

УДК 541.64:547.56

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ОКИСЛЯЮЩЕМСЯ РАСПЛАВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 1996 г. В. В. Харитонов\*, Б. Л. Психа\*, Г. Е. Заиков\*\*

\*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская область, п/о Черноголовка\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 26.01.95 г.

Проведено кинетическое исследование и разработаны математические модели механизмов действия 2,6-ди-*трем*-бутил-4-метилфенола и 2,6-ди-*трем*-бутилфенола в окисляющемся расплаве полиэтилена низкой плотности при 120, 130, 140°C. При каждой температуре идентифицированы ключевые реакции в механизме действия антиоксидантов и определены значения соответствующих кинетических параметров. Проведено сравнение эффективности действия этих антиоксидантов, а также 2,4,6-три-*трем*-бутилфенола, исследованного ранее.

## ВВЕДЕНИЕ

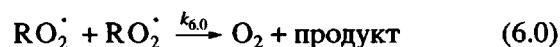
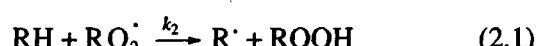
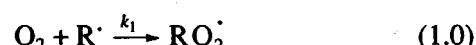
В работе [1] был рассмотрен один из возможных подходов к решению проблемы количественного исследования процессов ингибиционного окисления углеводородных материалов. Он основан на экспериментальном измерении кинетики поглощения кислорода на специально созданной высокочувствительной дифференциальной манометрической установке, которая позволяет изменять скорость окисления с высокой точностью и в широком диапазоне изменения условий эксперимента. Для идентификации механизмов действия антиоксидантов и определения кинетических параметров был разработан специальный математический аппарат, включающий в себя методы, алгоритмы и программы для оперативной обработки экспериментальных данных на ЭВМ.

Предложенный метод был использован в работе [1] для детального исследования механизма ингибиционного действия 2,4,6-три-*трем*-бутилфенола (ТТБФ) в окисляющемся расплаве ПЭНП при 120–140°C.

Цель настоящей работы – продолжение начатых исследований. Ставится задача изучить в тех же условиях механизмы действия 2,6-ди-*трем*-бутилфенола (ДТБФ) и ионола – 2,6-ди-*трем*-бутил-4-метилфенола (ДТБМФ) и сопоставить на уровне математических моделей эффективность действия трех исследованных пространственно-затрудненных фенолов.

В работе [1] было показано, что начальные стадии окисления ПЭНП при 120–140°C удовле-

творительно описываются следующей схемой превращения:



Здесь RH – окисляющаяся среда, I – инициатор,  $e$  – вероятность выхода радикалов инициатора в объем,  $r^{\cdot}$  – радикал любой структуры, отличный от  $r_i^{\cdot}$ ,  $R^{\cdot}$ ,  $RO_2^{\cdot}$ . Константы инициатора  $k_{0,1}$ ,  $e$  должны быть предварительно определены из независимого эксперимента и при дальнейшем исследовании считаются известными.

Данный процесс протекает в квазистационарном режиме относительно концентраций радика-

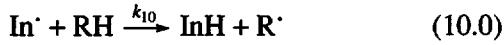
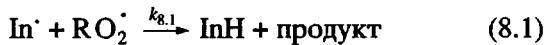
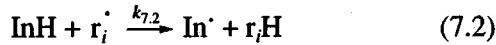
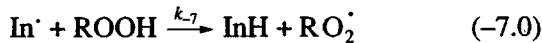
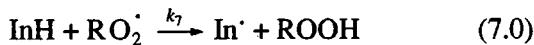
лов и полностью характеризуется четырьмя кинетическими параметрами:

$$w_0 = 2k_{0.0}[O_2][RH]_0; \quad P_6 = \frac{2k_{6.0}}{(k_2[RH]_0)^2};$$

$$k_{3.1}; \quad k_{s1} = k_{3.1} + k_{3.3}$$

Значения этих параметров при 120, 130 и 140°C были определены в работе [1].

