

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1978

УДК 541(127+64)

### О КИНЕТИКЕ ГИБЕЛИ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б.*

Получены новые экспериментальные данные о зависимости константы гибели перекисных радикалов ПП от концентрации гидроперекиси и о кинетике гибели перекисных радикалов в вакууме. Рассмотрены возможные процессы перемещения свободной валентности в окисляющемся ПП. Показано, что имеющиеся экспериментальные данные могут быть удовлетворительно объяснены в рамках представлений об участии низкомолекулярных радикалов в процессах передачи свободной валентности.

Вопрос о механизме процессов, приводящих к встрече и гибели перекисных макрорадикалов, является одним из центральных в теории цепного окисления твердых полиолефинов. Снижение коэффициентов диффузии макрорадикалов по сравнению с их низкомолекулярными аналогами должно приводить к сильному уменьшению скорости гибели радикалов при переходе от жидких углеводородов к твердым полиолефинам. В большинстве случаев это действительно так, но наблюдаемые константы скорости оказываются все же неожиданно высокими [1, 2]. Для объяснения этого факта рассматриваются другие, отличные от физической диффузии макрорадикалов процессы перемещения свободной валентности (химическая «миграция» свободной валентности), хотя конкретный механизм таких процессов в большинстве случаев остается неясным. В настоящей работе рассмотрены некоторые из этих механизмов применительно к реакции гибели перекисных радикалов изотактического ПП.

Использовали прозрачные пленки ПП производства фирмы «Montedison» (характеристическая вязкость в тетралине при  $135^{\circ} 1,35 \text{ дL/g}$ , степень кристалличности 0,60), которые получали прессованием в вакууме при  $210^{\circ}$ . Гидроперекись ПП ( $\text{ROOH}$ ) получали инициированным ДАК окислением пленок при  $85^{\circ}$  и  $P_{\text{O}_2}=760 \text{ torr}$  (инициатор очищали трехкратной перекристаллизацией из этанола). После окисления остатки ДАК, продукты его разложения, а также возможные низкомолекулярные продукты термоокислительной деструкции ПП тщательно отмывали последовательно бензolem и этанолом. Методика введения в ПП низкомолекулярных веществ и удаления растворителя описана в [3].

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РА-100. Кинетику гибели перекисных радикалов изучали после кратковременного (несколько секунд) освещения окислительных пленок ПП полным светом ртутной лампы ДРШ-1000 в резонаторе радиоспектрометра (подробнее см. [4]) в атмосфере воздуха или в инертной атмосфере. В последнем случае образец помещали в кварцевую ампулу, тщательно откачивали, заполняли  $\text{N}_2$  высокой чистоты (содержание  $\text{O}_2$  не более 0,03%) во избежание разогрева образца при освещении, после чего ампулу запаивали. Пленки ПП термостатировали в резонаторе с точностью  $\pm 0,5^{\circ}$ . Интенсивность молекулярных движений в полимере характеризовали частотой вращения  $v_{\text{бр}}$  парамагнитного зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила [5]. Методика изучения окисления предварительно окисленного ПП описана в [3].

Кинетика гибели  $\text{RO}_2$  при  $25-55^{\circ}$ . Исследованная нами ранее [4] кинетика гибели  $\text{RO}_2$  в окисленном ПП при  $55-107^{\circ}$  хорошо описывается

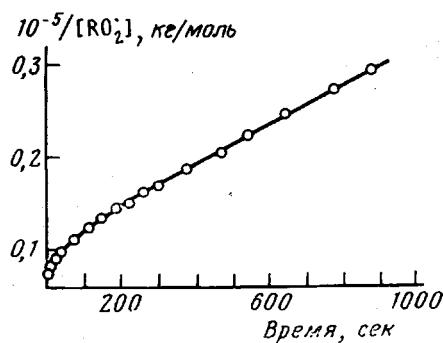


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика гибели перекисных радикалов при 26° в окисленном ПП;  $[ROOH]=3 \cdot 10^{-2}$  моль/л

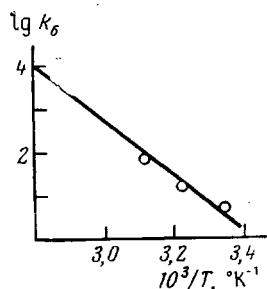


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $k_6$  от температуры. Прямая проведена по данным работы [4], точки экспериментальные

