

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1982

УДК 541.64:547.565

ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫЕ ФЕНОЛЫ — АНТИОКСИДАНТЫ ДЛЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ. СВЯЗЬ АНТИОКСИЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ СО СТРОЕНИЕМ

Рогинский В. А.

Обзор

Рассматривается зависимость антиокислительной активности фенольных антиоксидантов (PhOH) от их строения. Приведены экспериментальные данные о реакционной способности PhOH и образующихся из них феноксильных радикалов (PhO^{\cdot}). Даны корреляционные соотношения, позволяющие оценить константы скорости элементарных стадий в тех случаях, когда экспериментальные данные отсутствуют. Для нескольких вариантов реакционной схемы приведен кинетический анализ ингибированного автоокисления полиолефинов как с учетом, так и без учета побочных реакций. Получены аналитические выражения, позволяющие рассчитать основные параметры процесса. Показано, что различия в антиокислительной активности обусловлены главным образом различным вкладом побочных реакций.

Введение

Фенольные антиоксиданты (PhOH), и прежде всего пространственно-затрудненные фенолы, широко используются для защиты полиолефинов от термоокислительной деструкции. Способность антиоксиданта тормозить цепное окисление или антиокислительную активность чаще всего характеризуют периодом индукции $\tau_{\text{инд}}$ — временем, в течение которого скорость процесса принципиально ниже, чем в отсутствие антиоксиданта. Полнее антиокислительная активность описывается зависимостью $\tau_{\text{инд}}$ от $[\text{PhOH}]$, кинетикой окислительных процессов и снижения $[\text{PhOH}]$, а также изменением физико-химических свойств полимера в периоде индукции. Так, на зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от $[\text{PhOH}]$ часто наблюдают излом — выше некоторой критической концентрации $[\text{PhOH}]_{\text{крит}}$ величина $\tau_{\text{инд}}$ резко возрастает. Подобных данных в литературе, однако, немного, чаще всего информация об антиокислительной активности ограничена величиной $\tau_{\text{инд}}$ при некотором значении $[\text{PhOH}]$.

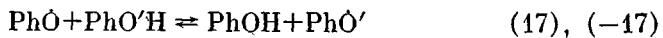
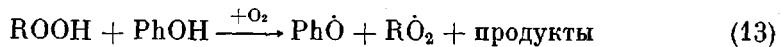
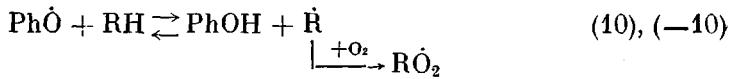
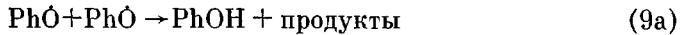
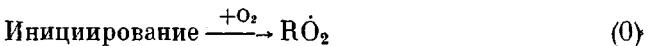
В данной системе PhOH — окисляемый субстрат (RH) антиокислительная активность может изменяться в широких пределах прежде всего из-за большой чувствительности кинетики цепного процесса окисления к примесям. В случае полимеров положение усугубляется весьма сильным влиянием на кинетику степени кристалличности, стереорегулярности, размеров надмолекулярных образований, молекулярной подвижности, а также специфичных для полимеров примесей — фрагментов катализаторов (инициаторов), вошедших в состав макромолекул, сшивок, разветвлений и т. д., нарушающих регулярность структуры, — избавиться от которых практически невозможно. В реальных условиях PhOH расходуется не только в химических реакциях, но и в результате испарения. Из сказанного ясно, что абсолютные характеристики антиокислительной активности можно надежно сравнивать только в пределах одной работы (серии работ), однако относительная величина активности, полученная в разных работах, в значительно меньшей степени чувствительна к рассмотренным выше факторам.

Задача настоящего обзора — сопоставление антиокислительной активности фенольных соединений при автоокислении полиолефинов с реакционной способностью PhOH при контролированном изменении их струк-

туры, а также радикальных и молекулярных продуктов превращения PhOH. Многие монографии и обзоры, посвященные ингибиранному окислению, либо устарели, либо подходят к проблеме чисто эмпирически. В то же время только кинетический анализ достаточно реальной схемы позволяет проводить научно обоснованный подбор антиоксидантов. В работах [1–3] дается строгий кинетический анализ ингибиранного окисления, но на основании упрощенного механизма. При этом совместно рассматриваются антиоксиданты с сильно различающимися свойствами. Многие тонкие детали связи антиокислительной активности со строением при этом, естественно, теряются. Кроме того, в этих работах главное внимание уделено пограничной области окисления (в основном инициированного) при небольших концентрациях антиоксиданта, когда скорости ингибиранного и неингибиранного процессов еще сравнимы. Практический же интерес представляет автоокисление при высоких «технологических» концентрациях антиоксиданта ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-1} моль/л), которые, как правило, выше критических. С точки зрения кинетики эта область глубокого ингибиования весьма своеобразна, кинетическая картина здесь во многом проще, чем в переходной области [4, 5].

Ограничение круга рассматриваемых антиоксидантов обусловлено не только желанием более подробно проследить связь активности со строением PhOH, но также тем, что по существу только для пространственно-затрудненных фенолов более или менее надежно установлен механизм ингибиранного окисления. Если данных об активности фенолов в полиолефинах довольно много, то информация о кинетике элементарных стадий в полимерных средах появилась лишь в самое последнее время и пока явно недостаточна. Поэтому приходится привлекать данные о соответствующих реакциях в жидкой фазе.

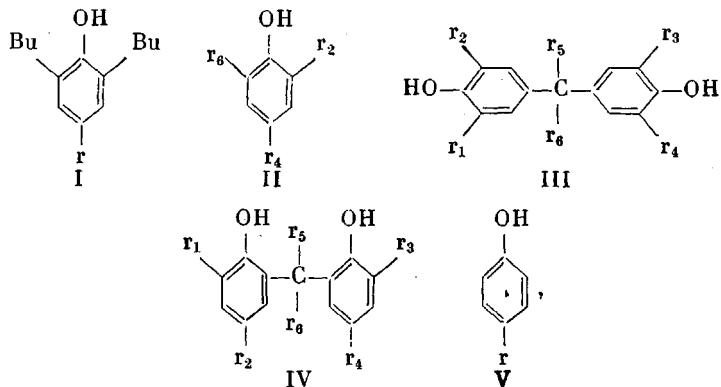
Ниже приведена кинетическая схема ингибиранного автоокисления RH при достаточно больших значениях P_{O_2} ($[R] \ll [RO_2]$) и таких концентрациях PhOH, когда квадратичный обрыв ($2RO_2 \rightarrow$ продукты) полностью подавлен¹. Опущены некоторые реакции, роль которых, как показывает анализ, в данных условиях явно несущественна или пока неясна, а также процессы с участием всех молекулярных продуктов превращения PhOH, кроме хинолидных перекисей (QP).



¹ Используется в основном нумерация реакций, принятая в работе [1].

Связь антиокислительной активности PhOH со строением (феноменология)

Влияние летучести. Реальная антиокислительная активность часто отличается от «идеальной», обусловленной только совокупностью химических реакций. Основным «нехимическим» фактором, определяющим антиокислительную активность PhOH²



в полиолефинах, является летучесть. Коэффициент диффузии таких PhOH, как ионол в ПЭ и ПП, уже при 100° превышает 10^{-9} см²·с⁻¹ [6]; они должны испаряться из пленки полимера толщиной ~0,1 мм за несколько часов. Специальное изучение кинетики испарения PhOH-I из пленки ПП толщиной 0,5 мм при 140° [7] показало, что время $\tau_{0,5}$ испарения половины PhOH изменяется от нескольких десятков минут (*r*=H, CH₃, C₂H₅) до нескольких десятков часов (*r*=C₁₈H₃₇), причем величина lg($\tau_{0,5}$) уменьшается линейно с ростом ММ.

Было неоднократно показано [8–11], что антиокислительная активность фенолов с низкой ММ резко снижается, если существуют благоприятные условия для испарения. Именно этим обстоятельством часто объясняется более высокая активность фенолов с большой ММ (в том числе бисфенолов и полифенолов). Поэтому приходится с осторожностью относиться к каждому факту снижения активности с уменьшением ММ, поскольку такой эффект может быть реально обусловлен увеличением летучести. Отметим, что практически все промышленные антиоксиданты для полиолефинов имеют $M > 300–400$.

Монофенолы. 2,4,6-Триалкилированные PhOH типа II довольно хорошо изучены. Ниже приведены относительные значения $\tau_{\text{инд}}$ для PhOH-II с различными заместителями при стабилизации нефтяных продуктов по данным работы [11] (стандарт – ионол ($\tau_{\text{инд}}=100$)).

<i>r</i> ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
<i>r</i> ₄	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
<i>r</i> ₆	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
$\tau_{\text{инд}}$	~0	10	14	51	32	118	170	100	125

Можно видеть, что при увеличении числа *n*-алкильных групп антиокислительная активность быстро растет, замена одной *n*- (или *втор-*) алкильной группы на *трет-*алкильную в положениях 2 и 6 (но не 4!) приводит к дополнительному росту активности, дальнейшее увеличение числа *трет-*алкильных групп вызывает ее снижение. Наиболее выгодным, по-видимому, является следующее замещение: *r*₂=*r*₄=*n*- (или *втор-*) алкил, *r*₆=*трет-*алкил [11]. Фенольные антиоксиданты с *o*-фенильными заместителями значительно менее эффективны, чем их алкилированные аналоги, особенно при высоких температурах [10].