Следующий этап – исследование механизма действия антиоксидантов. В качестве начального приближения для антиоксидантов класса пространственно-затрудненных фенолов мы используем классическую схему превращений



Процесс (7.0)–(10.0) протекает в квазистационарном режиме относительно концентрации радикала  $In^{\cdot}$  и количественно характеризуется семью кинетическими параметрами:  $P_{7.0} = \frac{k_7}{k_2[RH]_0}$ ;

$$P_{7.1} = \frac{k_{7.1}}{k_1[O_2]}; \quad P_{7.2} = \frac{k_{7.2}}{k_{0.3}[RH]_0}; \quad P_{-7} = k_{-7}C; \quad P_8 = \frac{k_{8.0}}{k_{8.0} + k_{8.1}}; \quad P_9 = 2k_{9.0}C^2; \quad P_{10} = k_{10}[RH]_0C, \quad \text{где } C = \frac{k_2[RH]_0}{k_{8.0} + k_{8.1}}.$$

При исследовании механизма действия конкретного антиоксиданта необходимо выяснить, какие из предполагаемых реакций (7.0)–(10.0) играют существенную роль, и определить значения соответствующих кинетических параметров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве окисляющегося субстрата использовали ПЭНП, в качестве инициатора – дикумилпероксид. Методы очистки веществ и физико-химические свойства ПЭНП приведены в работе [1].

Исследование проводили при 120, 130 и 140°C. Экспериментально измеряли кинетику поглощения кислорода окисляющимся полимером с помощью специальной высокочувствительной диффе-

ренциальной манометрической установки [2]. Содержание гидропероксидов определяли йодометрически.

Согласно разработанной методике для идентификации механизма действия антиоксидантов и определения кинетических параметров при каждой температуре проводили четыре серии опытов, в которых измеряли кинетику поглощения кислорода в зависимости от парциального давления кислорода при достаточно большой концентрации антиоксиданта  $[InH]_0$ ; скорости инициирования при заданной и достаточно большой  $[InH]_0$ ; начальной концентрации антиоксиданта  $[InH]_0$  при заданной скорости инициирования; концентрации гидропероксидов  $[ROOH]_0$  в специально окисленных образцах полимера при заданной  $[InH]_0$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка экспериментальных данных начинается со сглаживания и дифференцирования исходных кинетических кривых поглощения кислорода  $[O_2](t)$ . В результате получаем зависимости скорости окисления от времени  $v(t) = d[O_2]/dt$ , которые затем используются для идентификации механизма процесса и определения кинетических параметров.

Первым шагом в исследовании антиоксидантов является предварительная идентификация механизма. Она заключается в прямой экспериментальной проверке наличия реакций (7.1), (7.2), (10.0). Для оценки роли этих реакций необходимо провести две серии опытов по поглощению кислорода в инициированном окислении при достаточно большой концентрации антиоксиданта  $[InH]_0$  и при разных парциальных давлениях кислорода и скоростях инициирования.

При наличии реакции (7.1) уменьшение концентрации растворенного кислорода в среде приводит к уменьшению скорости окисления. Исследования показали, что у ДТБМФ и ДТБФ, как и у 2,4,6-три-*трем*-бутилфенола в работе [1], не наблюдается явной зависимости скорости окисления от парциального давления кислорода. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные в атмосфере кислорода и воздуха при 140°C. Таким образом, роль реакции (7.1) у исследованных пространственно-затрудненных фенолов в рассматриваемых условиях пренебрежимо мала.

