

УДК 541 (64+128)

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ГИДРОПЕРЕКИСНЫХ ГРУПП ПРИ ОКИСЛЕНИИ  
КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т.**

Изучен распад гидроперекисных групп РООН в окисленном ПП и ПЭ в инертной атмосфере и в условиях окисления при 92 и 114°. Методом ингибиторов измерены скорости инициирования перекисью бензоила и РООН-группами. При окислении ПП и ПЭ наряду с РООН образуются перекисные группы РООР в количестве, соответствующем числу обрывов цепи. Количество образующихся групп РООН и РООР в зависимости от условий окисления равно или меньше количества поглощенного  $O_2$ . В ПП образуются два сорта РООН: быстро распадающиеся блочные группы и медленно распадающиеся одиночные группы. Доказано, что РООН в ПП распадается индуцированно под действием алкильных макрорадикалов как в инертной атмосфере, так и в условиях окисления. Получены количественные характеристики термического и индуцированного распада РООН. Выход радикалов в объем при распаде блочной РООН в ПП равен 0,12 (92, 114°).

Механизм окисления карбокцепных полимеров (РН) во многом зависит от образования и распада гидроперекисных групп (РООН), а специфика окисления твердых полимеров тесно связана с особенностями их кинетического поведения. Хотя за последние годы были получены новые ценные результаты относительно механизма превращения РООН [1–4], ряд важных вопросов здесь предстоит еще выяснить. Одной из особенностей окисления твердых полимеров является сравнительно высокое отношение  $[P']/[PO_2]$  и заметное участие алкильных макрорадикалов  $P'$  во многих реакциях [5, 6]. В частности, макрорадикалы  $P'$  могут реагировать с РООН. Поэтому вопрос о цепном индуцированном распаде РООН при окислении РН становится важным при рассмотрении механизма окисления полимеров. Этот вопрос занимал центральное место в нашем исследовании. Наряду с ним был изучен также распад РООН с образованием радикалов и особенности образования РООН.

Изотактический ПП ( $M=2,8 \cdot 10^5$ , зольность 0,02 вес.%) и ПЭ высокого давления (т. пл. 105°,  $[\eta]=0,15$  в декалине при 135°) переосаждали этанолом из раствора в хлорбензоле. Полимер, содержащий РООН-группы, получали путем окисления ПП и ПЭ при 90° в атмосфере кислорода с  $2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/кг перекиси бензоила, которую по окончании опыта экстрагировали бензольно-спиртовым раствором, полимер промывали спиртом и сушили. Инициаторами окисления служили перекись бензоила (ПБ) и перекись кумиля (ПК). В качестве ингибиторов использовали  $\alpha$ -нафтоль (I), 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (II), 2,4,6-три-трет.бутилфенол (III), 2,2',6,6'-тетраметил-4-бензоилоксиперидин-1-оксид (IV).

Инициаторы и ингибиторы I, II, III были перекристаллизованы из этилового спирта. Скорость окисления  $\omega_0$  измеряли по поглощению кислорода на манометрической установке. Гидроперекисные группы РООН определяли иодометрически после экстракции инициатора бензольно-спиртовым раствором. Специальными опытами было проверено, что при экстракции ПБ РООН-группы окисленного ПП не переходят в раствор. Точность анализа РООН-групп в присутствии ПБ в растворе  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Анализ ПБ в образцах РН перед опытом показал, что концентрация введенной ПБ соответствовала расчетной. Концентрация ПБ в РН после ее экстракции из окислен-

ных образцов не превышала  $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/кг, что составляет меньше 2% от содержания РООН.

Перекисные группы РООР анализировали совместно с РООН иодометрически с НІ [7–11], а их количество находили по разности между результатами анализа РООН + РООР и РООН. При анализе РООН инициатор ПК из полимера не удалялся, так как в мягких условиях проведения иодометрического анализа РООН ПК не восстанавливается. Ошибка при анализе РООН составляла 5–8%.

Константу скорости инициирования ПБ в РН измеряли по периоду индукции  $\tau$  инициированного окисления в присутствии ингибитора III:  $k_i = \frac{2[\text{InH}]_0}{\tau[\text{ПБ}]_0}$ , и по скорости расходования IV, концентрацию которого определяли методом ЭПР:  $k_i =$

Таблица 1

Константы скорости инициирования гидроперекисными группами III, измеренные по  $w_{O_2}$  и по скорости расходования  $\alpha$ -нафтола