Значительно хуже исследованы PhOH с гетерозаместителями. Электроотрицательные заместители однозначно снижают антиокислительную активность [11], и соответствующие PhOH практически не используются как антиоксиданты. По данным работы [10], *n*-алкоксифенолы в ПП при

² Ви здесь и далее означает *трет-*бутил.

Таблица 1

Относительные значения $\tau_{\text{инд}}$ для бисфенолов III и IV в ПП при 180°
([PhOH]=0,05 моль/л [13–16])

r_1	r_2	r_3	r_4	$\tau^*_{\text{инд}}$ для бисфенолов типа									
				III		IV		III		IV		III	
				$r_5=H$	$r_6=H$	$r_5=CH_3$	$r_6=H$	$r_5=CH_3$	$r_6=CH_3$	$r_5=CH_3$	$r_6=H$	$r_5=C_6H_5$	$r_6=H$
H	H	H	H	0,24	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,61	0,68	0,60	—	0,27	0,25	—	—	—	—
C(CH ₃) ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃	CH ₃	0,92	1,00	0,97	1,00	0,42	0,33	0,96	0,08	—	—
C(CH ₃) ₃	0,66	0,37	0,63	0,52	0,38	0,15	—	—	—	—			
CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	—	—	0,97	0,61	—	—	—	—	—	—

* $\tau_{\text{инд}} = (\tau_x - \tau_0) / (\tau_{\text{ст}} - \tau_0)$, где τ_0 , τ_x и $\tau_{\text{ст}}$ — время, за которое 0,02 г ПП поглощает 0,5 мл O_2 в отсутствие антиоксиданта, в присутствии исследуемого PhOH и стандартного PhOH — бисфенола 2246 соответственно.

Таблица 2

$\tau_{\text{инд}}$ для бисфенолов III и IV в ПЭ при 110 (0,01% PhOH) и 150° (5% PhOH) [11]

r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	$\tau_{\text{инд}}$ при 110° (дни) для бисфенолов		$\tau_{\text{инд}}$ при 150° (ч) для бисфенолов	
						III	IV	III	IV
C(CH ₃) ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	H	10,5	10,0	—	23,8
C(CH ₃) ₃	H	H	—	3,5	44,6	9,8			
C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	CH ₃	—	—	29,4	—

120–140° менее эффективны, чем алкилированные аналоги, хотя при стабилизации нефтяных продуктов антиокислительная активность таких PhOH довольно высока [11]. Наличие гетерозаместителя, отделенного от бензольного кольца одной или несколькими метиленовыми группами, слабо влияет на активность. Так, PhOH-I с $r=r=\text{CH}_2X$, где $X=H, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ и т. д., в полибутадиене при 130° близки по антиокислительной активности [12].

Бисфенолы. Как и в случае монофенолов, активность бисфенолов зависит от природы заместителей. Из данных табл. 1 и 2 можно сделать следующие выводы: активности бисфенолов III и IV с аналогичными заместителями приблизительно равны; максимальная антиокислительная активность наблюдается у PhOH с одной или двумя *трет*-алкильными группами; дальнейшее экранирование снижает активность, особенно в случае PhOH-IV, которые очень чувствительны к экранированию *пара*-положений. Это же справедливо и для бисфенолов, отличных от III и IV [16], и коррелирует с подобными закономерностями для монофенолов; замена атомов H в метиленовом мостике метильными группами снижает активность, если все *ортого*- и *пара*-положения заняты алкильными группами. Среди неполностью замещенных PhOH-III даже при наличии пропиленового мостика встречаются весьма эффективные, например PhOH-III с $r_1=r_3=H, r_2=r_4=C(\text{CH}_3)_3, r_5=r_6=CH_3$ [13]; замена атома H в метиленовом мостике фенильной группой в PhOH-IV резко снижает антиокислительную активность.

Авторы [17] придают большое значение корреляции высокой активности PhOH-IV с наличием у них внутримолекулярной водородной связи HO...HO. Корреляция, по-видимому, имеет лишь ограниченный характер, она, например, не объясняет высокую активность большой группы PhOH-III, у которых внутримолекулярная водородная связь отсутствует (табл. 1 и работы [13–16]).

Сравнение антиокислительной активности монофенолов и бисфенолов. В большинстве случаев бисфенолы обладают более высокой активностью, чем монофенолы при стабилизации полиолефинов, особенно при высоких температурах. Главной причиной такого положения, по-видимому, является меньшая летучесть бисфенолов. В то же время, очевидно, нет принципиальных различий в «идеализированной», обусловленной только химическими причинами антиокислительной активности (табл. 3). Особенно наглядно это видно при сравнении активности бисфенолов и их моноэфиров. Так, показатели антиокислительной активности PhOH-IV ($r_1 = r_2 = r_3 = r_4 = C(CH_3)_3$, $r_5 = r_6 = H$) и его монометилированного аналога в ПП при 200° соответственно равны: $[PhOH]_{\text{крит}} = 0,002$ моль/л; $\tau_{\text{инд}} = 60$ мин при $[PhOH] = 0,02$ моль/л; $[PhOH]_{\text{крит}} = 0,012$ моль/л; $\tau_{\text{инд}} = 70$ мин при $[PhOH] = 0,04$ моль/л [20]. По данным работы [15], метилирование одной OH-группы в бисфенолах III и IV снижает $\tau_{\text{инд}}$ в ПП при 180° приблизительно вдвое, метилирование же обеих OH-групп приводит к полной потере активности.

Полифенолы. Трех- и четырехъядерные PhOH наряду с бисфенолами широко применяются для стабилизации полиолефинов. Скорее всего их довольно высокая активность обусловлена малой летучестью. В табл. 3 антиокислительная активность полифенолов сопоставлена с активностью монофенола (ионола) и некоторых бисфенолов. Можно видеть, что нет принципиальных различий между PhOH с различным числом OH-групп.

Реакционная способность RH, PhOH, PhO и продуктов их превращения

Скорость зарождения цепи. Данные о величине скорости зарождения цепи w_0 в полиолефинах ограничены. Согласно работе [21], w_0 в твердых ПЭ и ПП при $100-130^\circ$ равна $10^{-6}-10^{-7}$ ³. Однако столь высокие значения w_0 для полиолефинов без инициирующих добавок, по-видимому, нереальны; при таких величинах w_0 $\tau_{\text{инд}}$ в присутствии, например, $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л PhOH не превышало бы 1 ч, экспериментальное же значение $\tau_{\text{инд}}$ даже при 140° в ПП для некоторых PhOH составляет $\sim 10^3$ ч [10]. Существенно более низкие значения w_0 для ПП оценены в работе [21] из данных по влиянию малых добавок инициатора на кинетику неингибиированного автоокисления и в работе [4] – из кинетики ингибиированного автоокисления.

T ^o	92	80	120	140	200
$w_0 \cdot 10^{10}$	5	2,8	4,4	6,9	800
Литература	[21]	[4]	[4]	[4]	[4]

Температурная зависимость w_0 не подчиняется уравнению Аррениуса. Увеличение эффективной энергии активации с температурой, очевидно, связано с изменением механизма зарождения цепей – при низких температурах основную роль, по-видимому, играют процессы с участием следов металлов (остатки катализатора и т. д.) [21, 22], при высоких – прямое взаимодействие O₂ со связями C–H полимера.

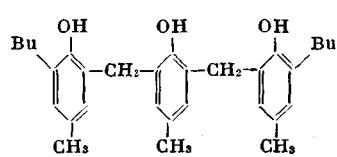
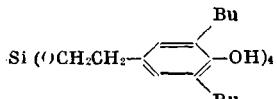
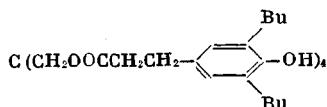
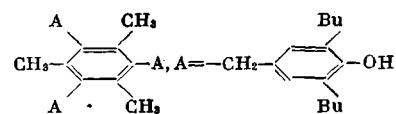
Сводка данных по константам продолжения цепи k_2 и распада ROOH k_3 приведена в работе [21]. Вероятность выхода радикалов из клетки f при распаде ROOH в ПП при 80° равна $\sim 0,05$ и увеличивается с ростом температуры ($E_f = 5$ ккал/моль) [23].

Реакции радикального замещения с участием PhOH и PhO. Некоторые константы скоростей реакций (7), (-7), (10), (-10) можно найти в литературе однако за исключением, быть может, реакции (7) с участием PhOH-I, информации пока явно недостаточно даже в жидкой фазе. Ситуацию можно несколько улучшить с помощью корреляционных соотношений.

³ Здесь и далее скорости химических процессов даны в моль·л⁻¹·с⁻¹, константы скорости реакций первого и второго порядка соответственно в с⁻¹ и л·моль⁻¹·с⁻¹, энергии активации, прочности химических связей и тепловые эффекты в ккал/моль.