Для идентификации реакций (7.2), (10.0) проводится серия опытов с разными скоростями инициирования  $w_i$  при одной и той же достаточно большой концентрации  $[InH]_0$ . В этих условиях зависимость величины  $v(0)/w_i^{0.5}$  от  $w_i/w_s^{0.5}$  представляет собой прямую линию с угловым коэф-

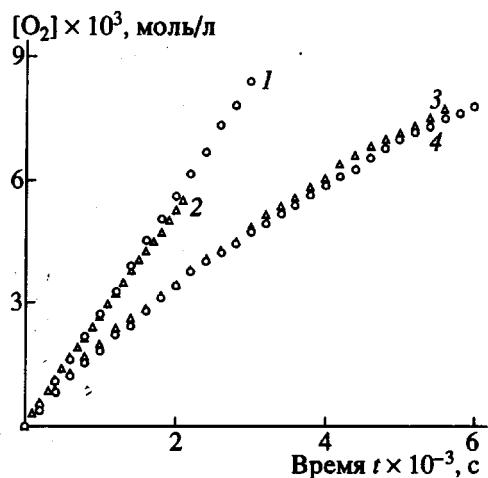


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в инициированном окислении расплава ПЭНП при 140°C в присутствии ДТБМФ (1, 2) и ДТБФ (3, 4).  $[InH]_0 \times 10^2 = 0.83$  (1, 2) и 8.0 моль/л (3, 4).  $w_i = 2.75 \times 10^{-6}$  моль/л с. Парциальное давление кислорода 100 (1, 4) и 21% (2, 3).

фициентом, равным  $1/(1 + P_{7,2}[InH]_0)$  и отсечением на оси ординат  $P_{10}/P_9^{0.5}$  ( $w_s$  – суммарная скорость инициирования за счет распада инициатора и гидропероксидов). Для сравнения на рис. 2 приведены соответствующие зависимости для всех исследованных фенолов при 140°C. Тангенс угла наклона прямых меньше единицы, что свидетельствует о реакции (7.2). Наличие отсечения на оси ординат означает, что в рассматриваемых условиях реакция (10.0) в механизме действия пространственно-затрудненных фенолов играет заметную роль.

Следующим шагом исследования после предварительной идентификации механизма действия антиоксиданта является определение численных значений кинетических параметров. Оно осуществляется итерационно, т.е. значения  $P_j$  последовательно уточняются. На каждой итерации параметры рассчитываются в строгой последовательности по экспериментальным данным, полученным в специальных условиях, при которых значения соответствующих  $P_j$  определяются с наибольшей точностью. Для определения параметров используются зависимости  $v(t)$ , рассчитанные в разных сериях опытов.

Первыми определяются значения  $P_7, P_8$  по зависимостям  $v(t)$  в опытах с малыми начальными концентрациями антиоксиданта  $[InH]_0 \sim 10^{-5}-10^{-4}$  моль/л. Затем из опытов со средними концентрациями  $[InH]_0 \leq 10^{-3}$  моль/л находится значение  $P_9$ . Для определения параметра  $P_{-7}$  проводится специальная серия опытов по ингибиционному окислению предварительно окисленных образцов ПЭ, содержащих достаточно большое количество ги-

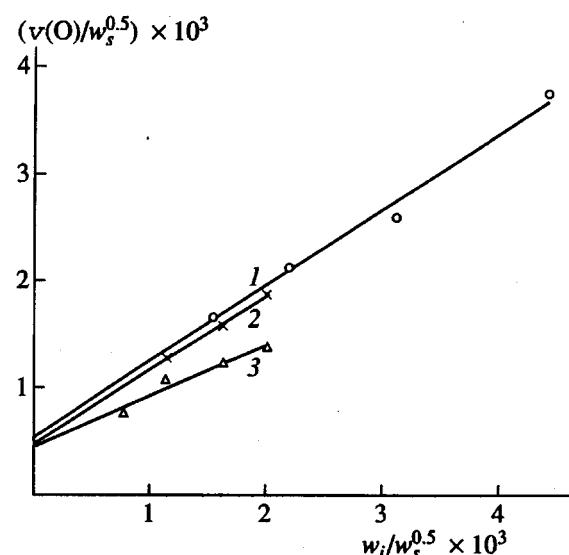


Рис. 2. Зависимости  $v(O)/w_s^{0.5}$  от  $w_i/w_s^{0.5}$  в расплаве ПЭНП при 140°C для ТТБФ (1), ДТБМФ (2), ДТБФ (3).  $[InH]_0 \times 10^2 = 1.0$  (1), 0.83 (2) и 8.1 моль/л (3).

