	2,6	2,65
$\Delta D_{\lambda_{\text{макс}}} = \sqrt{\Delta D_{\lambda_{\text{мин}}} \Delta D_{\lambda'}}$	2,3	3,2	3,7	3,9	4,0
$D_{\lambda_{\text{макс}}} = D_{\lambda_{\text{макс}}} - \Delta D_{\lambda_{\text{макс}}}$	17,7	16,8	16,3	16,1	16,0

радикалов при распаде гидроперекиси δ , в работах [11, 12] вводится также коэффициент α выхода анализируемых (устойчивых) гидроперекисей при поглощении 1 моля кислорода; показано, что полимерные радикалы R^{\cdot} могут играть существенную роль в кинетике окисления даже при значительных давлениях кислорода [13]. Распад гидроперекисей также может идти различными путями — с участием радикалов R^{\cdot} , RO^{\cdot} , RO_2^{\cdot} , субстрата RH, парами или даже целыми блоками, получающимися при эстафетной передаче цепи вдоль одной макромолекулы. Однако необходимость введения большинства из этих параметров и стадий показана для термоокисления полиолефинов в твердой фазе. При описании нашего процесса будет использована схема с минимально необходимым числом элементарных реакций:



В целях упрощения расчетов делаются обычные предположения.

1. Радикалы, образующиеся при распаде гидроперекиси, очень быстро превращаются в RO_2^{\cdot} с поглощением молекулы кислорода на каждый образовавшийся радикал.

2. Влиянием радикалов R^{\cdot} на кинетику окисления при достаточно больших давлениях кислорода можно пренебречь.

3. Концентрация [RH] является постоянной величиной.

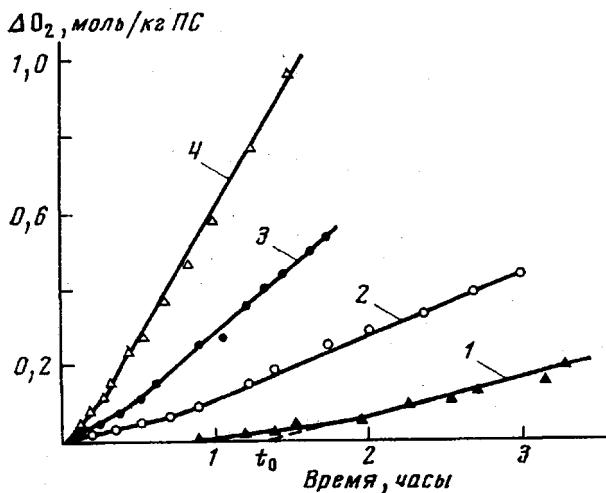


Рис. 2. Кинетические кривые автоокисления ПС при давлении кислорода 200 torr и температурах: 1 – 180, 2 – 190, 3 – 200, 4 – 210°

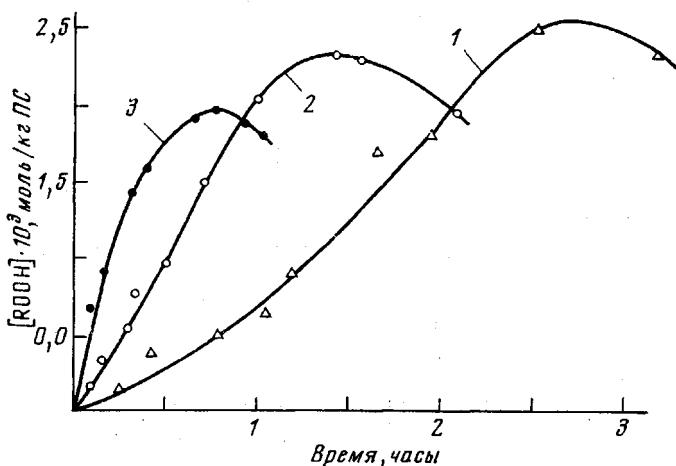


Рис. 3. Кинетические кривые накопления гидроперекисей при автоокислении ПС. Давление кислорода 200 torr при 180 (1), 190 (2), 200° (3)

4. Распад гидроперекиси осуществляется по мономолекулярному закону.

5. Скорость термоокислительного инициирования w_0 уже на начальных стадиях процесса пренебрежимо мала по сравнению со скоростью разветвления.