Таблица 3

Сравнение антиокислительной активностиmono-, бис- и полифенолов в полиолефинах

PhOH	Полимер, условия	Показатели антиокислительной активности	Литература
PhOH-I ($r = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$)	ПИБ, 200° , $P_{\text{O}_2} = 300$ тор	$[\text{PhOH}]_{\text{крит}} = 0,0012$ моль/л $\tau_{\text{инд}} = 130$ мин при $[\text{PhOH}] = 0,004$ моль/л	[18]
Бисфенол 2246	То же	$[\text{PhOH}]_{\text{крит}} = 0,0003$ моль/л $\tau_{\text{инд}} = 300$ мин при $[\text{PhOH}] = 0,002$ моль/л	
	ПП, 200° , $P_{\text{O}_2} = 300$ тор, $[\text{PhOH}] = 0,03$ моль/л	$[\text{PhOH}]_{\text{крит}} = 0,0008$ моль/л $\tau_{\text{инд}} = 150$ мин	[19]
	То же	$[\text{PhOH}]_{\text{крит}} = 0,004$ моль/л $\tau_{\text{инд}} = 400$ мин	
Бисфенол 2246	»	$[\text{PhOH}]_{\text{крит}} = 0,0011$ моль/л $\tau_{\text{инд}} = 300$ мин	
	ПП, 120° , воздух 0,01% PhOH	$\tau_{\text{инд}} = 2700$ мин	[10]
	То же	$\tau_{\text{инд}} = 2900$ мин	
PhOH-I ($r = \text{CH}_3$)	»	$\tau_{\text{инд}} = 1500$ мин	
PhOH-II ($r_2 = \text{CH}_3$, $r_4 = r_6 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$)	ПП, 180° , $P_{\text{O}_2} = 760$ тор	$\tau_{\text{инд}} = 145$ мин при $[\text{PhOH}] = 0,05$ моль/л	[13]
PhOH-III ($r_1 = r_3 = r_5 = r_6 = \text{CH}_3$, $r_2 = r_4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$)	То же	$\tau_{\text{инд}} = 265$ мин при $[\text{PhOH}] = 0,025$ моль/л	

Согласно правилу Семенова – Поляни, энергия активации в ряду однотипных реакций радикального замещения линейно связана с ее тепловым эффектом q . Из интересующих нас реакций выполнение этого соотношения показано непосредственно только для взаимодействия RO_2 с PhOH-I в этилбензоле: $E_a=7,6-0,30q$ [24]. Можно воспользоваться тем обстоятельством, что в ряду однотипных реакций предэкспоненциальный множитель изменяется мало. Тогда должно быть справедливо соотношение

$$\lg k = A + aq. \quad (I)$$

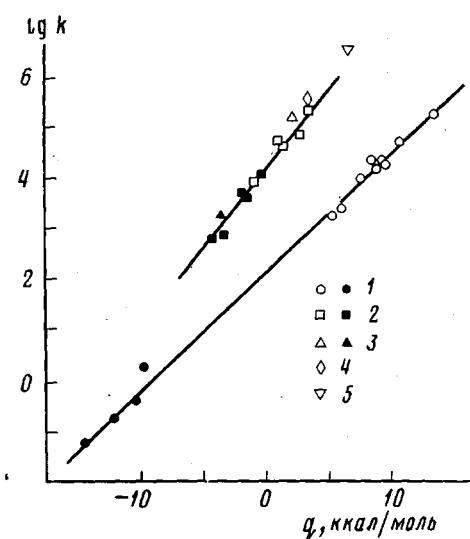


Рис. 1. Зависимость $\lg k_7$ (светлые точки) и $\lg k_{-7}$ (темные) от q для $\text{PhOH}\cdot(\text{PhO})\text{-I}$ (1), $\text{PhOH}(\text{PhO})\text{-V}$ (2); 2,6-диметилфенола [25] (3), бисфенола 2246 [27] (4) и α -тококоферола [28] (5). 4, 5 – $D_{\text{ОН}}$ рассчитано из корреляционного уравнения $D_{\text{ОН}}=85,1+5,8\sigma$

нению с неэкранированными аналогами при равных q . Значения $\lg k_7^{60}$ и $\lg k_{-7}^{60}$ для 2,6-диметилфенола ($D_{\text{ОН}}=85,1$ ккал/моль) [25] ложатся на прямую для PhOH-V .

Другой подход, не требующий знания теплового эффекта реакции, основан на уравнении Гамметта

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma, \quad (II)$$

которое довольно хорошо выполняется для реакций (7) и (–7) (табл. 4). При 60° реакционная способность PhOH типа I и V с одинаковыми *пара*-заместителями практически одинакова, PhOH-II с *н-* (или *втор-*) алкильными заместителями в ~ 10 раз активнее. В реакции (–7) PhO-V почти на четыре порядка активнее PhO-I . PhO-II , по-видимому, занимают промежуточное положение. Так, 2,6-диметилфеноксил при 60° реагирует с гидроперекисью тетралила с $k_{-7}=2,1 \cdot 10^3$, т. е. в 6 раз медленнее, чем его аналог типа V [25].

Реакции (10) и (–10) исследованы пока явно недостаточно. Весьма грубые оценки, которые могут быть сделаны при сопоставлении кинетической информации из работ [30–32] и теплот этих реакций (значения энергий связи C–H в углеводородах приведены в работе [33]), показывают, что в случае реакции (10) соотношение (I) при 60° выполняется для PhO-I и PhO-V , причем параметр $a \approx 0,2-0,3$, как и для реакций (7) и (–7); PhO-V на один-два порядка активнее PhO-I при равных q ; при одинаковых *пара*-заместителях PhO-V в $\sim 10^4$ раз активнее PhO-I (60°); при 60° k_{10} для реакций PhO-I и PhO-V (*r*=алкил) с алифатической третичной связью C–H на шесть-семь порядков ниже k_{-7} при равных значениях q . Такое различие связано с высокой полярностью переходного состояния реакции (–7); это же, по-видимому, справедливо и для пары реакций (7) и (–10) (для *трет*-алкильных радикалов при 60° $k_{-10}/k_7 \leq 10^{-2}$).

Таблица 4

Параметры уравнения Гамметта при 60°

PhOH(PhO')	Реакция	$\lg k_0$	ρ
I	(7) (-7)	4,40 [24] 0,25 *	-1,28 [24] 2,10 *
II (r_2 и $r_6 = n$ - (втор-)алкил)	(7) (-7)	4,30 ** 4,40 **	-1,3 * 1,8 **
III	(7) (-7)	5,20 *** —	-1,5 *** —

* Рассчитано автором по данным [26].

** По данным [25].

*** Грубая оценка по данным [25, 27—29].

Таблица 5

Константы скорости реакций PhOH и PhO (с *n*-алкильными *пара*-заместителями) при 60° в жидкой фазе *

PhOH(PhO)	k_7	k_{-7}	k_{10}^{**}	k_9
I	<u>$3 \cdot 10^4$ (4,5)</u>	<u>$1 (10)$</u>	<u>$10^{-8} (25)$</u>	<u>10^3</u>
V	<u>$4 \cdot 10^4$ (4)</u>	<u>$5 \cdot 10^3$ (5,5)</u>	<u>$10^{-4} (17)$</u>	<u>10^3</u>
II ($r_2=r_6=n$ - (втор-)алкил)	<u>$3 \cdot 10^6$ (3)</u>	<u>10^2-10^3 (~7)</u>	<u>$10^{-5} (18,5)$</u>	<u>10^6-10^8</u>

* В скобках даны энергии активации. Подчеркнуты непосредственно измеренные значения, остальные оценены с помощью корреляционных соотношений. Ссылки приведены в тексте.

** Для реакций с *трет*-связью C—H.

Рассмотрим более подробно влияние *ортого*-заместителей на величину k_7 . Как уже говорились, k_7 для PhOH типа I и V имеют практически одинаковые значения при одинаковом замещении в *пара*-положении, однако k_7 возрастает при замене *трет*-алкильных групп в *ортого*-положениях на *n*- (или *втор*-)алкильные, причем максимальный эффект достигается, когда оба *ортого*-заместителя — *втор*-алкильные группы [29]. Еще выше значение k_7 для PhOH с электронодонорными *ортого*-заместителями [34].

Для многоядерных PhOH, некоторые из которых являются промышленными антиоксидантами, характерны практически такие же значения k_7 , как и для близких по строениюmonoфенолов [27].

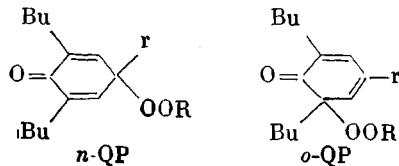
В заключение дадим ориентировочные значения констант скорости рассматриваемых реакций для всех трех типов PhOH(PhO) с алкильными *пара*-заместителями (табл. 5). Для PhOH с другими *пара*-заместителями константы можно оценить с помощью уравнения Гамметта.

Другие реакции с участием PhOH. PhOH весьма медленно реагируют с ROOH, но при высоких температурах и больших концентрациях ROOH эта реакция может стать существенной. По данным работы [3], значения $\lg k_{13}$ для реакций кумилгидроперекиси с PhOH-I ($r=C(CH_3)_3$) и бисфенолом 2246 равны соответственно 9,60—25900/4,57T и 10,36—26 000/4,57T.

Далеко не ясен очень важный вопрос о скорости взаимодействия PhOH с O₂. По мнению авторов работы [35], реакция (14) в основном ответственна за расходование PhOH в периоде индукции при автоокислении полиолефинов. Согласно работам [2, 3], ее роль, напротив, невелика. Оценим значение k_{14} на основании термохимических данных. Энергия связи O—H D_{OH} в PhOH-I ($r=$ алкил) равна 79 ккал/моль [24], а в H₂O₂ — 46 ккал/моль [36], таким образом, $q_{14}=33$ и $E_{14}\geqslant 33$ ккал/моль. Полагая, что предэкспоненциальный множитель равен 10^{10} , получаем для k_{14} очень низкие значения ($\sim 4 \cdot 10^{-9}$ (100°) и $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ (200°)). Реальная скорость окисления PhOH может быть выше, если оно идет с участием хинолидной перекиси

или хотя бы частично через фенолятные ионы (последнее, как известно [37], обеспечивает быстрое окисление PhOH в щелочных растворах даже при комнатной температуре).