дропероксидов. Далее определяются параметры  $P_{7,2}$  и  $P_{10}$  из серии опытов с разными скоростями инициирования  $w_i$  при достаточно большой концентрации антиоксиданта  $[InH]_0 \sim 10^{-2}$  моль/л. Таким образом, каждый параметр определяется в условиях, при которых влияние других, еще не найденных параметров, минимально; значения таких "неосновных" параметров берутся с предыдущей итерации. При правильно сформированном массиве экспериментальных данных вычислительный процесс сходится за три-четыре итерации.

В результате обработки экспериментальных данных по этой методике были определены значения кинетических параметров для ДТБФ и ДТБМФ при 120, 130 и 140°C. Найденные значения  $P_j$  представлены в таблице. Там же для сравнения приведены параметры для ТТБФ из работы [1].

Критерием правильности полученных результатов является расчет с их помощью кинетических кривых поглощения кислорода и сравнение таких кривых с измеренными экспериментально. В качестве иллюстрации на рис. 3 и 4 приведено сопоставление экспериментальных (точки) и расчетных (сплошные линии) кинетических кривых  $[O_2](t)$  в инициированном окислении при 140°C для ДТБФ и ДТБМФ. Во всех случаях имеет место хорошее соответствие расчетных и экспериментальных кривых. Исключение составляют опыты с достаточно большой концентрацией  $[InH]_0$ , в которых экспериментальный период индукции существенно больше расчетного (рис. 5, кривые 1, 2).

Дополнительное увеличение длительности торможения с ростом концентрации ДТБМФ

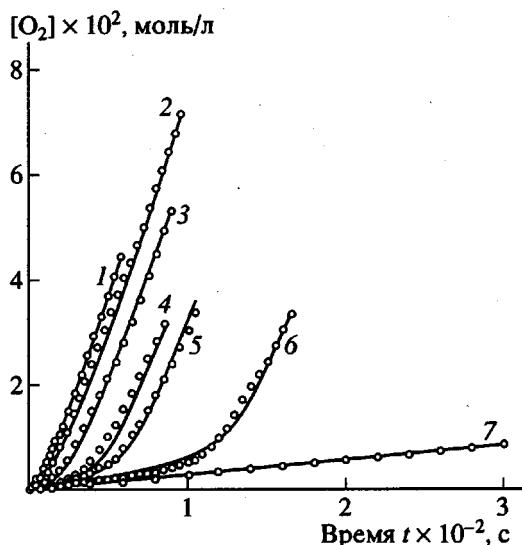


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных и расчетных кинетических кривых поглощения кислорода в инициированном окислении расплава ПЭНП при 140°C в присутствии ДТБМФ.  $[InH]_0 \times 10^4 = 1.3$  (1), 2.0 (2), 3.5 (3), 7.0 (4), 9.0 (5), 18 (6) и 82 моль/л (7).  $w_i = 2.75 \times 10^{-6}$  моль/л с.