законом второго порядка. Отмечалось, что при более низких температурах скорость гибели радикалов после быстрого начального участка резко замедляется. Более подробное изучение показывает, что кинетика гибели  $RO_2$  при 25–55° после начального быстрого участка также хорошо описывается законом второго порядка до весьма глубоких степеней превращения (рис. 1), а получаемые при этом константы скорости гибели  $k_6$  удовлетворительно ложатся на аррениусовскую зависимость, найденную ранее [4] для более высоких температур (рис. 2). Таким образом, температурная зависимость  $k_6$  в интервале температур 25–107° описывается выражением:  $k_6=3,2 \cdot 10^{21} \exp(-28500 \pm 1500/RT)$  кг/моль·сек. Причина появления «быстрого» участка при низких температурах не совсем ясна. Отметим только, что такое явление типично для диффузионно-контролируемых реакций гибели радикалов в твердых полимерах [6, 7].

**Гибель  $RO_2$  в инертной атмосфере.** Если на воздухе в спектре ЭПР как при освещении, так и после выключения света наблюдается только сигнал  $RO_2$ , то в инертной атмосфере наряду с сигналом  $RO_2$  наблюдается также сигнал алкильных радикалов  $R$ , хотя концентрация последних не превышает нескольких процентов от начальной концентрации  $RO_2$  (рис. 3). Из рис. 4 можно видеть, что скорость гибели  $RO_2$  практически не изменяется в инертной атмосфере по сравнению с воздухом.

**Зависимость  $k_6$  от  $[ROOH]$ .** Приведенные ранее значения  $k_6$  относятся к ПП, содержащему довольно высокую ( $\sim 0,1$  моль/кг) концентрацию  $ROOH$ \*. Величина  $k_6$ , однако, существенно зависит от  $[ROOH]$  (таблица). Концентрацию  $ROOH$  при больших ее значениях определяли иодометрически и по скорости окисления образца ПП  $w_o$  при 80°:  $[ROOH]=w_o^2 k_6 / k_i k_2^2 [RH]^2$  ( $k_2$  и  $k_i$  – константы скорости продолжения цепи и инициирования,  $[RH]=23,8$  моль/кг – концентрация мономерных звеньев) с использованием кинетических параметров, найденных в [3]. Оба метода давали близкие результаты. При малых значениях  $[ROOH]$  последнюю оценивали только по скорости окисления \*\*. Из таблицы видно, что величина  $k_6$  значительно увеличивается с уменьшением  $[ROOH]$ , особенно в области малых  $[ROOH]$ . Частичное уменьшение  $[ROOH]$  в результа-

\* Здесь и далее  $[ROOH]$  рассчитана на аморфную фазу ПП, которая реально окисляется.

\*\* При этом предполагается, что параметр  $k_2 \sqrt{k_i} / \sqrt{k_6}$  не зависит от  $[ROOH]$ . Строго говоря, это справедливо только при  $[ROOH] \geq 1,2 \cdot 10^2$  моль/кг [3].

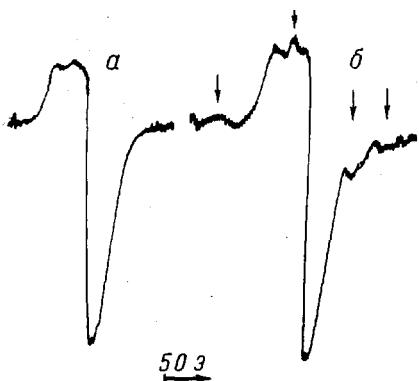


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЭПР в окисленном ПП после освещения УФ-светом на воздухе (а) и в инертной атмосфере (б)

Рис. 4. Кинетика гибели перекисных радикалов в окисленном ПП при 25° на воздухе (1) и в инертной атмосфере (2)

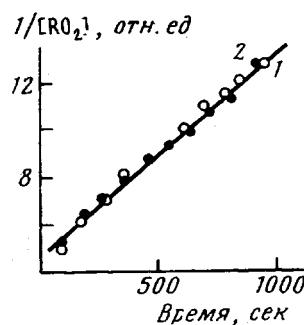


Рис. 4

те прогревания окисленного ПП в вакууме при 135° приводит к увеличению  $k_6$ .