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{РООН}] \cdot 10^2,$ моль/кг	$w_{O_2} \cdot 10^6,$ моль/кг·сек	$k_i \cdot 10^4,$ сек <sup>-1</sup>
114	9,3	8,0	$2,8 \pm 0,4$
	9,6	7,4	
	8,5	7,0	
	2,9	4,5	
	2,2	3,9	
	1,9	2,1	
92	6,6	0,8	$0,5 \pm 0,1$
	13,0	2,8	
75,5	8,4	0,3	$0,13 \pm 0,07$
	$w_{\text{InH}}^0 \cdot 10^2$		
114	6,5	9,0 ± 1	2,6 ± 0,3
	1,5	2,5 ± 0,5	3,0 ± 0,6
92	9,6	0,21 ± 0,02	0,46 ± 0,04

$=w_{IV}/[\text{ПБ}]_0$ . Оба метода дают согласующиеся результаты, при  $92^\circ$  в ПП и ПЭ  $k_i = (4,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>, концентрацию ПБ варьировали в пределах  $(2,0 \sim 6,0) \cdot 10^{-2}$  моль/кг. Скорость инициирования РООН-группами измеряли двумя методами: по скорости окисления  $w_{O_2}$  и по скорости расходования ингибитора I.

В опытах по окислению ПП с ПБ ( $92^\circ$ ) и ПК ( $114^\circ$ ) были измерены  $w_{O_2}$  при известной скорости инициирования (для ПК при  $114^\circ$ , согласно [12],  $k_i = 5,4 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup>) и из уравнения  $w_{O_2} = a w_i^{1/2}$  найдены коэффициенты  $a$ :  $a = 1,3 \cdot 10^{-2}$  моль<sup>1/2</sup>/кг<sup>1/2</sup>сек<sup>1/2</sup> при  $92^\circ$  и  $P_{O_2} = 1$  атм;  $a = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль<sup>1/2</sup>/кг<sup>1/2</sup>сек<sup>1/2</sup> при  $92^\circ$  и  $P_{O_2} = 0,26$  атм и  $a = 4,5 \cdot 10^{-2}$  моль<sup>1/2</sup>/кг<sup>1/2</sup>сек<sup>1/2</sup> при  $114^\circ$  и  $P_{O_2} = 1$  атм.

Скорость инициирования  $w_i$  рассчитывали по формуле

$$w_i = w_{O_2}^2/a^2 \quad (1)$$

По второму методу в полимер вводили инициатор и ингибитор I и по расходованию ингибитора измеряли  $w_{\text{InH}}$ . Анализ ингибитора I приведен в [13]. Оказалось, что  $w_{\text{InH}}$  зависит от начальной концентрации ингибитора I следующим образом:

$$w_{\text{InH}} = w_{\text{InH}}^0 + b[\text{InH}]_0.$$

После проведения опытов с разными  $[\text{InH}]_0$  (концентрацию I варьировали в пределах  $(1,0 \sim 6,0) \cdot 10^{-3}$  моль/кг) путем экстраполяции  $w_{\text{InH}}$  к  $[\text{InH}]_0 = 0$  находили  $w_{\text{InH}}^0$ , а  $w_i$  вычисляли по формуле  $w_i = 1,8 w_{\text{InH}}^0$ . Стехиометрический коэффициент ингибирования  $f$  определяли в опытах с ПК при использовании в качестве ингибиторов I и IV, для последнего в инертной атмосфере  $f = 1$ , для I  $f = 1,8$ . Результаты измерения  $k_i$  для РООН в ПП приведены в табл. 1. Результаты обоих методов хорошо согласуются. Коэффициент  $b$  нельзя рассматривать как константу скорости взаимодействия ингибитора I с РООН-группами полимера, так как он слабо меняется с изменением концентрации  $[\text{РООН}]_0$ : при  $114^\circ$  и  $[\text{РООН}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг  $b = 7,0 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>, а при  $[\text{РООН}]_0 = 6,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг  $b = 12 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>.

**Образование перекисных групп.** Образование перекисей при окислении ПП отмечалось в литературе [8]. Иодометрический анализ показал, что при инициированном окислении ПП и ПЭ наряду с гидроперекисными возникают перекисные группы, которые остаются в полимере после его промывания бензольно-спиртовым раствором (табл. 2). По-видимому, это дигалкилпероксигруппы (POOP), возникающие в актах обрыва цепей. Если

Таблица 2

Состав перекисей, образующихся при окислении ПП и ПЭ  
в присутствии  $[ПБ]_0 = 6,4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг при  $92^\circ$  и 1 атм

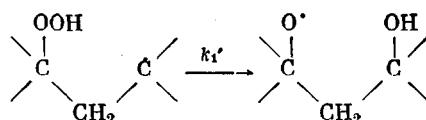
Полимер	Время опыта, мин.	$[ПБ]_t \cdot 10^2$ , моль/кг	$[POOH]_t \cdot 10^2$ , моль/кг	$[POOP]_t \cdot 10^2$ , моль/кг	$2POOP/\Delta[r^*]$
ПП	94	5,1	9,4	1,0	1,2
	146	4,8	13,0	1,25	1,0
ПЭ	62	5,2	3,6	0,4	0,9
	156	3,3	6,5	1,06	1,4
	227	2,3	8,2	3,1	1,5