можно объяснить образованием при рекомбинации радикалов  $In^\cdot$  продуктов, обладающих ингибирующими свойствами [3–5]



По имеющимся экспериментальным данным удается довольно точно оценить значение  $\delta$ : на рис. 5 кривые 1', 2' рассчитаны при  $\delta = 0.5$ . Что же касается механизма действия продукта  $InH_1$ , то имеющихся данных недостаточно для его надежной идентификации. Мы предположили, что этот механизм включает основные реакции исходной схемы ингибирования и приближенно оценили некоторые кинетические параметры. Расчет кривых 1', 2' на рис. 5 проведен при следующих значениях:

$$P_{7.0}^{(1)} = 200; \quad P_{-7}^{(1)} = 1 \times 10^{-4}; \quad P_8^{(1)} = 0.5$$

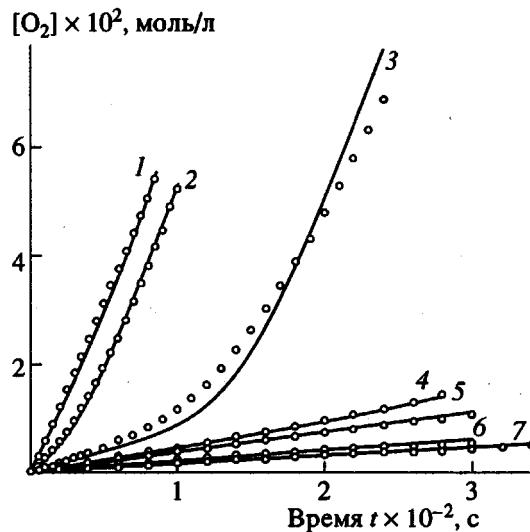
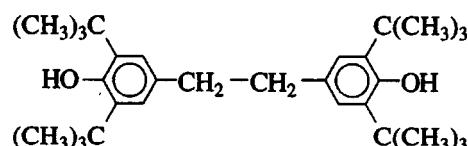


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных и расчетных кинетических кривых поглощения кислорода в инициированном окислении расплава ПЭНП при 140°C в присутствии ДТБФ.  $[InH]_0 \times 10^3 = 0.05$  (1), 0.45 (2), 1.5 (3), 4.4 (4), 6.0 (5), 40 (6) и 80 моль/л (7).  $w_i = 2.75 \times 10^{-6}$  моль/л с.

Хотя приведенные значения являются оценочными, обращает на себя внимание качественный результат: продукт  $InH_1$  тормозит окисление с меньшей интенсивностью, чем исходный ДТБМФ из-за того, что у  $InH_1$   $P_{7.0}^{(1)}$  меньше, а  $P_{-7}^{(1)}$ , наоборот, больше, чем соответствующие параметры у  $InH$ . Однако он обладает существенно большей длительностью торможения ( $P_8^{(1)} < 1$ ). По-видимому, значение  $P_8^{(1)} = 0.5$  объясняется бифункциональной природой  $InH_1$ , допускающей участие в торможении двух OH-групп:



Кинетические параметры ингибирования под действием ДТБФ, ДТБМФ и ТТБФ в расплаве ПЭНП при 120–140°C

$InH$	$T^\circ, C$	$P_{7.0} \times 10^3$	$P_{7.2}$	$P_{-7} \times 10^5$	$P_8$	$P_9 \times 10^6$	$P_{10} \times 10^7$
ДТБФ	120	$0.41 \pm 0.02$	$12.6 \pm 1.4$	$\leq 3$	$1.00 \pm 0.04$	$1.10 \pm 0.06$	$2.2 \pm 0.3$
	130	$0.31 \pm 0.01$	$6.6 \pm 0.9$	$\leq 5$	$0.99 \pm 0.03$	$2.20 \pm 0.18$	$5.2 \pm 0.7$
	140	$0.24 \pm 0.02$	$14.1 \pm 2.3$	$\leq 9$	$1.00 \pm 0.04$	$6.20 \pm 1.1$	$11.3 \pm 1.8$
ДТБМФ	120	$1.24 \pm 0.06$	$41.0 \pm 1.5$	$\leq 3$	$1.00 \pm 0.05$	$1.2 \pm 0.2$	$1.5 \pm 0.2$
	130	$1.11 \pm 0.04$	$58.5 \pm 2.9$	$\leq 4$	$0.99 \pm 0.03$	$2.6 \pm 0.3$	$4.7 \pm 0.4$
	140	$0.75 \pm 0.08$	$64.7 \pm 4.2$	$\leq 6$	$0.98 \pm 0.03$	$6.3 \pm 0.6$	$10.5 \pm 0.5$
ТТБФ	120	$1.25 \pm 0.03$	$55.0 \pm 3.0$	$\leq 2$	$0.70 \pm 0.03$	$1.16 \pm 0.08$	$2.32 \pm 0.15$
	130	$1.03 \pm 0.08$	$46.0 \pm 3.0$	$\leq 4$	$0.88 \pm 0.07$	$2.25 \pm 0.19$	$5.43 \pm 0.77$
	140	$0.77 \pm 0.02$	$45.0 \pm 4.0$	$\leq 6$	$1.00 \pm 0.05$	$6.26 \pm 0.58$	$14.30 \pm 1.30$

