

ПОЧЕМУ СТАРЕЮТ ПОЛИМЕРЫ

Г. Е. ЗАЙКОВ

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

WHY DO POLYMERS AGE

G. E. ZAIKOV

The reasons of the ageing of polymers and ways of the "prolongation" of life of polymeric articles are discussed. Special attention is paid to thermal, thermooxidative, ozone, photo-, radiation, hydrolytic, biological, and mechanical degradation of polymers. The pathways of creation of effective stabilizers for polymers are shown.

Рассмотрены причины старения полимеров и пути продления жизни полимерных изделий. Особое внимание уделено термической, термоокислительной, озонной, фото-, радиационной, гидролитической, биологической, механической деструкции полимеров. Показаны пути создания эффективных стабилизаторов для полимеров.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Проблема старения полимеров и их стабилизации составляет большой раздел полимерного материаловедения — науки о создании полимерных материалов, их переработки, сохранении и регулировании их эксплуатационных свойств [1–5].

Старение полимеров — это сложный комплекс химических и физических процессов, происходящих под влиянием окружающей среды, при их переработке, эксплуатации и хранении, приводящий к необратимым или обратимым изменениям (ухудшению) свойств полимеров. Часто вместо термина “старение” употребляется термин “деструкция” (иногда “деградация”).

Процессы старения разделяются на физические и химические. Процессы физического старения обратимы. Они не приводят к разрыву или сшиванию полимерных цепей. В качестве примера можно привести процессы кристаллизации, перекристаллизации или проникновения в полимер нежелательных растворителей, которые вызывают межкристаллитную коррозию (смазку) и приводят к ухудшению механических свойств полимерных изделий. Процессы химического старения необратимы. Они приводят к разрыву химических связей, а иногда и к сшивке макромолекул, изменению химической структуры, понижению или увеличению молекулярной массы полимера.

Стабильность полимеров — их способность не менять свойства (быть устойчивыми) под влиянием окружающей среды в процессе переработки, эксплуатации и хранения. Под стабилизацией полимеров понимают применение химических и физических методов, которые снижают скорость старения (деструкции) полимеров и полимерных изделий.

Физические методы стабилизации обычно связывают с изменением скорости транспорта (диффузии) реагирующих частиц. Например, для замедления процесса гидролитической деструкции полимеров можно понизить скорость диффузии агрессивной среды (воды, растворов кислот, оснований и солей) в полимерную матрицу.

Химические методы стабилизации, как правило, связаны с добавками в полимер различных химикатов, которые перехватывают активные частицы (в первую очередь осколки молекул — атомы, радикалы, ионы), ответственные за старение (деструкцию) полимеров.

ДЛЯ ЧЕГО ВСЕ ЭТО НАДО

Сейчас в мире производится более 120 млн т искусственных полимеров и примерно столько же естественных (натуральный каучук, полимеры на основе полисахаридов). В конце 90-х годов в мире производили более 200 млн м³ полимеров. Для сравнения можно привести следующие цифры: стали сейчас в год производится около $95 \cdot 10^6$ м³, а цветных металлов — $10 \cdot 10^6$ м³, то есть полимеров производится по объему примерно столько же, сколько стали, чугуна, проката и цветных металлов, вместе взятых, но и это еще не все. Важна и динамика производства: темпы роста производства полимеров опережают темпы роста производства металлов на 25–30%. Человечество жило в каменном, бронзовом, железном веках, а теперь, можно сказать, что мы живем в полимерном веке.

Ясно, что при таких масштабах производства вопросы качества выпускаемой продукции имеют первостепенное значение. В самом деле, если удастся продлить время жизни полимерных изделий, например, в два раза, то это будет равносильно увеличению их производства в два раза.

Другая задача — это количественное прогнозирование стойкости полимерных изделий. Если время надежной эксплуатации будет занижено, то детали из полимеров будут изъяты из эксплуатации раньше, чем будут исчерпаны их ресурсы, и это неэкономично. Если же сроки эксплуатации будут завышены, то полимерное изделие выйдет из строя во время работы, что может привести к аварии или еще более тяжелым последствиям.