это так, то следует ожидать, что  $[POOP] \approx \frac{1}{2}\Delta[r^*]$ , где  $\Delta[r^*]$  — суммарное количество генерированных в образце радикалов за счет распада инициатора и POOH-групп

$$\Delta[r^*] = \frac{k_i \Delta[ПБ]_t}{2,3 \lg([ПБ]_0/[ПБ]_t)} + k_i \int_0^t [POOH] dt$$

Значение  $k_i$  для POOH-групп приведено в табл. 1. Из табл. 2 видно, что значения для  $[POOP]$  и  $\frac{1}{2}\Delta[r^*]$  близки. Этот результат согласуется с тем, что перекисные группы возникают при обрыве цепей по реакциям  $P^+ + PO_2^- \rightarrow POOP$ ,  $PO_2^+ + PO_2^- \rightarrow POOP + O_2$ .

**Соотношение между  $\Delta[O_2]$  и  $\Delta[POOH]$ .** В литературе уже отмечалось, что при окислении ПП как в твердой фазе [14], так и растворе [15] не весь поглощенный кислород обнаруживается в виде гидроперекисных групп. Для того чтобы выяснить, в какой степени расхождение между  $\Delta[O_2]$  и  $\Delta[POOH]$  связано с распадом POOH, а в какой с превращением  $PO_2^+$  в POOH, были проведены опыты по окислению ПЭ и ПП в течение разного промежутка времени. Как и следовало ожидать, отношение  $\Delta[POOH]/\Delta[O_2]$  уменьшается с увеличением  $\Delta[O_2]$  вследствие распада POOH (рис. 1). Экстраполяция этого отношения к  $\Delta[O_2]=0$  позволяет оценить, сколько кислорода превращается в POOH до того, как POOH начинает распадаться. Из рис. 1 видно, что в зависимости от полимера, парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  и температуры отношение  $\alpha = (\Delta[POOH]/\Delta[O_2])_0$  меняется от 0,4 до 0,9. Таким образом, при цепном окислении карбоцепных полимеров не всегда каждый перекисный радикал превращается в POOH или POOP. Из рис. 1 и табл. 3 видно, что с уменьшением  $P_{O_2}$  доля  $PO_2^+$ , превращающихся в перекисные продукты, уменьшается. Это согласуется со следующим механизмом изомеризации алкилгидропероксирадикала:



Уменьшение  $\alpha$  с повышением температуры (табл. 3) можно объяснить двояко: сравнительно высокой энергией активации реакции изомеризации

или более низкой концентрацией кислорода при 114° по сравнению с 92° из-за более высокой скорости поглощения кислорода. Таким образом, на превращение  $\text{PO}_2$  в  $\text{POOH}$  оказывают влияние реакции алкильных макрорадикалов, важная роль которых в цепном процессе окисления полимеров отмечалась в литературе [5, 6, 14].

**Индукционный распад  $\text{POOH}$ .** Если гидроперекисные группы в полимере распадаются под действием радикалов (индукционно), то введе-

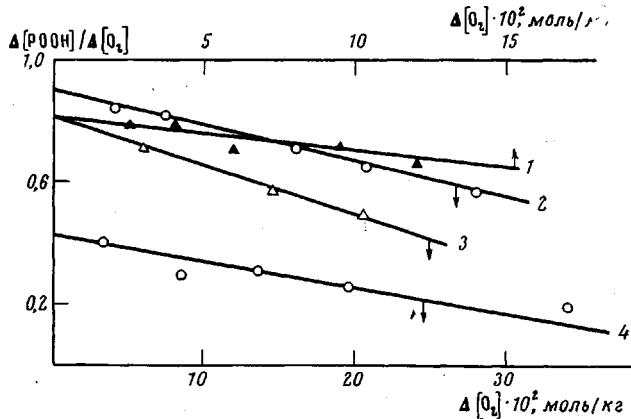


Рис. 1. Отношение  $\Delta[\text{POOH}]/\Delta[\text{O}_2]$  при окислении ПЭ (1) и ПП (2-4) в зависимости от глубины окисления при инициировании  $[\text{ПБ}]_0=6,4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг при 92° (1-3) и в присутствии  $[\text{НК}]_0=9,4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг при 114° (4). Парциальное давление кислорода 1 атм (1, 2, 4) и 0,26 атм (3)