Используя данные таблицы, проведем сравнительный анализ эффективности действия исследованных антиоксидантов. Последняя характеризуется двумя основными составляющими: интенсивностью и длительностью торможения процесса окисления. Интенсивность торможения определяется следующими факторами.

**Параметры  $P_{7,0}$ ,  $P_{7,1}$ ,  $P_{7,2}$ .** Чем больше значения этих параметров, тем меньше скорость окисления в присутствии антиоксиданта. Как было показано выше, роль реакции (7.1) в рассматриваемых условиях пренебрежимо мала. Значения  $P_{7,0}$  примерно одинаковы у ДТБМФ и ТТБФ и существенно больше, чем у ДТБФ, а по величине параметра  $P_{7,2}$  исследованные антиоксиданты можно расположить в ряд  $\text{ДТБФ} < \text{ТТБФ} < \text{ДТБМФ}$  (таблица).

**Параметры  $P_{-7}$ ,  $P_{10}$ , снижающие интенсивность торможения.** Реакция (-7.0) у всех исследованных фенолов не играет существенной роли в рассматриваемых условиях. Пороговые значения параметра  $P_{-7}$ , приведенные в таблице определяются точностью соответствующих экспериментальных данных. Более заметную роль играет реакция (10.0). Значения соответствующего параметра  $P_{10}$  у исследованных антиоксидантов отличаются незначительно. Тем не менее нужно отметить, что у ДТБМФ при всех исследуемых температурах  $P_{10}$  немного меньше, чем у ТТБФ. При равных значениях  $P_{7,0}$  это должно приводить к большей интенсивности торможения у ДТБМФ по сравнению с ТТБФ.

Длительность тормозящего действия антиоксидантов определяется наличием у них активных

продуктов превращения и значениями параметров  $P_8$  и  $P_9$ . Было установлено, что продукты превращения играют заметную ингибирующую роль только у ДТБМФ, а значения указанных параметров у исследованных фенолов близки. Отсюда следует, что наибольшей длительностью торможения должен обладать ДТБМФ.

Таким образом, данные таблицы позволяют расположить исследованные пространственно-затрудненные фенолы по эффективности их действия в рассмотренных условиях в ряд  $\text{ДТБФ} < \text{ТТБФ} < \text{ДТБМФ}$ .

Математические модели механизмов действия антиоксидантов, установленные в настоящей работе, позволяют провести численные исследования особенностей ингибиционного окисления в условиях, отличных от условий эксперимента. На рис. 6 приведены результаты расчета кинетики поглощения кислорода в условиях автоокисления при  $140^\circ\text{C}$  в присутствии исследованных антиоксидантов при  $[\text{InH}]_0 = 1 \times 10^{-3}$  и  $1 \times 10^{-2}$  моль/л. Расположение кинетических кривых на рисунке соответствует полученному выше ряду по эффективности. Причем, даже без учета влияния ингибирующего продукта (кривые 3, 7) ДТБМФ обладает большей эффективностью по сравнению с ТТБФ. Это объясняется тем, что значение  $P_{10}$  у ДТБМФ меньше, чем у ТТБФ. Следует также отметить, что это соотношение эффективностей сохраняется во всем рассмотренном интервале концентраций  $[\text{InH}]_0$ .