Еще одна задача — это использование процессов деструкции в качестве метода модификации полимерных изделий. Этим методом успешно пользуются при гидролитической деструкции тонкого поверхностного слоя нитей из триацетата целлюлозы, что позволяет создать неэлектризуемые, незагрязняемые (не притягивающие пыль), хорошо прокрашиваемые ткани, так как на поверхности нити вместо сложноэфирных ацетатных групп (гидрофобных по своей природе и потому накапливающих статическое электричество) создаются гидроксильные группы, по которым электрические заряды легко стекают.

Четвертая задача связана со вторичным использованием отработанных (состарившихся) полимерных изделий. В настоящее время, когда количество отхо-

дов, отработавших свой срок изделий из полимеров велико, вопросы вторичной переработки полимеров, регенерации мономеров, пиролиза полимерных отходов с целью получения газообразного топлива становятся крайне актуальными.

Важны и проблемы охраны окружающей среды, а также и экономические соображения — за нефтью (исходным сырьем для полимеров) нужно идти все дальше на север и восток, глубже в море и толщу земли, а это значит, что в будущем полимеры будут стоить дороже. Нельзя сжигать полимерные отходы на свалках, так как при этом образуется большое количество ядовитых веществ, включая синильную кислоту и диоксин. Здесь уместно вспомнить слова Жака Ива Кусто: “Земной шар напоминает одиноко несущийся в космическом пространстве автомобиль, выхлопная труба которого выведена в салон с пассажирами”: чем сильнее жмем на газ (акселератор), тем сильнее сами себя и отравляем. Складывающаяся же в целом ситуация по охране окружающей среды английский ученый Джордж Баттон охарактеризовал остроумной альтернативой: “Одно из двух: или люди сделают так, чтобы в воздухе было меньше дыма, или дым сделает так, чтобы на Земле стало меньше людей”.

Можно назвать и шестую проблему — это создание и поиски путей применения саморазлагающихся полимеров одноразового использования. Идея заключается в том, чтобы создать полимеры из блоков, связанных шарнирными группами. Причем блоки должны быть прочными, а шарнирные группы в одних условиях (во время эксплуатации) — прочными, а в других случаях (после эксплуатации) — непрочными. Такие шарнирные группы, как правило, нестойки по отношению к свету или гидролитическим процессам. Поэтому после использования, попав в отходы, такие полимеры легко разлагаются по этим группировкам на блоки-олигомеры, которые растворяются в почве и затем поедаются бактериями.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ (ПИРОЛИЗ) ПОЛИМЕРОВ

Существуют два основных типа распада полимерной цепи. Это деполимеризация (процесс, обратный полимеризации) и распад по закону случая, когда разрыв любой связи в полимерной цепи равновероятен.

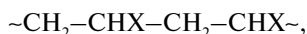
Константа скорости отщепления мономера от концевого радикала:

$$K \approx 10^{13} \cdot e^{-E/RT} \text{ с}^{-1},$$

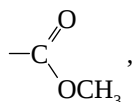
где 10^{13} — предэкспоненциальный множитель, равный числу колебаний атомов А и В в связи А–В. $E = E_p + q$, где E_p — энергия активации присоединения мономера к макромолекуле, а q — теплота присоединения мономера

к макрорадикалу. Чем меньше q , тем больше вероятность деполимеризации.

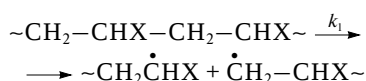
Рассмотрим общий механизм термораспада полимеров по цепному механизму. Запишем обобщенную формулу карбоцепного полимера¹:



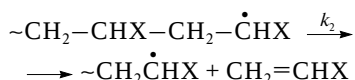
где X — некий гетероатом или некая группа. Например, если X — это



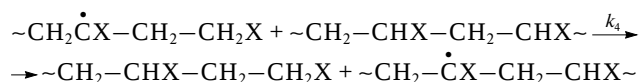
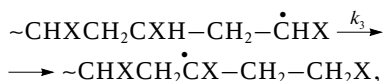
то полимер — полиметакрилат; если же X — хлор, то полимер — поливинилхлорид (ПВХ). Распад полимера начинается со стадии инициирования. Скорее всего, это распад по закону случая:



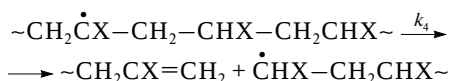
В результате этого разрыва полимерной молекулы мы получили два радикала (осколки молекулы). Макрорадикалы могут подвергаться процессу деполимеризации с образованием мономера по схеме



Следующие две важные стадии — это внутримолекулярная и межмолекулярная передача цепи:



Еще одна важная стадия — деструкция макромолекулы:



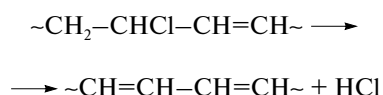
Обрыв цепей происходит при встрече двух радикалов:



Мы рассмотрели радикальный механизм распада (он встречается наиболее часто), но существуют еще и ионный тип распада (так распадаются в основном по-

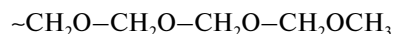
лиформальдегид и другие гетероцепные молекулы) и молекулярный распад.

Приведем важный пример — распад ПВХ. При повышении температуры из ПВХ выщелкивается молекула HCl и образуется двойная связь $\text{>C}=\text{C}<$. Эта двойная связь является катализатором дальнейшего дегидрохлорирования, она ускоряет распад ПВХ в десять раз:



При этом группировка $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\sim$ ускоряет процесс дегидрохлорирования в 1000 раз по сравнению с $\sim\text{CH}=\text{CH}\sim$ группировкой, в результате чего мы получим полиеновую последовательность в ПВХ.

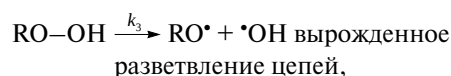
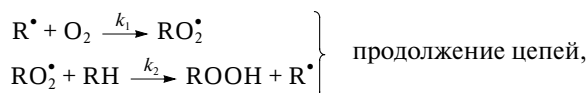
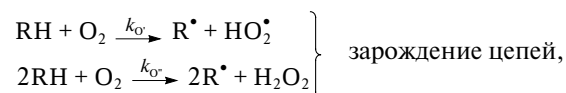
Итак, термический распад полимера может начинаться с концов макромолекулы (деполимеризация) или середины молекулы (распад по закону случая). Чтобы предотвратить деполимеризацию, нужно блокировать концы такой полимолекулы. Например, в случае полиоксиметилена (полиформальдегида) концы можно блокировать OCH_3 группами:



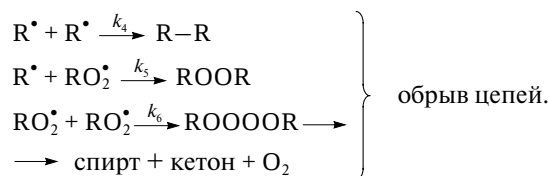
Распад по закону случая предотвратить невозможно, так как он определяется энергией связи в молекуле, но зато можно переловить все свободные радикалы с помощью ингибиторов свободнорадикальных реакций. Механизм их действия рассмотрим позже. Термический распад при высоких температурах называется пиролизом.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Механизм реакции окисления органических соединений — RH (включая полимеры) в жидкой фазе на неглубоких стадиях процесса, когда в системе образуются только гидропероксиды, может быть записан в следующем виде [1–5]:



¹ Значок $\sim$ обозначает, что для рассмотрения взят кусочек молекулы полимера.



Константа скорости k_1 во много раз (на порядки) больше, чем k_2 . В связи с этим у нас много пероксидных радикалов $\text{RO}_2^\bullet$ и мало алкильных $\text{R}^\bullet$ (так как они быстро превращаются в пероксидные). Легко рассчитать, что в этом случае скорость окисления полимеров W

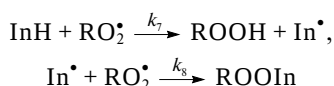
$$W = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] \sqrt{w_i},$$

где w_i — скорость инициирования процесса окисления (она складывается из скорости зарождения и скорости вырожденного разветвления цепей¹).