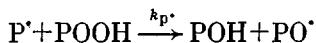
ние инициатора в полимер должно ускорить распад  $\text{POOH}$ , а введение ингибитора, не взаимодействующего с  $\text{POOH}$ , его замедлить. Действительно, введение ПБ в окисленный ПП ускоряет распад  $\text{POOH}$  (рис. 2), а введение ингибиторов в ПП (рис. 3) и в ПЭ (рис. 4) замедляет распад  $\text{POOH}$ . Таким образом, термический распад  $\text{POOH}$  в твердом полимере (ПП, ПЭ)

Таблица 3

Соотношение между поглощенным  $\text{O}_2$  и образовавшимися  $\text{POOH}$ -группами при  $t \rightarrow 0$

$T, ^\circ\text{C}$	Поли- мер	$P_{\text{O}_2},$ атм	$w_i \cdot 10^6,$ моль/кг· сек	$v = w_{\text{O}_2}/$ $w_i$	$(\frac{\Delta[\text{POOH}]}{\Delta[\text{O}_2]})_{t \rightarrow 0} = \alpha$	$(\frac{\Delta[\text{POOH}] + \Delta[\text{POOPI}]}{\Delta[\text{O}_2]})_{t \rightarrow 0}$
92	ПЭ	1,0		4	0,8	0,9
	ПП	1,0	$2,9 \pm 0,3$	7	0,9	1,0
		0,26		5	0,8	0,85
114	ПП	1,0	$0,5 \pm 0,06$	60	0,43	0,44

сопровождается ее индуцированным распадом. Так как в полимере бензоилоксиродикалы (при распаде ПБ),  $\text{PO}^\cdot$  и  $\text{HO}^\cdot$  радикалы, возникающие при распаде  $\text{POOH}$ , должны быстро вымениваться на алкильные макрорадикалы  $\text{P}^\cdot$ , то последние являются наиболее вероятными агентами, вызывающими цепной индуцированный распад  $\text{POOH}$  по реакции



Скорость индуцированного распада  $\text{POOH}$  равна  $w_p = k_p [\text{POOH}] [\text{P}^\cdot]$ , а так как макрорадикалы  $\text{P}^\cdot$  исчезают по бимолекулярной реакции друг с

другом с константой скорости  $k_i$ , то при стационарном режиме

$$[P'] = (w_i/k_i)^{1/2} \quad \text{и} \quad w_p = C[POOH]^{1/2} w_i^{1/2},$$

где  $C = k_p/k_i^{1/2}$ . Опыты по распаду гидроперекисных групп ПП при  $92^\circ$  в присутствии ПБ согласуются с этой формулой, вычисленный из них коэффициент  $C = (3,0+0,4) \cdot 10^{-2} \text{ кг}^{1/2} \text{моль}^{-1/2} \text{сек}^{-1/2}$ . Коэффициент  $C$  может быть вычислен также из опытов по термическому распаду POON без ингибитора и в присутствии ингибитора, когда индуцированный распад отсутствует.

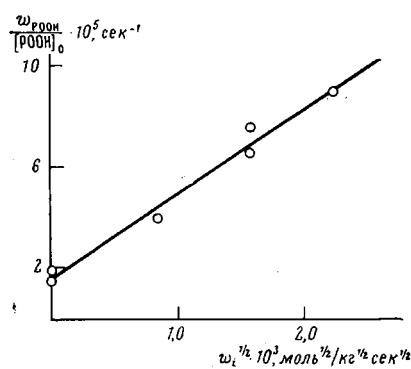


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальной скорости распада POON ПП при  $92^\circ$  в атмосфере  $N_2$  от  $w_i^{1/2}$  при инициировании ПБ

Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы кинетики распада POON при  $92^\circ$  в присутствии  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{кг}$  ингибитора II (1) и без ингибитора (2). Пунктиром обозначены расчетные кривые, вычисленные по найденным значениям  $k'$  и  $k''$

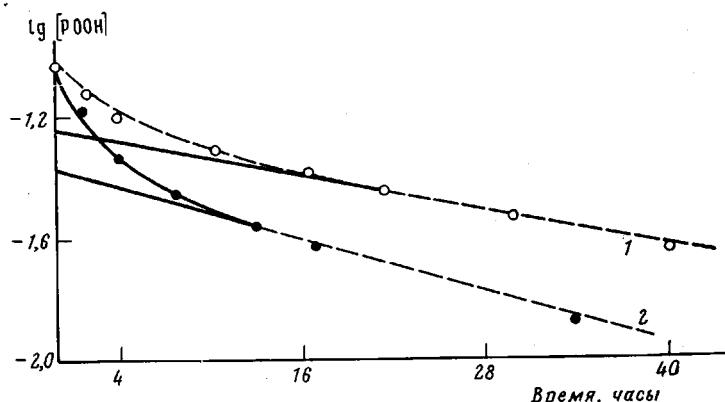


Рис. 3

Так как удельная скорость распада POON в ПП меняется в ходе опыта (рис. 3, причина этого обсуждается ниже), то оценка коэффициента  $C$  проведена по начальным скоростям распада POON. Так как присутствие ингибитора подавляет индуцированный распад, то можно записать