Реакция (8). В бензole константы k_8 для PhO-I изменяются в узких пределах — $(2-10) \cdot 10^8$, а $E_s \approx 0$ [26]. Почти аналогичны значения k_8 и для PhO других типов [25, 38]. Таким образом, величина k_8 мало чувствительна к природе PhO и почти не зависит от температуры. Значение $k_8 = 3 \cdot 10^8$ наиболее типично. Продуктами реакции (8) являются хинолидные перекиси (QP). В соответствии с распределением спиновой плотности в PhO R₂O₂ присоединяются в *ортого*- и *пара*-положения PhO, при этом образуются *ортого*- и *пара*-изомеры QP [39]



В полиолефинах с PhO рекомбинируют преимущественно макрорадикалы, поэтому QP оказываются «пришитыми» к полимеру [39]. Отношение выходов *o*- и *n*-QP ω_{QP} зависит от природы заместителей в PhO. В случае PhO-I ($r = C(CH_3)_3$) параметр $\omega_{QP} = 0,25$, для PhO-I ($r = CH_3$, алcoxил) $\omega_{QP} \approx 0$ [39]. Величина ω_{QP} увеличивается, если в *пара*-положении находятся заместители с $\sigma > 0$ [37] или необъемные алкильные группы [11].

Реакции (9) и (9a). Величина k_9 во многом определяет направление процесса ингибионного окисления, а следовательно, и антиокислительную активность. Взаимодействие двух радикалов PhO идет через стадию образования димера, часто лабильного; необратимая гибель PhO происходит либо в результате мономолекулярного превращения димера, либо при диспропорционировании PhO (в процессе, параллельном димеризации [40]). Таким образом, k_9 является эффективной величиной.

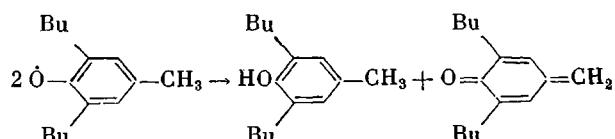
Ориентировочные значения k_9 для PhO с *n*-алкильными *пара*-заместителями приведены в табл. 5. Для PhO-I ($r =$ *трет*-алкил, алcoxил, арил, ряд гетерозаместителей) характерны очень низкие значения k_9 ($\ll 10$) [39]; многие PhO-I вполне устойчивы в деаэрированных растворах [37]. Все PhO-V крайне нестабильны ($k_9 \geq 10^7$) [34, 25]. Количественной информации о гибели PhO-V других типов почти нет. Обычно они так же нестабильны, как PhO-V, особенно, если одно из положений 2, 4, 6 не замещено; исключение составляют триарилзамещенные PhO.

Рассмотрим важный вопрос о конкуренции реакций (9) или (9a) с реакцией (8) [39]. Вероятность реакции (8) α_{QP} может быть найдена из уравнения

$$\alpha_{QP}^2 (1 + \alpha_{QP}) / (1 - \alpha_{QP}) = k_8^2 w_a / k_7^2 k_9 [PhOH]^2,$$

где w_a — общая скорость генерации активных радикалов. Анализ показывает, что при $k_9 > 10^6$ $\alpha_{QP} \approx 0$, а при $k_9 < 10$ $\alpha_{QP} \approx 1$ при всех реальных отношениях $w_a / [PhOH]^2$. При промежуточных значениях k_9 величина α_{QP} меняется в широких пределах в зависимости от параметров процесса; при ингибионном автоокислении полиолефинов, как правило, $\alpha_{QP} \ll 1$ даже при $k_9 = 10^2$.

Состав продуктов превращения PhO весьма разнообразен [37]. Для 2,4,6-триалкилфеноксилов, содержащих хотя бы один *n*- или *втор*-алкильный заместитель, наиболее типично диспропорционирование; например, для PhO ионола [41]



Хинометиды нестабильны и превращаются с образованием димерных фенольных продуктов. Это же характерно и для соответствующих бис-

и полифенолов (например, для бисфенола 2246 [42]). Вообще димерные фенолы являются типичными продуктами превращения PhO [37].

Обменные реакции (17), (–17). Радикалы PhO, образующиеся при взаимодействии R₂O₂ с исходным PhOH, а также с фенольными продуктами превращения PhO, принимают участие в обменных реакциях (17), (–17). Константы равновесия $K_{17}=k_{17}/k_{-17}$ для случая, когда PhO и PhO' относятся к типу I, приведены в работе [24], а для PhO-V – в работе [25]. Константы скорости k_{17} довольно велики, для PhO-I, когда PhO=PhO', в жидкой фазе они равны ~300 ($E_{17}=1-3$ ккал/моль) [43]. Оценки показывают, что скорость установления равновесия (17) в условиях autoокисления существенно выше скорости генерации PhO в реакции (7). Это необходимо учитывать, если в системе присутствуют два сорта PhOH.

Таблица 6

Сравнение k_7 и k_{-7} в жидкой фазе и в твердом ПП при 80° для PhOH(PhO)-I

R	k_7		k_{-7}	
	этанол [24]	ПП [47]	бензол [26]	ПП [47]
CN	$2,8 \cdot 10^3$	$6,1 \cdot 10^2$	360	0,14
CO ₂ H ₅	$3,0 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^2$	20	0,044
C(CH ₃) ₃	$2,6 \cdot 10^4$	$9,2 \cdot 10^3$	3,6	0,017
OC(CH ₃) ₃	$8,3 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^3$	0,57	0,0090
OCH ₃	$2,0 \cdot 10^5$	$8,1 \cdot 10^3$	0,31	–

Особенности кинетики реакций PhOH и PhO в полимерных средах. Кинетика радикальных реакций в твердых полимерах имеет ряд особенностей, связанных главным образом с более низкой молекулярной подвижностью по сравнению с жидкостью [44, 45].

1. Кинетическая неэквивалентность реагентов, в том числе и низкомолекулярных. Наиболее ярким ее проявлением является так называемая «ступенчатая» кинетика – резкое замедление реакции задолго до полного израсходования реагентов; кроме того, наблюдается кажущееся (часто физически неразумное) увеличение энергии активации при одновременном росте предэкспоненциального множителя (компенсационный эффект). При более высоких температурах, обычно выше T_c , «ступенчатая» кинетика экспериментально не обнаруживается и компенсационный эффект, возможно, остается единственным проявлением кинетической неэквивалентности. Такой эффект характерен и для рассматриваемых в обзоре реакций, например, для реакции (2) [46], (–7) [47]. Это видно, в частности, при сопоставлении аррениусовых выражений для констант скорости k_{-7} реакций PhO-I ($R=C(CH_3)_3$) с C(CH₃)₃OOH в бензоле ($\lg k_{-7}=6,53-9600/4,57T$) [26] и с полимерной ROOH в твердом ПП ($\lg k_{-7}=15,99-26\,600/4,57T$) [47].

2. Существенное снижение скорости наиболее быстрых реакций вследствие резкого уменьшения коэффициентов поступательной диффузии реагентов. Это характерно прежде всего для бимолекулярной гибели радикалов. Так, величина k_8 в твердом ПП при 80° снижается до 10^6-10^7 [47] по сравнению с 10^8-10^9 в жидкой фазе.

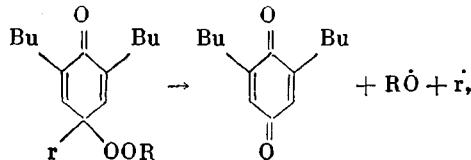
3. Заметное уменьшение констант скорости медленных радикальных реакций, которые явно не контролируются поступательной диффузией реагентов, например k_7 и k_{-7} (табл. 6). Несмотря на ряд попыток теоретически осмыслить этот эффект (см., например, работы [44, 45, 48, 49]), его физические причины остаются пока не очень понятными.

4. Очевидная связь кинетики с молекулярной подвижностью. Так, классификация полиолефинов приводит к заметному росту констант скорости радикальных реакций, при этом их аррениусовы параметры приближаются к жидкостным [50–53]. Такой же эффект, по-видимому, вызывает и повышение температуры. Последнее обстоятельство имеет практическое значение, поскольку позволяет без большой ошибки использовать кинетические параметры, измеренные в жидкой фазе, для соответствующих реак-

ций в полимерах при не слишком низких температурах, если необходимые экспериментальные данные в полимерах отсутствуют.

5. Некоторая нивелировка реакционной способности в твердых полимерах по сравнению с жидкой фазой [38, 54]. Это, например, видно из данных табл. 6. Тем не менее рассмотренные выше корреляционные соотношения качественно сохраняются и в полимерах, но зависимости становятся менее резкими. Так, абсолютная величина параметра ρ в уравнении Гамметта для реакции (7) (PhOH-I) снижается с 1,28 в жидкой фазе [24] до 0,8 в твердом ПП [38]. Уменьшение ρ можно использовать как количественную меру нивелировки.

Реакции с участием продуктов превращения PhOH . Наиболее очевидна роль QP [39]. При диссоциации связи $\text{O}-\text{O}$ в хинолидных перекисях образуются активные радикалы, например



т. е. QP фактически играют роль инициатора, что, естественно, снижает антиокислительную активность PhOH . Константы k_{11} скорости распада QP из PhO-I приведены в работе [39]. Значения k_{11} увеличиваются в ряду $\text{r}=\text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{OC}(\text{CH}_3)_3$, причем n -QP в несколько десятков раз стабильнее соответствующих o -QP; например, для o - и n -QP, полученных из PhO-I ($\text{r}=\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $\lg k_{11}=14,04-30,500/4,57T$ и $13,99-33,000/4,57T$ ($6,6 \cdot 10^{-5}$ и $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 90°). Величины k_{11} практически не изменяются при переходе от жидкого углеводорода к твердому ПП [39]. Вероятность же выхода радикалов из клетки δ снижается от ~ 1 в жидкой фазе [39] до $\sim 0,2$ (90°) в твердом ПП ($E_a=5$ ккал/моль) [23, 39]. Тем не менее δ в ПП существенно выше вероятности выхода из клетки радикалов при распаде полимерной ROOH . Последнее обстоятельство, как будет показано ниже, оказывается наиболее важным с точки зрения антиокислительной активности PhOH .