ИНГИБИТОРЫ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

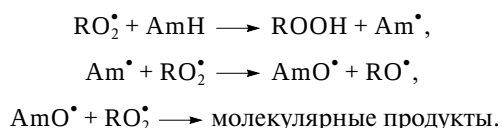
Для торможения процессов термоокислительного разложения полимерных материалов применяют стабилизаторы-антиоксиданты. По механизму действия эти ингибиторы можно разделить на три класса.

1. Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с пероксидными радикалами. К ним относятся фенолы, ароматические амины, аминоксиды, гидроксилы, ароматические многоядерные углеводороды. Эффективность торможения этих ингибиторов в значительной степени зависит от константы скорости реакции (k_7) с пероксидными радикалами $\text{RO}_2^\bullet$. Обозначим в общем виде молекулу ингибитора как InH , тогда



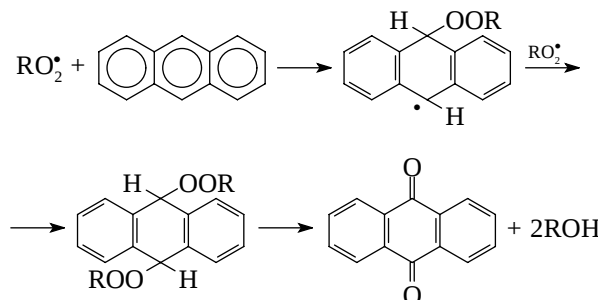
Здесь стехиометрический коэффициент ингибирования равен 2, так как одна молекула ингибитора InH изловила два радикала $\text{RO}_2^\bullet$ по реакциям с константами скоростей k_7 и k_8 .

В случае аминов (AmH) схема ингибирования выглядит так:

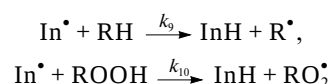


¹ Значительная часть гидропероксидов разлагается на молекулярные продукты, и только часть их дает свободные радикалы. Именно поэтому разветвление здесь называется вырожденным.

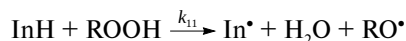
Механизм обрыва цепей в случае многоядерных углеводородов выглядит так:



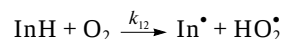
Механизм и эффективность действия ингибитора зависят также от реакции радикала $\text{In}^\bullet$. Если этот радикал достаточно активен и до того, как прореагирует с $\text{RO}_2^\bullet$ и $\text{R}^\bullet$, вступит в реакцию с RH или ROOH с образованием активных алкильных ($\text{R}^\bullet$) и пероксидных ($\text{RO}_2^\bullet$) радикалов, то это ослабит его тормозящее действие. Вот механизм этих реакций:



Сам ингибитор также может реагировать с ROOH с образованием свободных радикалов:

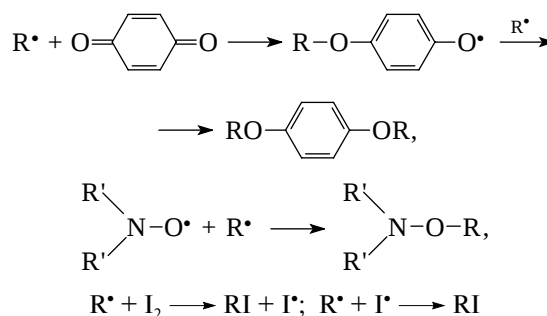


Реакции ингибитора могут протекать и с кислородом:



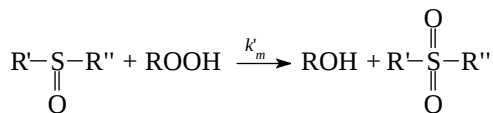
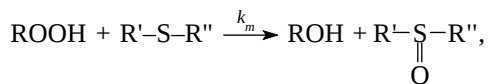
Итак, реакции с константами скоростей k_7 и k_8 очень хорошие. Остальные очень плохие и понижают эффективность действия стабилизатора. Для хороших ингибиторов величина k_7 лежит в области 10^6 – 10^8 л/моль · с.

2. Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с алкильными ($\text{R}^\bullet$) радикалами. К таким ингибиторам относятся хиноны, нитроксильные (стабильные) радикалы, молекулы иода и др.