$$w_p = w_2 - w_{1nH} = (k_2 - k_{1nH}) [POON]_0,$$

где  $k_2 = (d \ln [POON]/dt)_0$  в опыте по распаду POON без ингибитора, а  $k_{1nH}$  в присутствии ингибитора. С другой стороны,  $w_p = C[POON]_0 w_i^{1/2} = C[POON]_0^{1/2} k_i^{1/2}$ , значения для  $k_i$  приведены в табл. 1. Коэффициент  $C$  вычисляли по формуле

$$C = (k_2 - k_{1nH}) / k_i^{1/2} [POON]_0^{1/2} \quad (2)$$

Значения  $k_2$ ,  $k_{1nH}$  и вычисленные значения для  $C$  приведены в табл. 4. Коэффициент  $C$  для ПП при  $92^\circ$   $(4,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-2} \text{ кг}^{1/2} \text{моль}^{-1/2} \text{сек}^{-1/2}$  близок к зна-

Таблица 4

## Характеристики индуцированного распада РООН в ПП и ПЭ

$T, ^\circ\text{C}$	Полимер	Газовая фаза	$w_i^\Sigma \cdot 10^4, \text{моль/кг·сек}$	$[\text{РООН}]_0 \cdot 10^2, \text{моль/кг}$	$k_{\text{InH}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$k'' \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$k_\Sigma \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$(k_\Sigma - k_{\text{InH}}) \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$C \cdot 10^2, \text{кг}^{1/2} \text{моль}^{1/2} \text{сек}^{1/2}$
114	ПП	$\text{N}_2$ $\text{O}_2, 1 \text{ атм}$	2,9	9,5	1,4	3,8	3,5	2,4	12±3
			3,6	8,5			4,0	2,6	12±3
92	ПП	$\text{N}_2$ $\text{O}_2, 1 \text{ атм}$ $\text{O}_2, 0,26 \text{ атм}$	0,42	9,5	0,21	0,63	0,5	0,29	4,6±1,4
			2,9				0,7	0,49	3,0±1,2
			1,7	10,0			1,05	0,84	6,7±2,3
92	ПЭ	$\text{N}_2$ $\text{O}_2, 1 \text{ атм}$	0,38	7,5	0,05		0,072	0,022	0,37±0,1
			2,9				0,1	0,05	0,3

Таблица 5

## Константы скорости распада РООН на радикалы

$T, ^\circ\text{C}$	Полимер	$[\text{РООН}]' / [\text{РООН}]_0$	$k' \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$k'' \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$k_i' \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$	$k_i'' \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$	$e'$	$C' \cdot 10^2, \text{кг}^{1/2} / \text{моль}^{1/2} \text{сек}^{1/2}$	$C'' \cdot 10^2, \text{кг}^{1/2} / \text{моль}^{1/2} \text{сек}^{1/2}$
114	ПП	0,41	3,0	3,8	7,0±0,5	2,1	0,12±0,04	12,0±2,0	3,5±0,8
92	ПП	0,41	0,42	0,63	0,95±0,1	0,17	0,11±0,04	4,6±1,4	3,0±0,5
92	ПЭ	—	0,08		0,5±0,1		0,5±0,1	0,37±0,1	—

чению  $C = (3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$  кг<sup>-1</sup> моль<sup>-1/2</sup> сек<sup>-1/2</sup>, вычисленного из опытов с ПБ. Следовательно, индуцированный распад не зависит от способа инициирования, что согласуется с выводом о реакции  $\text{P}^{\cdot} + \text{POOH} \rightarrow \text{PO}^{\cdot} + \text{POH}$  как главной реакции индуцированного распада. При 92° в ПП и при  $[\text{POOH}]_0 = 9,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг длина цепи индуцированного распада равна  $v_p = w_p / w_i \approx 6$  звеньям. С повышением температуры значения для  $C$  увеличиваются (табл. 4). В ПЭ индуцированный распад гидроперекисных групп про-

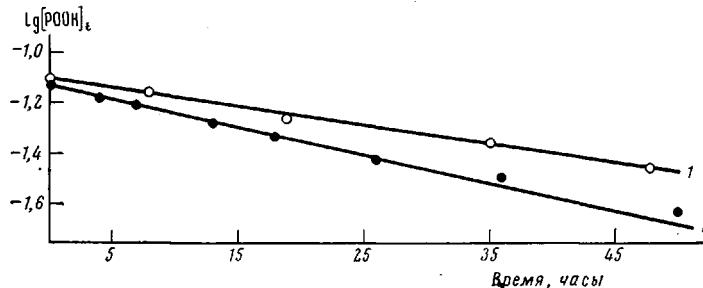


Рис. 4. Полулогарифмические анаморфозы кинетики распада  $\text{POOH}$  ПЭ при 92° в присутствии  $3,0 \cdot 10^{-2}$  моль/кг ингибитора III (1) и без ингибитора (2)

текает существенно слабее, чем в ПП при тех же условиях: при 92°  $C = (3,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$  кг<sup>1/2</sup> моль<sup>-1/2</sup> сек<sup>-1/2</sup> и  $v_p \approx 0,3$ .