Менее ясна роль хинометидов и хинонов, образующихся соответственно при диспропорционировании некоторых радикалов PhO и распаде перекисей QP. Хинометиды довольно эффективно взаимодействуют с алкильными радикалами с образованием PhO [55] и, возможно, с $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ [56] (механизм неизвестен). Таким образом, хинометиды могут в принципе выполнять роль вторичного антиоксиданта, увеличивая эффективный коэффициент ингибирования исходного PhOH . Хиноны реагируют только с алкильными радикалами, но не с $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ [57]; поскольку обычно $[\dot{\text{R}}] \ll [\text{R}\dot{\text{O}}_2]$, они довольно слабо влияют на скорость окисления.

Кинетический анализ ингибионного автоокисления

Анализ на основе достаточно реальной кинетической схемы специально для случая автоокисления при больших значениях $[\text{PhOH}]$ выполнен в работах [4, 5], результаты которых кратко изложены ниже.

Реакции, описывающие ингибионное автоокисление, разбиваются на две группы.

1. Реакции (0), (2), (3), (7) обязательны для всех PhOH и для всех условий автоокисления. В зависимости от природы PhO , а иногда и от параметров процесса ($w_0, [\text{PhOH}]$) преобладает одна из реакций гибели PhO – (8), (9) или (9a). Сюда же относится реакция (11), учет которой обязателен, если радикалы PhO погибают в реакции (8). Кинетическую схему, включающую только эти реакции, будем называть основной. В работах [4, 5] рассматриваются следующие варианты:

Вариант	A	B	C	D
Основная реакция гибели PhO	(8)	(9)	(8)	(9a)
α_{QP}	1	0	1	0
k_{11}	0	–	$\neq 0$	–

Практический интерес представляют варианты C и D⁴.

Таблица 7

Расчет параметров антиокислительной активности*

Параметр	Значения параметров для	
	варианта С	варианта D
$[PhOH]_{\text{крит}}$	$\frac{fk_2[RH]}{(1-f-\delta)k_7}$	$\frac{2fk_2[RH]}{(1-2f)k_7}$
$\tau_{\text{инд}}$	$\frac{2(1-f-\delta)(\gamma-1)^2[PhOH]}{\gamma^2w_0}$	$\frac{2(1-2f)(\gamma-1)^2[PhOH]}{\gamma^2w_0}$
w_{PhOH}	$w_0/2(1-bf-\delta)$	$w_0/2(1-2bf)$
$[ROOH]_{\text{ст}}$	$bw_0/2k_3(1-bf-\delta)$	$bw_0/k^3(1-2bf)$

* Здесь $b = 1 + k_7[RH]/k_7[PhOH]$, w_{PhOH} — скорость расходования PhOH при $\gamma > 1$, $\tau_{\text{инд}}$ — время, за которое $[PhOH]$ снижается до $[PhOH]_{\text{крит}}$.

2. Остальные реакции ((—7), (10), (12), (13) и др.) в некоторых условиях могут быть существенными, а в некоторых — не играть большой роли. Таким образом, эти реакции являются побочными. Обычно они нежелательны, так как снижают антиокислительную активность.

Анализ основной схемы. В практически важной области глубокого торможения при $\gamma = [PhOH]/[PhOH]_{\text{крит}} \gg 1$ быстро по сравнению с $\tau_{\text{инд}}$ устанавливается квазистационарный режим не только по радикалам, но и по перекисным соединениям. Использование квазистационарного приближения и пренебрежение побочными реакциями резко упрощает кинетическое рассмотрение и позволяет найти в аналитической форме связь параметров антиокислительной активности с кинетикой элементарных стадий (табл. 7). Проанализируем результаты расчета и сделаем некоторые сравнения с экспериментом.

1. Расчет [4] и эксперимент [58, 59] показывают, что при невысоких температурах ($\leq 100-120^\circ$) значения $[PhOH]_{\text{крит}}$ в полиолефинах малы ($10^{-5}-10^{-4}$ моль/л) и при практических концентрациях PhOH ($10^{-3}-10^{-1}$ моль/л) условие $\gamma \gg 1$ легко выполняется.

2. Обращает на себя внимание крайняя простота полученных формул. Например, $\tau_{\text{инд}}$ при $\gamma \gg 1$ ($(\gamma-1)^2/\gamma^2 \approx 1$) зависит только от w_0 , $[PhOH]$ и вероятности выхода радикалов из клетки при распаде перекисей.

3. При $\gamma \gg 1$ ROOH образуются главным образом по реакции (7), а не (2), абсолютная величина $[ROOH]$ довольно мала, и распад ROOH, как правило, не является важным по сравнению с процессом (0) источником активных радикалов.

4. Параметром, наиболее подходящим для сравнения расчета с экспериментом, оказывается величина $[PhOH]_{\text{крит}}$ — для ее расчета не нужно знать w_0 (величину, которая может варьировать от полимера к полимеру в широких пределах). На рис. 2 приведена температурная зависимость $[PhOH]_{\text{крит}}$ в ПП. В расчете принимали: $f=0,05$; $\delta=0,13$ (80°); $E_f=E_\delta=-5$ ккал/моль. Параметр $k_2[RH]/k_7$ для PhOH-I в ПП изменяется в узких пределах [47], поэтому брали $k_2[RH]/k_7=7,16 \cdot 10^{-4}$ моль/л (80°), как для PhOH-I ($r=C(CH_3)_3$) [47], а энергию активации этого параметра принимали равной 5 ккал/моль. Значение k_7 для частично экранированных PhOH (например, для бисфенола 2246) в жидкой фазе в ~ 15 раз выше по сравнению с PhOH-I ($r=\text{алкил}$) [27], в среде ПП вследствие эффекта нивелировки различие, вероятно, составит $\sqrt{15} \approx 4$ раза⁵. Поэтому примем величину $k_2[RH]/k_7$ для таких PhOH равной $1,76 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 80° .

⁴ Вариант А, который рассматривается наиболее часто, практически всегда нереален в условиях автоокисления.

⁵ Согласно работе [63], справедливо соотношение $k_{\text{п}} \sim \sqrt{k_{\text{ж}}}$, где $k_{\text{п}}$ и $k_{\text{ж}}$ — константы скорости радикальных реакций соответственно в полимерной матрице и в жидкой фазе.

Можно видеть, что расчет достаточно хорошо согласуется с экспериментом, несмотря на то, что исходные данные для расчета измерены непосредственно только при температурах ниже 100°. Зависимость $[PhOH]_{\text{крит}}$ от температуры не является аррениусовой, но в сравнительно узком температурном интервале уравнение Аррениуса приближенно выполняется. Эффективные энергии активации измерены в ПП для PhOH-I ($r=\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$) при 80–130° (11,8 ккал/моль) [59] и для бисфенола 2246 при 200–240° (29,7 ккал/моль)⁶. Рассчитанные на основании данных рис. 2 значения E_a равны соответственно 10,8 и 30,4 ккал/моль, т. е. хорошо согласуются с экспериментом.

Из выражений для $[PhOH]_{\text{крит}}$ видно, что при повышении температуры вследствие увеличения f и δ величина $[PhOH]_{\text{крит}} \rightarrow \infty$. Таким образом,

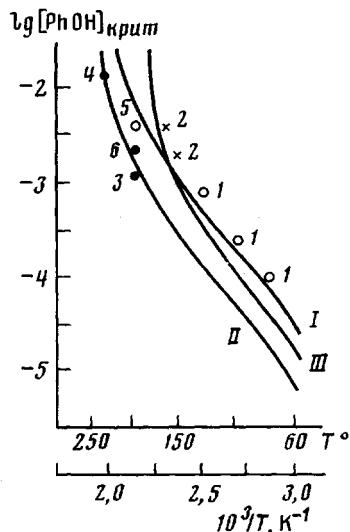


Рис. 2. Зависимость $[PhOH]_{\text{крит}}$ от температуры, рассчитанная для варианта D в случае фенола PhOH-I (I) и PhOH-II (II), а также С в случае фенола PhOH-I (III). Сравнение с экспериментом:
1 – PhOH-I ($r=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$) [59], 2 – PhOH-I ($r=\text{C}_6\text{H}_5$) [60], 3 – бисфенол 2246 [19], 4 – бисфенол 2246 [61], 5 – тетракис[β -(4-окси-3,5-ди-трет-бутил)этоксигруппа]силан [19], 6 – PhOH-IV ($r_1=r_2=r_3=r_4=r_5=r_6=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $r_5=r_6=\text{H}$) [62]

должна существовать некоторая предельная температура $T_{\text{пр}}$, выше которой критические явления не наблюдаются. По данным расчета, $T_{\text{пр}}$ в ПП равна ~180 и ~250° для вариантов С и D соответственно. Эти значения можно сравнить с экспериментом: 170° для PhOH-I ($r=\text{C}_6\text{H}_5$) [60] и 270° для бисфенола 2246 [61]. Расчет предсказывает, таким образом, что PhOH, для которых в условиях автоокисления $\alpha_{\text{QP}} \approx 1$, не могут быть эффективными антиоксидантами при высоких температурах. Это в общем согласуется с практикой. Нежелательность образования QP с точки зрения антиокислительной активности обусловлена не только самим фактом появления в системе нового источника активных радикалов. Более важно то обстоятельство, что образующиеся при распаде QP активные радикалы с большей вероятностью выходят в объем, чем в случае ROOH. При низких температурах, когда f и $\delta \ll 1$, это не очень существенно, при высоких, когда уже f и δ сравнимы с единицей, оно становится решающим.