6. Концентрация радикалов RO_2^\cdot считается квазистационарной. При этих условиях

$$d[\text{O}_2]/dt = k_2[\text{RO}_2^\cdot][\text{RH}] + 2\delta k_3[\text{ROOH}] - k_4[\text{RO}_2^\cdot]^2 \quad (1)$$

$$d[\text{ROOH}]/dt = k_2[\text{RO}_2^\cdot][\text{RH}] - k_4[\text{ROOH}] \quad (2)$$

$$d[\text{RO}_2^\cdot]/dt = 2\delta k_3[\text{ROOH}] - 2k_4[\text{RO}_2^\cdot]^2 \approx 0 \quad (3)$$

Откуда из выражения (3) $[RO_2^{\cdot}] = \sqrt{\frac{\delta k_3 [ROOH]}{k_8}}$

$$[ROOH] = [ROOH]_{\max} (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t})^2 \quad (4)$$

$$[ROOH]_{\max} = \frac{\delta k_2^2 [RH]^2}{k_8 \cdot k_3} \quad (5)$$

Подстановка полученных значений $[ROOH]$ и $[RO_2^{\cdot}]$ в выражения (1) и интегрирование (1) дает выражение для кинетической кривой поглощения кислорода

$$[O_2] = \frac{\delta k_2^2 [RH]^2}{k_8} \left[(1+\delta)t - 2 \left(\frac{1+2\delta}{k_3} \right) (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t}) + \frac{\delta}{k_3} (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t}) \right]$$

При $t \sim \infty$ эта кривая асимптотически приближается к прямой

$$[O_2]' = \frac{\delta k_2^2 [RH]^2}{k_8} \left[(1+\delta)t - \frac{2+3\delta}{k_3} \right], \quad (6)$$

тангенс угла наклона которой

$$w_{\max} = \frac{\delta (1+\delta) k_2^2 [RH]^2}{k_8}, \quad (7)$$

а отсекаемый на оси абсцисс отрезок равен

$$t_0 = \frac{2+3\delta}{(1+\delta) k_3}, \quad (8)$$

Если экспоненты в выражениях (4) и (6) разложить в степенные ряды и ограничиться первыми членами разложения, то для начальных участков кинетической кривой поглощения кислорода и накопления гидроперекисей получаются следующие формулы:

$$[O_2] = w_{\max} \frac{k_3}{2} t^2 \quad (9)$$

$$[ROOH] = [ROOH]_{\max} \frac{k_3}{4} t^2, \quad (10)$$

т. е. кинетические кривые представляют собой параболические зависимости, которые были получены теоретически и наблюдались экспериментально при автоокислении как полимеров [5], так и низкомолекулярных углеводородов [14].

Следует отметить, что соотношения (9) и (10) получены из выражений (6) и (4) и не являются независимыми, поэтому параболическая зависимость в кинетике окисления не исключает того, что более полный участок тех же самых кривых будет хорошо аппроксимироваться экспонентой (уравнение 4) или суперпозицией экспонент и прямой (уравнение 6).

На рис. 4 показаны начальные участки кинетических кривых поглощения кислорода и накопления гидроперекиси при 180° в зависимости от t^2 . Соответствующие экспериментальные точки удовлетворительно аппроксимируются прямыми, проходящими через начало координат в согласии с уравнениями (9), (10). Соотношение (4) также удовлетворительно описывает экспериментальные данные по накоплению гидроперекиси при $180-200^\circ$ (рис. 5), где кинетические кривые накопления ROOH представля-

лены в координатах $-\ln \left(1 - \sqrt{\frac{[ROOH]}{[ROOH]_{\max}}} \right)$ — время. Однако прямая, получающаяся из опытов при 200° , не проходит через начало координат, а от-

секает на оси абсцисс некоторое отрицательное время. То же можно сказать и о кинетических кривых поглощения кислорода при 200–210°.

Полученные данные доказывают, что гидроперекиси являются разветвляющим агентом реакции автоокисления ПС, так как скорость окисления — производная кинетической кривой по времени — на начальных участках пропорциональна квадратному корню из концентрации гидроперекиси. В определенной степени эти результаты свидетельствуют и в

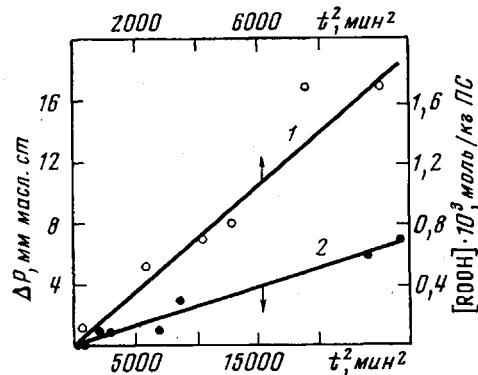


Рис. 4. Зависимость кинетики накопления гидроперекисей (1) и поглощения кислорода (2) от квадрата времени при 180° ; давление кислорода 200 torr

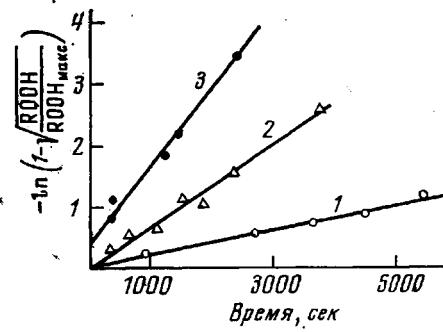


Рис. 5. Кинетические кривые накопления гидроперекисей ПС в координатах уравнения (4) при 180 (1), 190 (2) и 200° (3)