Такой эффект может быть связан с рядом причин, в том числе и три-виальных: уменьшением молекулярной подвижности с увеличением степени окисления \*, а также с уменьшением отношения локальной концентрации радикалов  $[RO_2]_{\text{лок}}$  к средней  $[RO_2]_{\text{ср}}$  в том же направлении. Первая причина не может полностью объяснить наблюдаемую зависимость, поскольку максимальное изменение  $v_{\text{бр}}$  нитроксильного радикала в ~2 раза способно обеспечить изменение  $k_6$  не более чем в ~3 раза [9]. Это особенно справедливо в области малых значений  $[ROOH]$ , где зависимость  $k_6$  от  $[ROOH]$  очень сильная, а изменения  $v_{\text{бр}}$ , напротив, незначительны.

#### Зависимость $k_6$ от $[ROOH]$ при 25°

Образец, №	$w_{O_2} \cdot 10^4$ , моль/кг·сек при 80°	$[ROOH] \cdot 10^2$ , моль/кг	$k_6$ , кг/моль·сек	$v_{\text{бр}} \cdot 10^{-9}$ , сек <sup>-1</sup> при 60°
1	0	0	—	1,7
2	0,74	0,25	170	1,4
3	1,97	1,5	22	1,4
4	2,80	2,5	12	1,2
5	3,40	4,0	6,8	1,1
6	5,40	10	5,2	0,8
7 *	—	—	16	1,1

\* Образец 6 с частично разложенной гидроперекисью.

Что касается второй причины, то такая возможность предполагалась нами ранее [4]. Известно [10, 11], что твердый ПП в режиме автоокисления окисляется неравномерно (в условиях инициированного окисления это, конечно, менее вероятно). Поскольку  $RO_2$  образуются при фотолизе продуктов окисления, главным образом,  $ROOH$  [12], неравномерность в

\* После термического разложения части  $ROOH$  в окисленном ПП молекулярная подвижность снова возрастает (таблица). Это свидетельствует о том, что структурирование ПП при окислении, предполагавшееся в [8], не является единственной причиной уменьшения молекулярной подвижности.

пространственном распределении продуктов окисления может привести к неравномерности в распределении  $\text{RO}_2$ . Если гибель  $\text{RO}_2$  происходит только внутри локальных областей, нетрудно показать, что предельная величина  $[\text{RO}_2]_{\text{пред}}$ , достигаемая при освещении, будет пропорциональна  $[\text{ROOH}]$ . Эксперимент не согласуется с этим предположением. При изменении  $[\text{ROOH}]$  от  $2,5 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-1}$  моль/кг (в 40 раз)  $[\text{RO}_2]_{\text{пред}}$  при  $25^\circ$  изменяется только в 6 раз с  $0,4 \cdot 10^{-4}$  до  $2,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, т. е.  $[\text{RO}_2]_{\text{пред}} \sim \sqrt{[\text{ROOH}]}$ , как и следует ожидать при равномерном распределении радикалов.

Таким образом, рассмотренные тривиальные причины не могут объяснить наблюдаемую зависимость  $k_a$  от  $[\text{ROOH}]$ .

Прежде чем обсуждать различные процессы перемещения свободной валентности, оценим по данным [3] среднее время жизни  $\text{RO}_2$  от момента его рождения при распаде  $\text{ROOH}$  до его гибели при встрече с другим радикалом, а также среднее расстояние между радикалами в окисляющем ПП. Если  $[\text{ROOH}] = 0,1$  моль/кг, то при  $60^\circ$  скорость генерации выходящих в объем радикалов  $8 \cdot 10^{-9}$  моль/кг·сек,  $k_b = 6 \cdot 10^2$  кг/моль·сек\*, стационарная концентрация радикалов —  $3,7 \cdot 10^{-6}$  моль/кг, длина цепи 150, среднее время жизни радикала 430 сек., среднее расстояние между радикалами  $8,0 \cdot 10^{-8}$  см.

В твердом ПП скорость гибели радикалов лимитируется в основном скоростью их встреч, и вопрос о кинетике гибели  $\text{RO}_2$  сводится к вопросу о кинетике процессов, приводящих к встрече. Реальными могут быть, очевидно, только такие процессы, которые обеспечивают выполнение соотношения  $k_b \geq k_a$ , где  $k_a$  — бимолекулярная константа скорости встреч

$$k_a = 4\pi(2a)(2D) \cdot 6 \cdot 10^{20} \approx 3 \cdot 10^{22} aD \text{ кг/моль·сек}, \quad (1)$$

где  $a$  — эффективный радиус радикала,  $D$  — коэффициент диффузии.