Два сорта  $\text{POOH}$  в ПП. При окислении ПП образуются два сорта гидроперекисных групп: одиночные и блочные, связанные водородной связью [16]. Первые распадаются с образованием радикалов медленно, вторые — гораздо быстрее [17]. Наблюдаемое по ходу опыта уменьшение удельной скорости распада гидроперекисных групп в ПП (рис. 3) естественно объясняется наличием относительно быстро распадающихся гидроперекисных групп  $\text{POOH}'$  и медленно распадающихся гидроперекисных групп  $\text{POOH}''$ , где  $\text{POOH}'$  обозначены одиночные гидроперекисные группы, а через  $\text{POOH}''$  — блочные гидроперекисные группы и гидроперекисные группы, по соседству с которыми находятся гидроксильные и карбонильные группы, вызывающие более быстрый распад гидроперекисных групп. В присутствии ингибитора, когда индуцированный распад подавлен, для распада  $\text{POOH}$  выполняется следующий закон:

$$[\text{POOH}]_t = [\text{POOH}]_0 e^{-k' t} + [\text{POOH}]_0'' e^{-k'' t},$$

где  $k'$  и  $k''$  — константы скорости распада  $\text{POOH}'$  и  $\text{POOH}''$  в присутствии ингибитора. При достаточно больших  $t$  ( $t > 10$  час. для опыта на рис. 3)  $d(\ln[\text{POOH}]) / dt \approx k''$ , а линейная экстраполяция  $\ln[\text{POOH}]$  от  $t > 10$  час. к  $t=0$  позволяет вычислить  $[\text{POOH}]_0''$  и найти  $[\text{POOH}]'$  (рис. 2). Так как в начальный момент времени  $d(\ln[\text{POOH}]) / dt = (k'[\text{POOH}]' + k''[\text{POOH}]) / [\text{POOH}]_0$ , то это уравнение позволяет вычислить  $k'$ .

Измеренные в опытах значения  $k_i$  являются суммарными, т. е. относятся к сумме  $\text{POOH}'$  и  $\text{POOH}''$  концентраций. Используя найденные значения для  $\text{POOH}'$  и  $\text{POOH}''$ , вычислили значение для  $k'_i$  (табл. 5). Значения  $k''_i$  для одиночных гидроперекисных групп были взяты из работы [18]:  $k''_i = 2,5 \cdot 10^{12} \exp(-32000/RT)$  сек<sup>-1</sup>. Из опытов по термическому распаду гидроперекисных групп без ингибитора можно оценить коэффициенты  $C'$  и  $C''$  для индуцированного распада блочных и одиночных гидроперекисных групп для  $t > 1/k'$ . Расчет проводили для момента  $t = -12$  час. по формуле (2) с использованием значений  $k_i$ , приведенных в табл. 5. Используя константы скорости  $k'$  и  $k'_i$ , вычислили вероятность выхода радикалов в объем  $e$ :  $e' = k'_i / 2k'$  (табл. 5).

**Индукционный распад  $\text{POOH}$ -групп при окислении ПП.** В условиях окисления алкильные макрорадикалы превращаются в перекисные по ре-

акции  $P' + O_2 \rightarrow PO'$ . По отношению к реакции  $P' + POOH \rightarrow POH + PO'$  кислород должен выступать как ингибитор. С другой стороны, в окисляющихся полимерах концентрация  $P'$  сравнительно велика [5], и поэтому можно ожидать заметного индуцированного распада  $POOH$ -групп и в условиях окисления. Если индуцированного распада нет, то в условиях окисления константа скорости распада  $POOH$ -групп  $k_{z^0}$  должна быть близка к  $k_{Inh} \approx (k'[POOH]' + k''[POOH]'')/[POOH]_0$ . Константу скорости распада  $k_{z^0}$  оценивали из опытов по окислению ПП двумя способами.