Таким образом, рис. 2 вполне адекватно отражает изменение $[PhOH]_{\text{крит}}$ при изменении температуры. Совпадение экспериментальных и расчетных значений $[PhOH]_{\text{крит}}$ показывает, в частности, что в области $[PhOH]$ вблизи $[PhOH]_{\text{крит}}$ для практически используемых эффективных антиоксидантов можно в первом приближении не учитывать побочные реакции даже при высоких температурах.

5. Из табл. 7 следует, что при достаточно больших γ скорость расходования PhOH практически не зависит от $[PhOH]$, а $\tau_{\text{инд}} \sim [PhOH]$. Только вблизи $[PhOH]_{\text{крит}}$ кинетика расходования должна заметно отклоняться от нулевого порядка. Так, в варианте D при $f=0,1$ (в ПП это соответствует ~120°) отношение $w_{\text{PhOH}}(\gamma=10)/w_{\text{PhOH}}(\gamma \rightarrow \infty)$ равно лишь 1,11. Нулевой порядок расходования PhOH и пропорциональность $\tau_{\text{инд}} [PhOH]$ действительно часто наблюдается при не очень высоких температурах [10, 11, 60, 64], когда вклад побочных реакций еще мал. Отклонение ки-

⁶ Рассчитано на основании данных [19, 61].

Критерии необходимости учета побочных реакций

Побочная реакция	Критерии для	
	варианта С	варианта D
(-7)	$\frac{k_7 k_{-7} b [[\text{PhOH}]}{k_3 k_8} \geq 0,05$	$\frac{k_{-7} b \sqrt{w_0}}{k_3 \sqrt{k_8 (1 - 2bf)}} \geq 0,05$
(10)	$\frac{k_7 k_{10} (1 - bf - \delta) [\text{RH}] [\text{PhOH}]}{k_3 w_0} \geq 0,025$	$\frac{k_{10} \sqrt{1 - 2bf} [\text{RH}]}{\sqrt{k_3 w_0}} \geq 0,05$
(12)	$\frac{k_7 k_{12} (1 - bf - \delta) [\text{PhOH}]}{k_3 w_0} \geq 0,025$	$\frac{k_{12} \sqrt{1 - 2bf}}{\sqrt{k_3 w_0}} \geq 0,05$
(13)	$\frac{k_{13} b [\text{PhOH}]}{k_3} \geq 0,05$	$\frac{k_{13} b [\text{PhOH}]}{k_3} \geq 0,025$

нетики расходования от нулевого порядка и отсутствие пропорциональности $\tau_{\text{нд}}$ величине $[\text{PhOH}]$ при $\gamma \gg 1$ однозначно, если, конечно, нет испарения, свидетельствует о протекании побочных реакций. Обратное утверждение, однако, уже не всегда верно (см. ниже).

Кинетический анализ с учетом побочных реакций. Анализ полной схемы ингибированного окисления даже в квазистационарном приближении по перекисям очень сложен. Для оценки условий, когда учет каждой из побочных реакций становится необходимым, удобно рассматривать эти реакции как возмущение в рамках одного из вариантов основной схемы. В табл. 8 приведены критерии необходимости учета побочных реакций, соответствующие условию, когда скорость побочной реакции достигает 5 % от скорости основной. Можно видеть, что в варианте С вклад всех побочных реакций увеличивается с ростом $[\text{PhOH}]$, в варианте D это справедливо лишь для реакции (13). Когда один из критериев достаточно велик, приходится учитывать соответствующую реакцию в явном виде.

Побочные реакции обычно снижают антиокислительную активность фенольных антиоксидантов. Это проявляется в увеличении w_{PhOH} и скорости деструктивных процессов в полимере. Последнюю можно оценить качественно из стационарных концентраций RO_2 и ROOH , поскольку известно, что разрывы макромолекул происходят при диссоциации RO_2 [21, 44] и при разложении ROOH (точнее, в результате β -распада образующихся при этом алcoxильных радикалов) [65]⁷. Кроме того, побочные реакции часто приводят к отклонению кинетики расходования PhOH от нулевого порядка и к нарушению пропорциональности $\tau_{\text{нд}}$ величине $[\text{PhOH}]$. Рассмотрим влияние отдельных реакций на эти факторы.

Реакция (-7) сравнительно слабо влияет на $\tau_{\text{нд}}$ и $[\text{ROOH}]$. Качественно это понятно, поскольку в рассматриваемой реакции происходит регенерация PhOH , а ROOH расходуется. Стационарная же концентрация RO_2 существенно выше, чем в отсутствие реакции (-7), особенно в варианте С, и следует ожидать заметного увеличения скорости окисления и тех деструктивных процессов, которые связаны с распадом RO_2 . Относительный вклад реакции (-7) в полиолефинах слабо зависит от температуры.

Реакция (10) оказывает крайне неблагоприятное действие на антиокислительную активность — увеличиваются стационарные концентрации RO_2 и ROOH , а также w_{PhOH} , причем только $[\text{RO}_2]$ снижается с ростом $[\text{PhOH}]$, оставаясь, впрочем, существенно выше этой величины в отсутствие реакции (10) (рис. 3). В варианте С $[\text{ROOH}]$ и w_{PhOH} возрастают с увеличением $[\text{PhOH}]$, в пределе при достаточно больших $[\text{PhOH}]$ и k_{10} PhOH расходуется по первому порядку, что часто наблюдается экспери-

⁷ Это же, по-видимому, справедливо и для QP.

ментально (см., например, работу [35]). В варианте D фенолы расходуются практически по нулевому порядку, но со скоростью более высокой, чем в отсутствие реакции (10). Таким образом, реакция (10) приводит к снижению $\tau_{\text{инд}}$, существенному увеличению скорости окисления и деструктивных процессов, особенно связанных с распадом RO_2 . Расчет предсказывает для варианта C, на первый взгляд, парадоксальный эффект (который тем не менее иногда наблюдается в эксперименте [66]) — увеличение скорости деструкции полимера с ростом $[\text{PhOH}]$. Энергия активации реакции (10) довольно велика, поэтому ее роль больше при высоких температурах. Ясно, что вклад реакции (10) должен быть заметнее в полимерах со слабыми связями C—H, например, в каучуках.

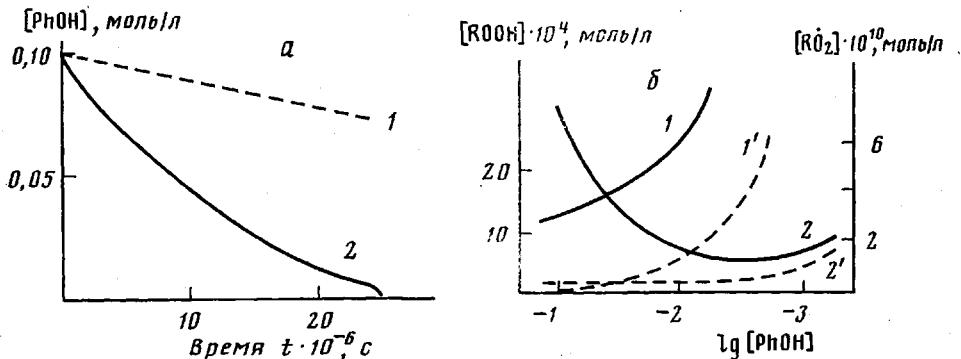
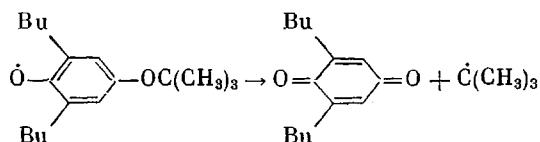


Рис. 3. Влияние реакции (10) на кинетику ингибиированного окисления (вариант С) ($w_0=10^{-9}$; $f=0,1$; $\delta=0,5$; $k_2[\text{RH}]=10$; $k_3=10^{-5}$; $k_7=10^4$; $k_8=10^7$; $k_{10}[\text{RH}]=10^{-3}$). а — кинетика расходования PhOH в периоде индукции без учета (1) и с учетом реакции (10) (2); б — зависимость стационарных концентраций RO_2 (1, 1') и ROOH (2, 2') от $[\text{PhOH}]$ с учетом (1, 2) и без учета реакции (10) (1', 2')

В принципе радикалы значительно легче, чем молекулы, подвергаются диссоциации. Недавно [67] был исследован распад PhO-I ($\text{r}=\text{OC}(\text{CH}_3)_3$) (реакция (12))



Константа скорости этой реакции в бензоле равна $10^{12,9} \exp(-26600/RT)$ ($1.9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 100°). Подобные реакции, вероятно, типичны и для других аллоксизамещенных PhO. На первый взгляд, аллоксилированные PhOH должны обладать высокой антиокислительной активностью (низкие значения k_{-7} и k_{10} , большие k_7), тем не менее они практически не ингибируют окисление ПП при температурах выше $120-140^\circ$ [10]. Главной причиной такого положения является, вероятно, неблагоприятное влияние реакции (12) (рис. 4). Расход PhOH сильно ускоряется в области больших концентраций PhOH, в пределе нулевой порядок заменяется первым. Одновременно увеличиваются стационарные концентрации RO_2 и ROOH , т. е. возрастают скорости деструкции полимера.