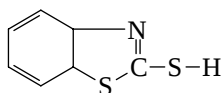
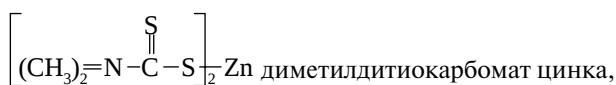


3. Ингибиторы, разрушающие гидропероксиды. В реакциях автоокисления главный инициатор — это гидропероксиды (ROOH). Поэтому автоокисление также

тормозит вещества, разрушающие гидропероксиды без образования свободных радикалов: сульфиды, дисульфиды, эфиры фосфористой кислоты



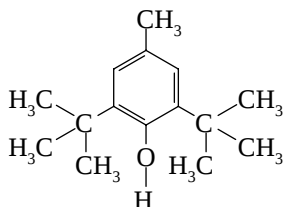
Эффект тормозящего действия такого типа ингибиторов тем выше, чем больше константы скорости реакции k_m и k'_m . Вот некоторые типичные вещества, используемые на практике, для разложения гидропероксидов:



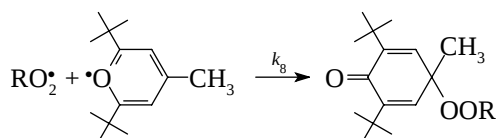
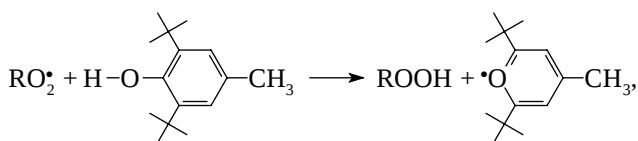
2-меркаптобензотиазол (КАПТАКС).

КАК УСТРОЕНА МОЛЕКУЛА АНТИОКСИДАНТА

Возьмем в качестве примера наиболее распространенный антиоксидант — 2,6-дитрет-4-метилфенол (ионол)

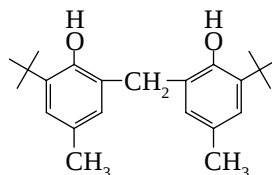


Механизм реакции с $\text{RO}_2^\bullet$ выглядит так:

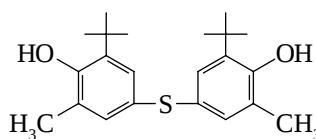


Эффективность фенола будет тем выше (при низких температурах), чем слабее связь $\text{O}-\text{H}$ в фенольной группе (чем больше k_7 и k_8). Роль двух третично-бутильных групп заключается в том, чтобы они блокировали

феноксильный радикал $\text{PhO}^\bullet$ и не дали ему возможности реагировать с RH и ROOH . Как видно, второй радикал $\text{RO}_2^\bullet$ “заходит в хвосты” к ингибитору и переводит фенольную структуру в хинон. Приведем несколько типичных стабилизаторов:

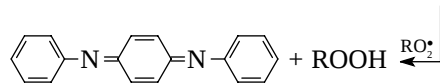
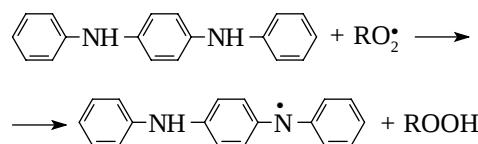


2,2'-метиленбис(4-метил-6-*трет*-бутил)фенол
торговая марка “22–46”



4,4'-тиобис(2-метил-6-*трет*-бутил)-фенол
торговая марка “Сантанокс”

Среди аминных стабилизаторов следует прежде всего упомянуть $\text{N,N}'$ -дифенил-*пара*-фенилендиамин

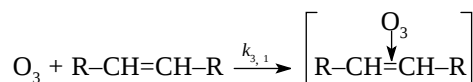


На практике широко также применяется НЕОЗОН-Д — фенол-β-нафтиламин.