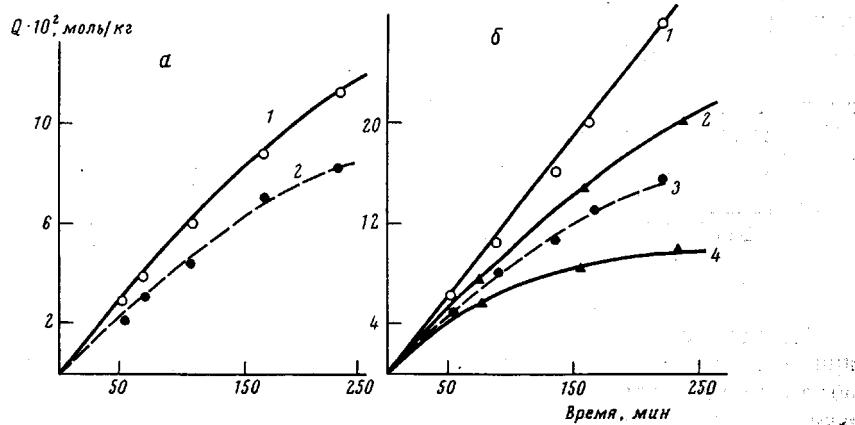


Рис. 5. Кинетика поглощения  $O_2$  и накопления  $POOH$  ( $Q$ ) в ПЭ (а) и в ПП (б):

а: 1 —  $\Delta[O_2]$ , 2 —  $\Delta[POOH]$  при 1 атм; б: 1 —  $\Delta[O_2]$ , 3 —  $\Delta[POOH]$  при 1 атм и 2 —  $\Delta[O_2]$ , 4 —  $\Delta[POOH]$  при 0,26 атм; температура 92°

В тех опытах, где  $POOH$  достигала максимума, измеряли скорость поглощения кислорода при  $[POOH] = [POOH]_{\max}$ , а так как в этих условиях  $\alpha w_{O_2} = k_{z^0} [POOH]_{\max}$ , то  $k_{z^0}$  вычисляли по формуле

$$k_{z^0} = \alpha w_{O_2} / [POOH]_{\max} \quad (3)$$

Значения для  $\alpha$  приведены в табл. 3. В опытах, где  $POOH$  не достигала максимума, использовали для вычисления  $k_{z^0}$  кинетические кривые накопления  $POOH$ -групп; значение для  $k_{z^0}$  вычисляли по формуле

$$k_{z^0} = (\alpha \Delta[O_2] - POOH) B^{-1}, \quad (4)$$

где  $B = \int_0^t [POOH] dt$ . Значение для  $k_{z^0}$  вычисляли по экспериментальной кривой  $[POOH] = f(t)$  методом графического интегрирования (рис. 5). Результаты расчета  $k_{z^0}$  приведены в табл. 4. Из сравнения  $k_{z^0}$  с  $k_{Inh}$  видно, что  $k_{z^0} > k_{Inh}$ . Следовательно, в условиях окисления идет интенсивный индуцированный распад  $POOH$ -групп. Его количественной характеристикой может служить коэффициент  $C$ , который можно рассчитать, исходя из уравнения  $k_{p^0} = C w_i^{-\frac{1}{2}}$ ; скорость инициирования  $w_i$  рассчитывали из значений  $w_{O_2}$  по формуле (1). Поскольку  $k_{z^0} = (k'[POOH]' + k''[POOH]'') / [POOH]_0 + k_{p^0}$ , то для вычисления  $k_{p^0}$  необходимо знать  $[POOH]' / [POOH]_0$  и  $[POOH]'' / [POOH]_0$ . Эти отношения рассчитывали, используя экспериментально найденные значения для  $w_i$ ,  $[POOH]_0$  и константы скорости  $k_i'$  и  $k_i''$  (табл. 5). Коэффициент  $C$  вычисляли по формуле