Обычно $[\text{ROOH}]$ в периоде индукции слишком мала, чтобы реакция (13) была существенной. Однако при наличии других побочных реакций, прежде всего реакции (10), величина $[\text{ROOH}]$ возрастает и вклад реакции (13) может стать заметным. Это, в свою очередь, должно привести к дополнительному снижению $\tau_{\text{инд}}$, особенно в области высоких $[\text{PhOH}]$, и к очень резкой зависимости w_{Phon} от $[\text{PhOH}]$.

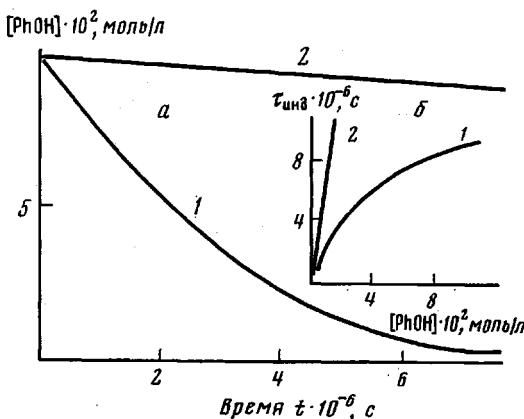
Реакция 8, как уже говорилось, нежелательна, если речь идет о высоких температурах. В варианте С реакция (8) является основной, в варианте D ее можно рассматривать как побочную. Критерий необходимости учета реакции (8) в этом случае имеет вид

$$k_8 \sqrt{w_0} / k_7 \sqrt{k_9(1-bf)} [\text{PhOH}] \geq 0,05$$

Практически интересен случай, когда вероятность реакции (8) возрастает в периоде индукции по мере снижения $[PhOH]$. При этом должно наблюдаться ускоренное расходование $PhOH$ в конце периода индукции, не связанное с приближением значения $[PhOH]$ к $[PhOH]_{крит}$. Такое ускорение наблюдается экспериментально. Анализ показывает, что вклад реакции (8) для $PhOH$ типа ионола возрастает при температурах выше $\sim 150^\circ$. Это может быть одной из причин сравнительно малой антиокислительной активности таких $PhOH$ при высоких температурах.

Учет реакций (8) и (17) позволяет, хотя бы в принципе, объяснить результаты известных экспериментов (см., например, работу [66]), в которых величина $[PhOH]_{крит}$ «сильного» антиоксиданта увеличивается в присутствии «слабого» $PhO'H$. Принимая во внимание быструю обменную реакцию (17) и предполагая, что радикалы PhO погибают только в ре-

Рис. 4. Кинетика расходования $PhOH$ в период индукции (a) и зависимость $t_{инд}$ от $[PhOH]$ (вариант С) (b) с учетом (1) и без учета реакции (12) (2). $k_{12}=10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Значение w_0 , f , δ , $k_2[RH]$, k_3 , k_7 и k_8 приведены в подписи к рис. 3



акции (9а), а PhO' — только в реакции (8), получаем следующее выражение для $[PhOH]_{крит}$:

$$[PhOH]_{крит} = \{2fk_2[RH] - (1-2\delta)k_8[PhO']\}/(1-2f)k_7$$

Поскольку всегда $[PhO'] > 0$, увеличение $[PhOH]_{крит}$ в присутствии $PhO'H$ будет иметь место, если $\delta > 0,5$. В ПП последнее условие выполняется при температуре выше 160° . Таким образом, должна существовать некоторая температура, ниже которой добавки $PhO'H$ будут уже не увеличивать, а снижать $[PhOH]_{крит}$. Такое объяснение рассматриваемого эффекта не является единственным, но в любом случае необходимо принимать во внимание обменную реакцию (17).

Связь антиокислительной активности с реакционной способностью $PhOH$ и PhO

1. По-видимому, нет параметра, который бы однозначно определял антиокислительную активность. Как показано выше, таким параметром не может быть k_7 . Значения k_7 варьируют в довольно узком диапазоне, который еще уменьшается при повышении температуры. Если все же предположить, что именно k_7 определяет антиокислительную активность, то наибольшие различия в активности должны были бы быть при низких температурах. Экспериментально же явно наблюдается обратная тенденция [10, 11, 60]. Многие $PhOH$ с высокими k_7 ($PhOH-I$ (r =аллоксил), ряд неэкранированных $PhOH$) — плохие антиоксиданты, особенно при высоких температурах. В то же время для таких высокоеффективных антиоксидантов, как полиядерные 4-*n*-алкил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолы, характерны сравнительно низкие значения k_7 . Наблюдаемая иногда корреляция антиокислительной активности со значением k_7 [68] на самом деле, вероятно, связана, как показано в работе [5], с побочными реакциями PhO , точнее с тем обстоятельством, что в ряду однотипных $PhOH$ (например, $PhOH-I$ [26]) константы скорости этих реакций уменьшаются с ростом k_7 .

2. Выше уже обсуждались различия в антиокислительной активности PhOH образующих и не образующих QP. Однако они должны быть существенны только при высоких температурах, по крайней мере в рамках основной схемы.

3. Если роль побочных реакций мала и для описания процесса достаточно основной схемы, активность PhOH будет максимальной, а соответствующий этому условию PhOH можно считать «идеальным» антиоксидантом⁸. Параметры антиокислительной активности для «идеального» PhOH при $\gamma \gg 1$ рассчитываются по формулам табл. 7; если f и δ не очень велики, то $w_{\text{PhOH}} \approx w_0/2$ и $\tau_{\text{инд}} \approx 2[\text{PhOH}]/w_0$ независимо от структуры PhOH⁹.

4. Основной причиной, снижающей антиокислительную активность по сравнению с «идеальной» и приводящей к различиям в активности для соединений PhOH разного строения, являются нежелательные побочные реакции. Анализ показывает, что реакции с участием PhOH, за исключением, быть может, взаимодействия с O_2 обычно не играют большой роли. Наиболее существенны реакции PhO, прежде всего (−7), (10), а в некоторых случаях и (12).

5. Оценим вклад побочных реакций с помощью критериев табл. 8. Исходные данные для расчета есть в полимерах только для PhOH-I при температурах ниже 100° [38, 47]. Принимая кинетические параметры $w_0 = 3 \cdot 10^{-10}$, $f = 0,05$, $\delta = 0,13$, $b = 1$, $k_3 = 1,2 \cdot 10^{-6}$, $k_7 = 3 \cdot 10^3$, $k_8 = 3 \cdot 10^6$, $k_9 = 10^3$, $k_{17} = 1,7 \cdot 10^{-2}$, $k_{10} = 3 \cdot 10^{-9}$ ¹⁰, получаем следующие значения критериев для PhOH-I (r =алкил) в ПП при 80° (в скобках даны значения при $[\text{PhOH}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л):

Реакция	(−7)	(10)	(12)
Критерии для варианта С	$14[\text{PhOH}]$ (0,07)	$0,19[\text{PhOH}]$ ($9,5 \cdot 10^{-4}$)	$2,7 \cdot 10^6 k_{12}[\text{PhOH}]$ ($1,7 \cdot 10^3 k_{12}$)
варианта D	0,08	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^4 k_{12}$

Можно видеть, что при 80° вклад реакции (10) мал. Мал также вклад реакции (−7) в варианте D, в варианте С при больших значениях $[\text{PhOH}]$ ее роль может стать заметнее, но, как уже говорилось, реакция (−7) не очень сильно снижает антиокислительную активность. Значение k_{12} известно только для PhO-I ($r = \text{OC}(\text{CH}_3)_3$) ($2,6 \cdot 10^{-4}$ с^{−1}) [67], и при этом критерий необходимости учета реакции (12) составляет уже 3,6 при $[\text{PhOH}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для PhO-I (r =алкил) k_{12} , по-видимому, принципиально ниже, и реакции (12) почти всегда можно пренебречь. Таким образом, PhOH-I (r =алкил), а также большинство других PhOH-I с паразаместителями, для которых $\sigma < 0$, являются практически «идеальными» антиоксидантами при низких температурах (условиях эксплуатации полимеров) и, следовательно, нет оснований ожидать серьезных различий в их антиокислительной активности. Это же справедливо и для подобных полифенолов.

⁸ Термин «идеальный» антиоксидант относится не столько к самому PhOH, сколько к системе PhOH–RH, причем «идеальность» системы зависит, как мы уже видели, и от условий окисления. Таким образом, PhOH, являясь «идеальным» в одном случае, может оказаться «неидеальным» в другом.

⁹ Не следует думать, что антиокислительная активность «идеального» антиоксиданта является теоретическим пределом. Существуют по меньшей мере три возможности увеличения ее сверх «идеальной»: 1) регенерация PhOH; 2) увеличение эффективного коэффициента ингибиции свыше двух, если в реакциях с активными радикалами принимают участие продукты превращения PhOH – хиноны, хинометиды, а также если в результате превращения этих соединений образуются новые фенольные продукты (что не учитывается в основной схеме); роль этих процессов в реальных системах сегодня далеко не ясна; 3) снижение $[\text{ROOH}]$, а может быть, и $[\text{QP}]$ при взаимодействии перекисей с вторичными антиоксидантами-супергидратами (сероорганические соединения, фосфиты и т. д.). Следует, однако, отметить, что такой путь повышения антиокислительной активности именно для «идеального» антиоксиданта мало эффективен, поскольку в этом случае концентрация перекисных соединений мала и в отсутствие супергидрата. Вообще создается впечатление, что супергидратический эффект должен быть выше для «плохих» антиоксидантов.

¹⁰ Константа скорости реакции PhO-I ($r = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) с изодеканом – низкомолекулярной моделью ПП – при 80° равна $3 \cdot 10^{-7}$ [30]. По аналогии с реакцией (−7) принимаем, что в твердом ПП k_{10} снижается в $\sim 10^2$ раз.