пользу мономолекулярного распада гидроперекиси — во всяком случае в начале реакции при небольших концентрациях ROOH. Для проверки этого вывода была изучена кинетика распада гидроперекиси в вакууме при 180° . На рис. 6, а приведена кинетическая кривая распада гидроперекиси ПС, полученной окислением полимера при 180° за время ~ 2 часа. В полулогарифмических координатах, начиная с $[ROOH]=0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, кинетика распада ROOH аппроксимируется прямой, из углового коэффициента которой получается величина $k_3=4,2 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ (рис. 6, б). Отклонение от закона мономолекулярного распада в начале разложения гидроперекиси при ее больших концентрациях может быть вызвано влиянием продуктов окисления, индуцированным распадом гидроперекиси, бимолекулярным распадом в блоках и другими причинами. Изучение механизма распада гидроперекиси ПС с учетом этих факторов составляет предмет специального исследования и выходит за рамки настоящей работы. Здесь следует отметить, что эффективная константа распада гидроперекиси вначале больше той, которая получается при достаточно большом времени, в 3 раза и составляет $1,2 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$. Из результатов, представленных на рис. 5, согласно соотношению (4) получаем $k_3=4,3 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$. Кроме того, из отрезка t_0 , отсекаемого асимптотой кинетической кривой 1 на рис. 2 по уравнению (8), также можно провести оценку $k_3=(4-5) \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ для $0 < \delta < 1$. Таким образом, три независимых метода определения эффективной константы скорости распада гидроперекиси — по накоплению при автоокислении, по распаду в вакууме и по характеристическому времени автоускорения — дают практически одну и ту же величину.

Метод оценки константы скорости распада ROOH по характеристическому времени автоускорения — интегральному периоду индукции t_0 — достаточно корректен лишь в том случае, если в системе нет примесей ингибиторов или инициаторов, или если скорость термоокислительного инициирования w_0 достаточно мала. Результаты кинетической обработки экспериментальных данных на рис. 4, 5, где соответствующие прямые проходят через начало координат, показывают, что в условиях этих опытов (при 180 – 190°), такие предположения справедливы. Однако уже при 200° , ког-

да такая интерпретация приводит к «отрицательному» времени начала реакции и по поглощению кислорода и по накоплению гидроперекисей, необходимо вносить корректизы. В данном случае, по-видимому, на кинетику влияет резкий рост с температурой w_0 . Суммарный вклад этой реакции за время автоускорения может быть оценен по величине «отрицательного» времени начала окисления: чем больше температура, тем больше эта величина.

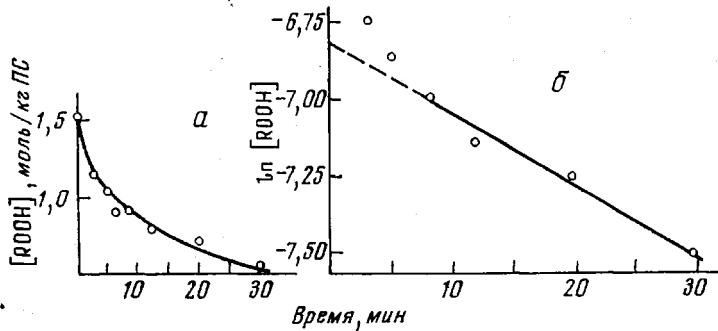


Рис. 6. Распад гидроперекиси ПС в вакууме при 180°:
а — кинетическая кривая; б — полулогарифмическая аноморфоза кинетической кривой

По данным рис. 5 можно определить эффективную энергию активации брутто-распада гидроперекисей, которая составляет (36 ± 1) ккал/моль. Эта энергия близка к энергии связи О—О. Предэкспонент k_0 , равный $8,1 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹, также близок к соответствующей величине для мономолекулярной реакции. Возможно, что в начальной стадии окисления именно гомолитическая реакция ROOH по связи О—О определяет кинетику распада гидроперекиси ПС. Тот факт, что при более низких температурах (60–140°) энергия активации существенно ниже ($E_{\text{аф}}=19$ ккал/моль [2]) может объясняться значительным замедлением мономолекулярного распада при понижении температуры, а также тем, что распадаются гидроперекиси в блоках.