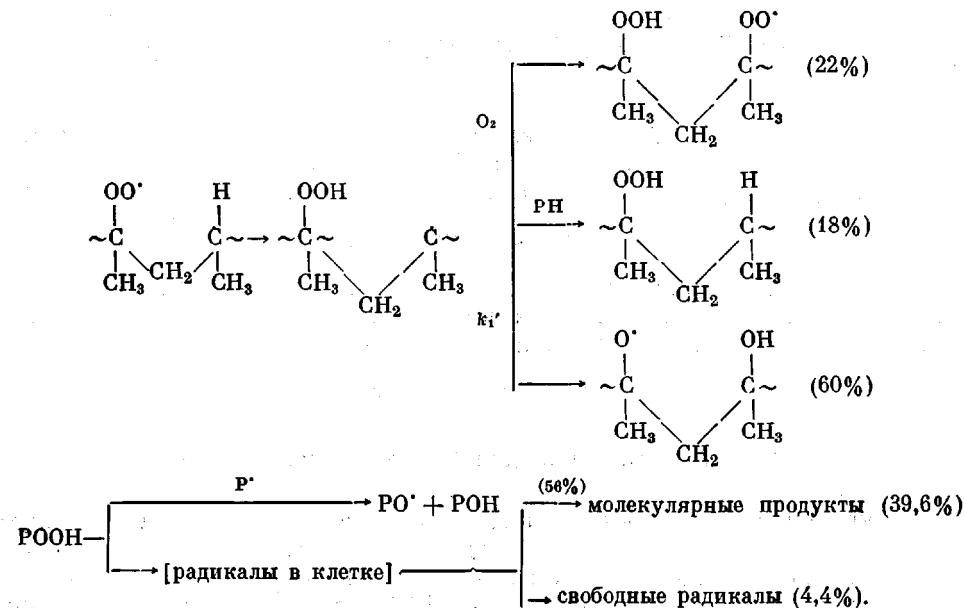
$$C = \left\{ k_{z^0} - \left( \frac{k'[POOH]'}{[POOH]_0} + \frac{k''[POOH]''}{[POOH]_0} \right) \right\} w_i^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Величины  $C$  приведены в табл. 4. Видно, что коэффициенты, измеренные в атмосфере  $N_2$  и  $O_2$ , близки. Это означает, что индуцированный распад и в условиях окисления протекает примерно с такой же интенсивностью, что и в отсутствие  $O_2$ . Так как в присутствии  $O_2$  радикалы  $P'$  исчезают по реакции с  $O_2$ , то  $[P']_{O_2} < [P']_{N_2}$ , и индуцированный распад, казалось бы, должен идти медленнее в атмосфере кислорода, чем в инертной атмосфере. Следует иметь в виду, однако, то обстоятельство, что перемещение свободной валентности по полимеру происходит по эстафетному механизму и в условиях окисления скорость такого перемещения выше [5]. Этим и можно объяснить то, что индуцированный распад  $POOH$ -групп в атмосфере  $N_2$  и  $O_2$  протекает с близкой скоростью.

Наличие индуцированного распада  $POOH$ -групп в условиях окисления приводит к тому, что значение брутто-эффективности инициирования  $\delta$   $POOH$ -группами изменяется с изменением условий окисления, таких как  $w_i$  и  $P_{O_2}$ .

$$\delta = \frac{k_i[POOH]}{2k[POOH] + k_p \cdot [POOH][P']} = \frac{e}{1 + \frac{k_p \cdot [P']}{2k}} \quad \text{и} \quad e/\delta = 1 + \frac{k_p \cdot [P']}{2k} \quad (6)$$

Концентрация алкильных макрорадикалов  $P'$  зависит от  $w_i$  и  $P_{O_2}$ , что приводит к кажущейся зависимости вероятности выхода радикалов в объеме  $e$  от  $P_{O_2}$ , если отождествлять  $\delta$  и  $e$ . Полученные в настоящей работе результаты позволяют составить следующую схему превращений  $PO_2$  и  $POOH$ -групп в окисляющемся ПП.



Цифры, характеризующие каждое из направлений, приведены для следующего условия окисления ПП:  $114^\circ$ ,  $P_{O_2}=1$  атм,  $[POOH]=[POOH]_{\max}=8,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг,  $[ПК]_0=0,1$  моль/кг,  $w_i=3,6 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·сек,  $w_{O_2}=8,5 \cdot 10^{-5}$  моль/кг·сек,  $\alpha=0,4$ ,  $[POOH]/[POOH]_{\max}=0,52$ .

Отделение Института  
химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VII 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Scott, Atmospheric Oxidation and Outoxidation, Amsterdam, 1965.
  2. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 28, 1964.
  3. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
  4. Г. Е. Заиков, Успехи химии, 44, 1805, 1975.
  5. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 15, 1422, 1974.
  6. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A16, 1736, 1974.
  7. R. Hatt, T. Mill, K. C. Irwin, J. K. Castelman, J. Organ. Chem., 33, 1421, 1968.
  8. C. E. H. Bawn, S. A. Charhri, Polymer, 9, 123, 1968.
  9. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 597, 1968.
  10. R. D. Matr, A. J. Graupner, Analyt. Chem., 36, 194, 1964.
  11. C. D. Wagner, R. H. Smith, E. D. Peters, Analyt. Chem., 19, 976, 1947.
  12. Ю. Б. Шилов, Р. М. Багталова, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 207, 388, 1972.
  13. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. Т. Эмануэль, Докл. АН СССР, 123, 123, 1958.
  14. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, серия химич., 220, 1364, 1975.
  15. D. E. Van Sickie, J. Polymer Sci., 10, A-1, 355, 1972.
  16. J. C. W. Chien, H. Jablones, J. Polymer Sci., 6, A-1, 393, 1968.
  17. N. Y. Zolotova, E. T. Denisov, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3311, 1971.
  18. Н. В. Золотова, Диссертация, 1971.
-