6. Оценить вклад побочных реакций PhO , отличных от PhO-I , в настоящее время можно только в жидкой фазе, где имеется хотя бы ориентировочная кинетическая информация (табл. 5). Расчет в варианте D показывает, что для случая PhOH-V ситуация крайне невыгодна даже при низких температурах, и PhOH такого строения не могут быть эффективными антиоксидантами. Это согласуется с экспериментом. Что касается PhOH-II с *n*- (или *втор-*)алкильными заместителями, то при низких температурах положение здесь значительно более благоприятно, хотя и несколько хуже, чем для PhOH-I (впрочем, соотношение вкладов побочных реакций при высоких температурах может измениться в пользу PhOH-II из-за меньших значений E_{-7} и E_{10} в последнем случае). Довольно высокая реакционная способность PhO-II в процессах (-7) и (10) компенсируется большой вероятностью реакции (9а), что приводит к снижению $[\text{PhO}]$. Как показывают кинетические оценки и анализ экспериментальных данных, некоторые PhOH-II могут быть почти «идеальными» антиоксидантами даже при высоких температурах. По сравнению с PhOH-I фенолы типа PhOH-II обладают тем преимуществом, что для них всегда $\alpha_{QP} \approx 0$ при автоокислении.

7. Итак, наилучший фенольный антиоксидант должен в идеале иметь максимально высокие значения k_9 , а отчасти и k_7 и минимальные значения k_{-7} , k_{10} , k_{12} и констант скорости других нежелательных побочных реакций. Одновременное выполнение всех этих требований затруднительно. Оптимальным вариантом сегодня, по-видимому, являются PhOH-I ($r = n\text{-алкил}$) и PhOH-II ($r_2=r_4=n\text{-}(втор\text{-})\text{алкил}$, $r_6=трет\text{-алкил}$) и соответствующие многоядерные PhOH . Практически любые изменения структуры таких PhOH , приводящие к снижению k_9 , например замена *n*-алкильных заместителей *трет*-алкильными, арильными, алcoxильными и т. д., вызывают снижение антиокислительной активности. В случае PhOH-II это связано с увеличением роли побочных реакций, в случае PhOH-I — также с ростом α_{QP} и с переходом от варианта D к менее выгодному варианту C. Эти выводы, основанные только на кинетическом анализе с учетом зависимости реакционной способности PhO от их строения, как правило, хорошо согласуются с экспериментом.

8. Из сказанного выше ясно, что кардинальным решением проблемы повышения антиокислительной активности фенольных антиоксидантов было бы снижение стационарной концентрации PhO и как следствие уменьшение роли побочных реакций. В данном обзоре не обсуждается проблема синергизма. Рассмотрим лишь одну ее сторону. Принято считать, что главная функция синергистов — разрушение перекисных соединений. Однако в последнее время появились данные [10, 69, 70], свидетельствующие о том, что органические сульфиды (или продукты их окисления) взаимодействуют также с PhO . Можно, следовательно, думать, что снижение $[\text{PhO}]$ — другая важная функция серосодержащих синергистов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
2. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, 4, с. 823.
3. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1973, т. 42, № 4, с. 361.
4. Рогинский В. А. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 5, с. 1000.
5. Рогинский В. А. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 5, с. 1010.
6. Gromov B. A., Miller V. B., Neiman M. B., Shlyapnikov Yu. A. Internat. J. Radiation and Isotopes, 1962, v. 13, № 2, p. 281.
7. Holcik J., Karvas M., Kassovikova D., Durmis J. Europ. Polymer J., 1976, v. 12, № 3, p. 173.
8. Evans B. W., Scott G. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 6, p. 435.
9. Plant M. A., Scott G. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 8, p. 1173.
10. Giezen E. A. In: Degradation and Stabilisation of Polymers. Proc. of the first Conference, «AKZO Research Laboratories and Institute of Chemical Physics Academy of Sciences USSR», 1975, p. 91.
11. Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants. Amsterdam — L.— N. Y.: Elsevier publishing company, 1965.
12. Ершов В. В., Пшетровский К. Б., Тупикина Н. А., Никифоров Г. А., Володькин А. А., Ронина М. П. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1976, вып. 5, с. 1174.

13. Pospisil J., Kotulak L., Kahovec J. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 6, p. 841.
14. Pospisil J., Kotulak L., Halaska V. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 1, p. 33.
15. Jirackova L., Pospisil J. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 975.
16. Jirackova L., Pospisil J. Europ. Polymer J., 1972, v. 8, № 1, p. 75.
17. Ливанова Н. М., Василейская Н. С., Муслин Д. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, вып. 5, с. 1074.
18. Торсуева Е. С., Богаевская Т. А., Сысоева Н. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 7, с. 525.
19. Ливанова Н. М., Миллер В. Б., Торсуева Е. С., Шляпников Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, вып. 11, с. 2616.
20. Торсуева Е. С., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 8, с. 1829.
21. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1090.
22. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 892.
23. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 5, с. 1167.
24. Беляков В. А., Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, вып. 12, с. 2685.
25. Mahoney L. R., Da Rooge M. A. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 16, p. 1975.
26. Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 3, с. 612.
27. Цепалов В. Ф., Харитонова А. А., Гладышев Г. П., Эмануэль Н. М. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 6, с. 1395.
28. Храпов Н. Г., Бурлакова Е. Б., Кухтина Е. Н., Синкина Е. Б. Нефтехимия, 1978, т. 18, № 5, с. 724.
29. Бурлаков Е. Б., Храпова Н. Г. В кн.: Теория и практика жидкокомпонентного окисления. М.: Наука, 1974, с. 244.
30. Нейман М. Б., Мамедова Ю. Г., Бленке П., Бучаченко А. Л. Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 2, с. 392.
31. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, вып. 9, с. 1947.
32. Parnell R. D., Russell K. E. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12 № 2, p. 347.
33. Korcek S., Chenier J. H. B., Howard J. A., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, № 12, p. 2285.
34. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкокомпонентных реакций. М.: Наука, 1971.
35. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, № 10, с. 2418.
36. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под редакцией Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974.
37. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972.
38. Рубцов В. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981.
39. Roginskii V. A., Dubinskii V. Z., Shlyapnikova I. A., Miller V. B. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, p. 1043.
40. Худяков И. В., Левин П. П., Кузьмин В. А. Успехи химии, 1980, т. 49, № 10, с. 1990.
41. Володькин А. А., Ершов В. В., Кудинова Л. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, вып. 2, с. 512.
42. Zikmund L., Taimr L., Sourek J., Pospisil J. Europ. Polymer J., 1972, v. 8, № 1, p. 83.
43. Прокофьев А. И., Малышева Н. А., Бубнов Н. Н., Соловьевников С. П., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, вып. 3, с. 511.
44. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1982, т. 51, № 3, с. 361.
45. Карпухин О. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, № 7, с. 1119.
46. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1160.
47. Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2506.
48. Денисов Е. Т., Гриза А. П. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 10, с. 2417.
49. Пудов В. С., Ясина Л. Л., Бучаченко А. Л. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 5, с. 1110.
50. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 642.
51. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 5, с. 1164.
52. Воскесчан Г. П., Лебедев Я. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, вып. 6, с. 1378.
53. Гриза А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 6, с. 1343.
54. Pokholok T. V., Karpukhin O. N., Shlyapintokh V. Ya. J. Polymer Sci., Chem. Ed., 1975, v. 13, № 3, p. 525.
55. Золотова Н. В., Токарева М. Б., Денисов Е. Т., Володькин А. А., Ершов В. В. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 1, с. 56.
56. Золотова Н. В., Галиева Ф. А., Токарева М. Б., Денисов Е. Т., Володькин А. А., Ершов В. В. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 1, с. 48.
57. Шляпникова И. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, вып. 11, с. 2487.
58. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 582.

59. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 11, с. 840.
60. Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 637.
61. Едемская В. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 489.
62. Васильская Н. С., Ливанова Н. М., Миллер В. Б., Самарина Л. В., Шляпников Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, вып. 11, с. 2614.
63. Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н., Карпович Т. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 607.
64. Харитонова А. А., Цепалов В. Ф., Гладышев Г. П., Де Йонг К., Мис В. Дж. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 6, с. 1600.
65. Пудов В. С., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 130.
66. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсунова Е. С. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1228.
67. Рогинский В. А., Дубинский В. З., Миллер В. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, вып. 12, с. 2808.
68. Харитонов А. А., Цепалов В. Ф., Гладышев Г. П. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 1, с. 245.
69. de Jonge C. R. H. I., Hageman H. J., Haijmens W. G. B., Mijns W. J. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, № 9, р. 1276.
70. Хардина И. А., Худяков И. В., Воеводская М. В., Кузьмин В. А., Де Йонг К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, вып. 3, с. 705.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.XI.1981

**STERICALLY HINDERED PHENOLS — ANTIOXIDANTS
FOR POLYOLEFINS. RELATION OF ANTIOXIDATIVE ACTIVITY
WITH STRUCTURE**

Roginskii V. A.

S u m m a r y

The dependence of antioxidative activity of phenol antioxidants (PhOH) on their structure is discussed. The experimental data on reactivity of PhOH and of phenoxy radicals (PhO) formed from them are presented as well as the correlation expressions permitting to evaluate the rate constants of elementary stages in the cases when experimental data are absent. For several variants of the reaction scheme the kinetics of inhibited autoxidation of polyolefines is analysed with and without consideration of side reactions. The analytical expressions for the calculation of main parameters of the process are derived. The differences in the antioxidative activity are shown to be mainly a result of different contribution of side reactions.