В заключение рассмотрим вопрос о полноте проведенного исследования, т.е. о том, не упуще-

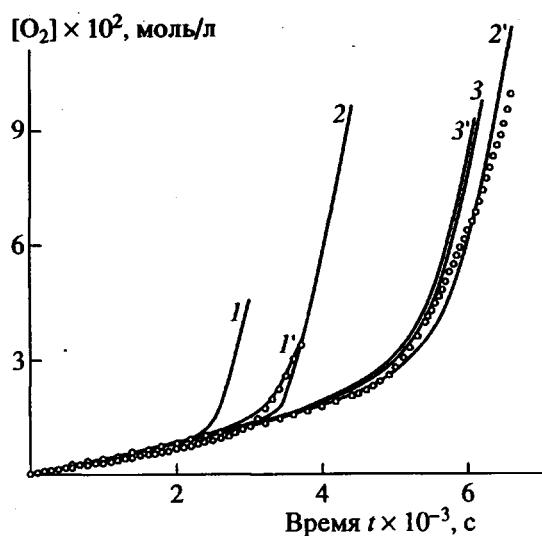


Рис. 5. Влияние продуктов превращения ДТБМФ на процесс торможения инициированного окисления.  $[\text{InH}]_0 \times 10^3 = 4.13$  (1, 1') и  $8.3$  моль/л (2, 2', 3, 3').  $w_i \times 10^6 = 2.75$  (1, 1') и  $4.13$  моль/л с (2, 2', 3, 3'). 1, 2' - учтена реакция  $\text{In}^+ + \text{In} \rightarrow \delta\text{InH}_1$ ; 3, 3' - учтен распад хинолидных пероксидов на радикалы.

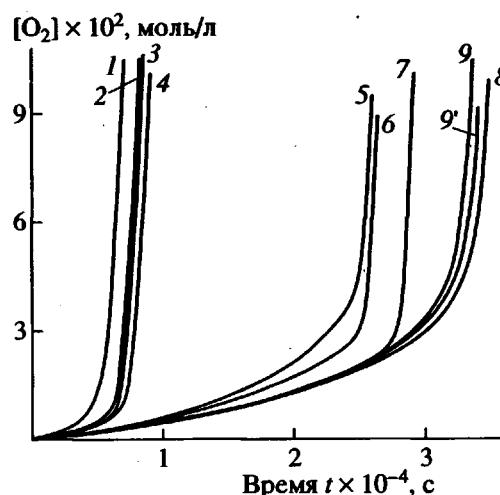


Рис. 6. Расчет кинетических кривых поглощения кислорода в автоокислении расплава ПЭНП при  $140^\circ\text{C}$  в присутствии ДТБФ (1, 5), ТТБФ (2, 6), ДТБМФ (3, 4, 7, 8, 9, 9').  $[\text{InH}]_0 \times 10^3 = 1.0$  (1-4) и  $10$  моль/л (5-9, 9'). 4, 8 - учтены ингибирующие свойства продукта превращения ДТБМФ; 9, 9' - учтены распад хинолидных пероксидов на радикалы.

на ли какая-нибудь важная реакция, не включенная в априорную схему превращений (7.0)–(10.0). Если на стадии проверки результатов исследования имеет место систематическое качественное расхождение между расчетом и экспериментом, то исходную схему необходимо дополнить некоторыми реакциями, о свойствах которых можно судить по характеру этого расхождения [6]. Именно так пришлось поступить при исследовании действия ДТБМФ.