В соответствии с соотношениями (5) и (7), максимальная концентрация гидроперекисей $[ROOH]_{\text{макс}}$ должна иметь температурный ход, определяемый разностью энергий активации $w_{\text{макс}}$ и E_3 , т. е. в наших условиях $E_{\text{аф}}^{[ROOH]_{\text{макс}}} \approx 7$ ккал/моль. Из данных рис. 3 можно получить зависимость $[ROOH]_{\text{макс}}$ от $1/T$, из углового коэффициента которой $E_{\text{аф}}^{[ROOH]_{\text{макс}}} = -6,2$ ккал/моль, что весьма близко к предсказываемой величине.

Однако есть одно существенное расхождение экспериментальных данных с использованной кинетической схемой. Из сопоставления выражений (5) и (7) вытекает, что

$$w_{\text{макс}} = k_3(1+\delta)[ROOH]_{\text{макс}} \quad (11)$$

Однако величины $w_{\text{макс}}$, вычисленные по уравнению (11), оказываются заниженными более чем на порядок по сравнению с экспериментальными величинами уже при максимально возможной величине $\delta=1$. Для приведения в соответствие кинетической схемы и экспериментальных данных необходимо допустить, как это было сделано в работах [11, 12], что не весь кислород переходит в анализируемую гидроперекись. При расчете схемы соответствующий коэффициент α войдет в первый член правой части уравнения (2). В результате величина $[ROOH]_{\text{макс}}$ станет равной $\frac{\delta\alpha^2k_2^2[RH]^2}{k_6k_3}$ [12], а максимальная скорость окисления

$$w_{\text{макс}} = \frac{\delta(\delta+1)\alpha k_2^2 [RH]^2}{k_6} \quad \text{и} \quad \frac{\alpha}{(\delta+1)} = \frac{[ROOH]_{\text{макс}} k_3}{w_{\text{макс}}}$$

Поскольку величина константы k_3 при $[ROOH]_{\max}$, а также значения δ неизвестны, то по экспериментальным данным может быть проведена лишь оценка $\alpha > 0,04$.

В уравнении для определения α , предложенном в работе [13], согласно которому $\alpha = k_3 [ROOH]_{\max} / w_{\max}$, по-видимому, не учитывается нецепная составляющая скорости окисления — коэффициент $1 + \beta$, величина которого в общем случае может изменяться от 1 до 2.

Сопоставление полученных в нашей работе данных с результатами наших предыдущих исследований [6] показывает, что в принятую ранее схему окисления ПС необходимо ввести определенные корректизы. В работе [6] предполагалось, что вероятность вырожденного разветвления, которая отождествлялась с δ -эффективностью распада гидроперекиси на радикалы, растет с увеличением концентрации O_2 до некоторого предельного значения δ_{\max} . В рамках принятой в [6] модели величина δ_{\max} близка к единице. Из этого вытекает, что длина цепи $v \approx 1$. Однако сравнение скорости распада гидроперекиси $k_3 [ROOH]_{\max}$ со скоростью окисления w_{O_2} показывает, что даже при максимальной возможной эффективности распада гидроперекиси на радикалы $v \approx 25$, а если $\delta < 1$, то v соответственно увеличивается, так как $v_{\text{аф}} = w / \delta k_3 [ROOH]$. Очевидно также, что величина коэффициента выхода гидроперекиси при поглощении $O_2 \alpha$, какова бы ни была его природа, входит в фактор разветвления f , так же как величина δ . Если f определить как отношение стационарной скорости окисления $w_{\text{ст}}$ и максимальной возможной w_{\max} при данной температуре, то

$$f = \frac{w_{\text{ст}}}{w_{\max}} = \frac{\alpha^2 \delta (1 + \delta) \frac{k_2^2}{k_6} [\text{RH}]^2}{2 \frac{k_2^2}{k_6} [\text{RH}]^2} = \frac{\alpha^2 \delta (1 + \delta)}{2}$$

Принятая в работах [12, 13] гипотеза объясняет появление $\alpha < 1$ как следствие быстрого распада блоков гидроперекиси под действием алкильного радикала, находящегося в той же макромолекуле. Подобная реакция устойчивой гидроперекиси с радикалом (цепной распад) не приводит к увеличению радикалов и сказывается на уменьшении δ . Таким образом, может оказаться, что коэффициенты α и δ не являются независимыми.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Beachell, L. K. Smile, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1635, 1967.
2. J. Dulog, K. H. David, Makromolek. Chem., 145, 67, 1971.
3. H. H. G. Ellinek, S. N. Lipovac, Makromolecules, 3, 231, 1970.
4. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 112, 457, 1957.
5. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
6. В. М. Гольдберг, М. М. Белицкий, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A17, 2243, 1975.
7. В. М. Гольдберг, М. М. Белицкий, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A18, 1549, 1976.
8. У. Р. Сёрпенсен, Т. Д. Кемпбелл, Препаративные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A13, 666, 1971.
10. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 350, 1974.
11. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 91, 1974.
12. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 220, 1364, 1975.
13. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 15, 1422, 1974.
14. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов, «Наука», 1965.