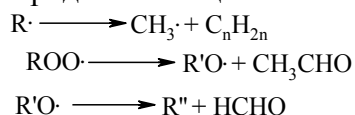
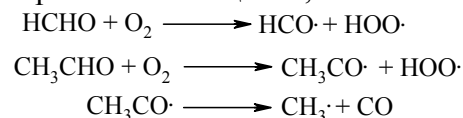


бодные радикалы оказываются нестабильными и подвергаются разложению до того, как они прореагируют с молекулой углеводорода. Поэтому становятся возможными следующие реакции продолжения цепи:



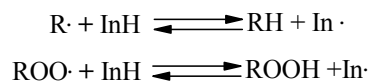
При этом распад алифатических радикалов приводит к образованию непредельных углеводородов ( $C_nH_{2n}$ ).

Основными веществами, ответственными за реакции вырожденного разветвления цепей, становятся альдегиды:



Температура, давление, состав смеси и химические свойства углеводородов оказывают определяющее влияние на стабильность образующихся свободных радикалов и направление окислительного процесса в целом.

Чтобы противоокислитель мог предохранять топливо или масло от окисления, его действие должно быть направлено на обрыв реакционной цепи путём уменьшения количества образующихся радикалов. Предполагают, что такой ингибитор (InH), будучи веществом активным, легко отдаёт свой водород радикалам основного окисляющегося вещества, переводя их, таким образом, в неактивное состояние и заменяя их радикалами In·, не способными в силу своей относительно малой активности регенерировать радикалы и продолжать цепь:

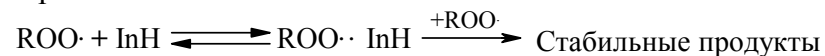


Действие таких ингибиторов будет в основном направлено на то, чтобы препятствовать образованию первичных продуктов окисления — пероксидов.

Противоокислитель может также воздействовать и на образовавшийся пероксид, переводя его в различные неактивные соединения и не допуская распада пероксида на но-

вые радикалы, ведущие к разветвлению цепного процесса. Противоокислительные присадки могут вести себя по-разному, эффективно влияя на стадию инициирования реакции, либо на автокаталитическую стадию процесса, или на ту и другую одновременно.

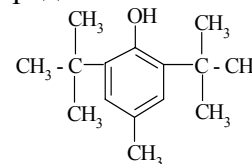
Реакция ингибитора с пероксидными радикалами может осуществляться через образование малостабильного комплекса ингибитора с радикалом при взаимодействии последнего с  $\pi$ -электронами противоокислителя (механизм «прилипания»). Образовавшийся радикал-комплекс реагирует ещё с одним пероксидным радикалом, давая стабильные продукты, т. е. цепь обрывается:



Эффективность ингибитора окисления зависит от энергии диссоциации связи In-H. Чем слабее эта связь, тем лучше действует ингибитор. Однако если она очень слабая, то ингибитор начинает интенсивно взаимодействовать с кислородом и быстро расходуется.

### 27.2.2. Антиоксиданты фенольного типа

Широкое применение в качестве антиокислителей к топливам и маслам получили соединения фенольного типа, в основном пространственно экранированные фенолы. Наилучшими противоокислительными свойствами обладают алкилфенолы, имеющие третичные бутильные радикалы в положении 2 и 6 по отношению к гидроксильной группе и алкильный радикал в положении 4:



4-метил-2,6-ди-третбутилфенол (ионол)

Ионол получают алкилированием *p*-крезола изобутиленом