ОЗОННОЕ СТАРЕНИЕ КАУЧУКОВ, РЕЗИН И ПЛАСТИКОВ

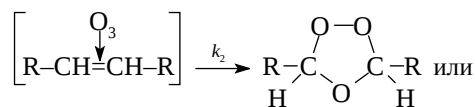
Скорость реакции озона с двойной связью $\text{C}=\text{C}$ в 100 000 раз выше, чем скорость реакции озона с одинарной связью $\text{C}-\text{C}$. Поэтому от озона в первую очередь страдают каучуки и резины.

Озон реагирует с двойной связью с образованием промежуточного комплекса:

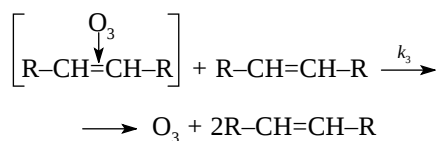


Эта реакция идет достаточно быстро уже при температурах ниже 0°C . У комплекса есть две возможности:

1) образовать молозонид



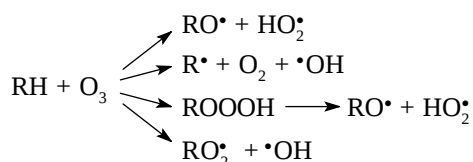
2) при соударении с другой молекулой олефина (каучука) дать исходные продукты



Наблюдаемая на опыте константа скорости реакции

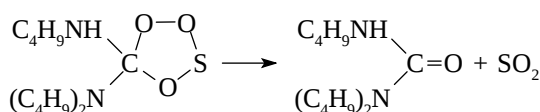
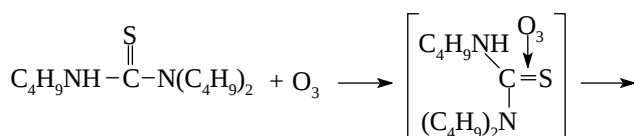
$$k_{\text{набл}} = \frac{k_{3,1} \cdot k_2}{k_2 + k_3[\text{олефин}]}$$

Для большинства соединений с двойными связями $k_{3,1}$ равна 10^4 – 10^5 л/моль · с. В случае предельных соединений озон является инициатором обычной реакции окисления



Основной путь предотвращения озонной деструкции каучуков и резин — поиск веществ, которые реагируют с озоном быстрее, чем озон реагирует с двойными связями каучуков и резин. В качестве таких антиозонантов применяют, например, N-бутил-N,N'-дибутилтиомочевину и N-фенил-N'-изопропилпарафенилендиамин. Константы скорости реакций этих соединений с озоном равны 10^6 – 10^7 л/моль · с (аналогичные константы скорости для реакции озона с двойными связями составляют 10^4 – 10^5 л/моль · с).

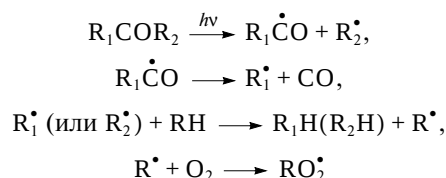
Приведем схемы реакций указанных антиозонантов с озоном:



В технологической практике наибольший эффект достигается при применении антиозонантов в сочетании с восками (предельные углеводороды). Для защиты используют воски, парафины и церизины. Воск на поверхности резинового изделия создает прочный эластичный слой. Лучше использовать *изо*-парафины, так как они не кристаллизуются и дают действительно прочный слой. В случае предельных органических соединений обычные антиоксиданты повышают стабильность полимерных изделий.

ФОТОДЕСТРУКЦИЯ И СВЕТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Под действием света в полимере происходят разнообразные превращения, которые в конечном счете приводят к его разрушению. Солнечный свет несет кванты с длиной волны $\lambda > 200$ нм. Коротковолновая граница спектра у поверхности Земли соответствует $\lambda = 290$ нм. Часть света с длиной волны от 200 до 290 нм рассеивается атмосферой. Именно поэтому небо голубое, а солнце красное, фиолетовая часть спектра рассеивается, а красная достигает поверхности Земли. Насыщенные углеводородные молекулы в этой области ультрафиолета не поглощают света. Они прозрачны в значительной части ультрафиолета. Свет с $\lambda > 290$ нм в ультрафиолете поглощают кислород- и азотсодержащие группы, двойные связи, ароматические ядра, примеси соединений металлов переменной валентности (остатки катализаторов полимеризации). Поглощение света приводит к образованию радикалов и сопровождается деструкцией полимера. Если в полимере есть продукты его окисления, например кетоны, то они являются фотоинициаторами процесса разложения полимера — RH:

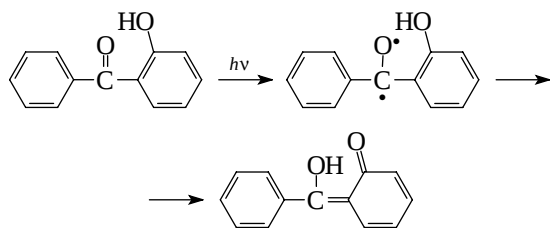


Далее схема аналогична процессу окисления.

Защитить полимер от света можно четырьмя способами.

1. Отражение света. Сажа в ультрафиолете отражает свет. Она как бы не черная, но белая; абсолютно белое тело отражает весь свет. Итак, сажа для резин — это фотостабилизатор. Она отражает свет в ультрафиолете и поглощает его в видимой области.

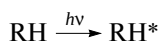
2. Ультрафиолетовые абсорберы света. Если свет не отражен, то его можно поглотить. Существует большой класс абсорберов света. Приведем в качестве примера 2-гидроксифенофенон. Он поглощает свет по реакции



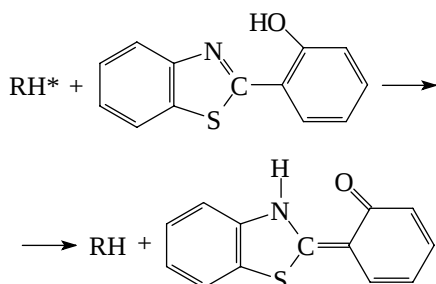
Затем продукты реакции излучают энергию в виде тепла, и система возвращается в исходное состояние.

3. Если свет не отражен, если его не поглотили, если он попал на полимер и перевел его из нормального в возбужденное состояние, то до того, как полимер разложится, с него можно снять возбуждение и вернуть его в исходное состояние. Вещества, которые умеют это делать, называются тушителями возбужденных состояний. В качестве такого тушителя можно привести 2-(2'-гидроксифенил)-бензтиазол.

Полимер RH при взаимодействии со светом переходит в возбужденное состояние RH*:

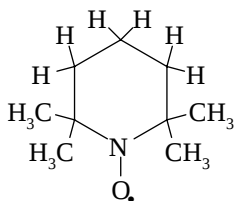


Далее тушитель снимает энергию с RH* и рассеивает ее в виде тепла по реакции



После рассеивания энергии в виде тепла тушитель возвращается в исходное состояние.

4. Если свет проник к полимеру и разбил его на осколки-радикалы, то вступает в действие четвертая система защиты — взаимодействие радикалов (аллильных) с высокоэффективными светостабилизаторами. Такими стабилизаторами являются производные пиперидинов, которые при фотодеструкции образуют стабильные азотокисные радикалы:



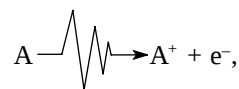
Эти радикалы взаимодействуют с первичными (аллильными) радикалами фотолиза полимеров, обрывая цепи фотодеструкции.

РАДИАЦИОННАЯ ДЕКТРУКЦИЯ

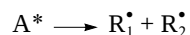
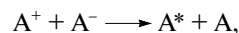
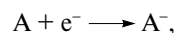
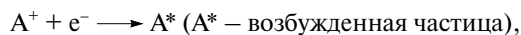
В то время как свет поглощается, если его частота соответствует частоте поглощения молекулы, энергия радиации поглощается всеми молекулами, вызывая акты ионизации и перевода молекулы в возбужденное состояние.

Ионизирующее излучение делят на корпускулярное (электроны, протоны, нейтроны, α -частицы, атомы отдачи) и электромагнитное излучение (рентгеновское излучение, γ -лучи).

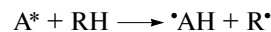
Приведем схему первичных реакций взаимодействия вещества A с ионизирующим излучением:



где A^+ — положительно заряженная частица, а e^- — электрон.