После того как достигнуто удовлетворительно описание экспериментальных данных в широком диапазоне изменения условий, можно утверждать, что полученный набор реакций является достаточным для моделирования механизма действия исследованных антиоксидантов в рассматриваемых условиях окисления. В этом случае вопрос о том, не упущена ли еще какая-то реакция, нужно анализировать конкретно. Так например, относительно реакции



можно утверждать, что в рассматриваемых условиях она не играет существенной роли, поскольку константа скорости этой реакции  $k_{12} \sim 10^{-4}$  л/моль с [7–10], и следовательно, скорость  $k_{12}[\text{InH}][\text{O}_2] \sim 10^{-4} \times 10^{-2} \times 10^{-2} = 10^{-8}$  моль/л с – намного меньше скорости инициирования. Этот вывод имеет прямое подтверждение: в эксперименте не наблюдается зависимости скорости окисления от парциального давления кислорода (рис. 1).

Другой важный пример – распад хинолидных пероксидов, образующихся по реакции (8.0)



Априори ясно, что при достаточно большой константе скорости  $k_{11}$  эта реакция будет играть существенную роль в механизме действия антиоксиданта. К сожалению, имеющиеся литературные данные [11] не позволяют рассчитать  $k_{11}$  применительно к условиям данной работы с необхо-

димой точностью. Однако можно оценить значение  $k_{11}$ , при котором роль реакции (11.0) будет заметной. На рис. 6 кривая 9 рассчитана при  $k_{11} = k_{3.1} = 3 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>, остальные параметры взяты такими же, как при расчете кривой 8. Данное значение  $k_{11}$  заметно сказывается и в инициированном окислении (рис. 5, кривая 3). Следовательно, если бы роль хинолидных пероксидов в рассматриваемых условиях была действительно большой, это обязательно проявилось бы экспериментально. Следует заметить, что роль реакции (11.0) может быть мала не только из-за малости  $k_{11}$ , но и из-за дополнительного расходования хинолидных пероксидов в реальных условиях окисления. В качестве иллюстрации на рис. 5 (кривая 3') и на рис. 6 (кривая 9') приведены результаты расчета с большим значением  $k_{11} = 5 \times 10^{-4}$  и суммарной константой расходования хинолидных пероксидов  $k_s = 5 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Харитонов В.В., Психа Б.Л., Заиков Г.Е. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 1.
- Харитонов В.В., Житенев Б.Н., Станиловский А.И. А.с. 582481 СССР // Б.И. 1977. № 44.
- Bickel A.F., Kooyman E.C. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3211.
- Moore R.F., Waters W.A. // J. Chem. Soc. 1954. P. 243.
- Land E.J., Porter G. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 2016.
- Харитонов В.В., Психа Б.Л. // Кинетика химических реакций. Матер. VIII Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черноголовка, 1986. С. 111.
- Денисова Л.Н., Денисов Е.Т., Метелица Д.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 7. С. 1657.
- Николаевский А.Н., Филиппенко Т.А., Кучер Р.В. // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. № 1. С. 331.
- Мазалецкая Л.И., Карпухина Г.В., Комиссарова Н.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 3. С. 505.
- Шанина Е.Л., Рогинский В.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1971.
- Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. С. 85.

## Mathematical Modeling of the Mechanism of Inhibiting Effect of Sterically Hindered Phenols in the Oxidation of LDPE in Melt

V. V. Kharitonov, B. L. Psikha, and G. E. Zaikov

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences  
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract**—The mechanisms of inhibiting action of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl phenol and 2,6-di-*tert*-butyl phenol in the oxidation of a melt of low-density polyethylene was studied kinetically at 120, 130, and 140°C and mathematical models of the mechanisms were developed. The key reactions in the mechanism of the antioxidant action were determined at each of the temperatures; the corresponding kinetic parameters were determined. The efficiencies of these antioxidants and also of the previously investigated 2,4,6-tri-*tert*-butyl phenol were compared.