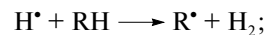
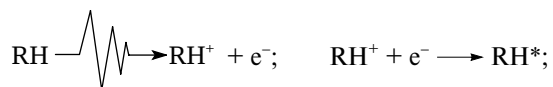
(распад возбужденной частицы на радикалы),



(отрыв атома водорода от полимера).

Далее идет процесс окисления.

При облучении молекулы не только рвутся, но и сшиваются. Приведем механизм радиационной вулканизации каучука:



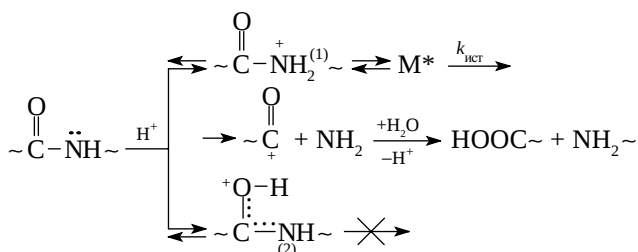
Таким же образом идет сшивка полиэтилена. В качестве стабилизаторов-антирадов применяют вторичные амины.

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ

Гидролиз идет не по радикальному, а по ионному механизму. Это лишает возможности использовать антиоксиданты для предотвращения процесса гидролиза. Основным методом снижения скорости гидролиза —

затруднение доставки агрессивной среды (вода, основания, кислоты, соли) в полимерную матрицу.

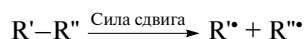
В качестве примера рассмотрим кислотный гидролиз соединений с амидной связью (капрон, нейлон):



Электронное строение амидной связи определяет два возможных пути протонирования: по амидному азоту и по карбоксильному кислороду. Форма (1) реакционно-способна, а форма (2) стабильна. Протонизация по азоту запрещает последующую протонизацию по кислороду, и наоборот.

МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Согласно Эйрингу и Уотсону, механизм механохимической деструкции полимеров идет по схеме



Образующиеся макрорадикалы на воздухе превращаются в пероксидные радикалы $\text{R}'\text{O}_2^\bullet$ и $\text{R}''\text{O}_2^\bullet$. Затем идет процесс окислительной деструкции, инициированной механохимической реакцией. При действии механических напряжений σ на макромолекулы энергия активации реакции деструкции как бы снижается, а следовательно, повышается скорость процесса. Константа скорости деструкции имеет вид

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E - \gamma\sigma}{RT}\right) \text{ с}^{-1},$$

где γ — коэффициент пропорциональности. Это уравнение называют формулой Журкова. К сожалению, в некоторых случаях эта формула не работает, так как процесс механодеструкции во многих случаях идет по более сложному механизму.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Под биологической деструкцией понимают взаимодействие полимеров с бактериями, грибами. При этом идет, как правило, гидролитическое ферментативное разложение полимеров. Поскольку ферменты огромны, то они не могут “залезть” в полимерную матрицу и биораспад полимеров идет с поверхности полимерного изделия. Защититься от биодеструкции можно с помощью покрытий и топографической стабилизации. Последняя заключается в том, что в приповерхностный слой полимерного образца из специального раствора диффундируют химикаты — добавки, которые в приповерхностном слое и на поверхности полимерного изделия создают охранную зону, с которой фермент не реагирует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения полимеров. М.: Наука, 1984. 342 с.
2. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993. 248 с.
3. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Крицман В.А. Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1989. 312 с.
4. Zaikov G.E. Degradation and Stabilization of Polymers. N.Y.: Nova Sci. Publ., 1999. 296 p.
5. Parfenov E.A., Zaikov G.E. Biotic Type Antioxidants. Utrecht: VSP Intern. Sci. Publ., 2000. 560 p.

Рецензенты статьи Ал.Ал. Берлин, Г.В. Лисичкин

Геннадий Ефремович Заиков, доктор химических наук, профессор. Работает в Институте биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля и Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Специалист в области химической физики, химической и биологической кинетики, старения полимеров, окисления органических веществ. Автор 1250 статей и 90 монографий, из которых 70 переведены на английский язык и изданы в ведущих западных издательствах.