**Диффузия макрорадикалов.** Надежные данные о самодиффузии макрорадикалов в твердом ПП отсутствуют. Верхнюю границу коэффициента их диффузии  $D$  можно оценить из данных [7] по кинетике гибели аллильных радикалов в аморфной фазе ПЭ. Оцененное таким образом значение  $D$  при  $60^\circ$  равно  $2 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/сек. Соответствующая константа скорости встреч  $k_b = 3 \cdot 10^{-3}$  кг/моль·сек (полагая  $a = 5 \cdot 10^{-8}$  см), что на несколько порядков ниже  $k_a$  в ПП даже при  $25^\circ$ . Равенство  $k_b = k_a$  при  $60^\circ$  ( $6 \cdot 10^2$  кг/моль·сек) может быть обеспечено при  $D = 4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/сек, что представляется малореальным. Скорость гибели смеси алкильных и аллильных радикалов в аморфной фазе ПП, образующихся при действии УФ-света на ПП, содержащий добавки дикумилперекиси в качестве фотоинициатора оказалась много меньше скорости гибели  $\text{RO}_2$  в неокисленном полимере. Это не только еще одно подтверждение того, что механизм встреч  $\text{RO}_2$  не является чисто диффузионным, но и свидетельство существования особого механизма гибели, характерного только для перекисных радикалов.

**Эстафетная передача свободной валентности.** Если считать, что перемещение свободной валентности в окисляющем ПП происходит в результате чередования процессов



и



то эффективный коэффициент диффузии, характеризующий такое «эстафетное» перемещение свободной валентности [14]

$$D_s = \lambda^2 k_2 [\text{RH}] / 6, \quad (2)$$

\* В 2-метилпентане — низкомолекулярной модели ПП —  $k_a$  при этой температуре в  $\sim 10^2$  раз выше; при  $25^\circ$  разница еще больше — в  $\sim 2 \cdot 10^3$  раз [13].

где  $\lambda$  — среднее расстояние, на которое перемещается свободная валентность за один шаг «эстафеты». Бимолекулярная константа скорости встречи в этом случае

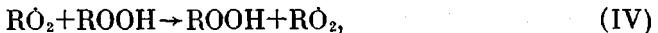
$$k_b = 5 \cdot 10^{21} a \lambda^2 k_2 [RH] \quad (3)$$

При  $60^\circ$   $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$  кг/моль·сек [3]. Полагая  $a = 5 \cdot 10^{-8}$  см и  $\lambda = 3 \cdot 10^{-8}$  см, имеем  $k_b = 5 \cdot 10^{21} \cdot 5 \cdot 10^{-8} \cdot (3 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 23,8 \approx 8 \cdot 10^{-2}$  кг/моль·сек, что по-прежнему значительно ниже экспериментальной величины  $k_e$  при  $60^\circ$ .

**Эстафетная передача свободной валентности в сочетании с сегментальной подвижностью.** Такой механизм предлагается в [15]. Нужно отметить, что сама по себе сегментальная подвижность не может обеспечить встречи двух радикалов в окисляющем ПП при среднем расстоянии между ними  $\sim 10^{-5}$  см (см. выше), что намного превышает разумный размер сегмента.

Оценим величину  $k_b$  при  $60^\circ$  по формуле (3) в предположении, что перемещение свободной валентности по-прежнему лимитируется скоростью реакции (I), а сегментальная подвижность настолько велика, что обеспечивает «безынерционное» перемещение радикального центра на расстояние  $\lambda = 3 \cdot 10^{-7}$  см (предполагаемый размер сегмента); при этом величину  $a$  в формуле (3) надо также принять равной  $3 \cdot 10^{-7}$  см. В этом приближении  $k_b = 5 \cdot 10^{21} \cdot 3 \cdot 10^7 (3 \cdot 10^7)^2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 23,8 \approx 48$  кг/моль·сек, что несколько ниже экспериментального значения  $k_e$  при  $60^\circ$ . Соотношение  $k_b \geq k_e$  будет выполняться, начиная с  $a = \lambda \geq 7 \cdot 10^{-7}$  см.

**Эстафетное перемещение свободной валентности с участием ROOH.** В инертной атмосфере перемещение свободной валентности в результате чередования реакций (I) и (II), очевидно, становится невозможным, что, на первый взгляд, должно резко снизить скорость гибели радикалов \* и привести к полной замене перекисных радикалов алкильными. Ни то, ни другое, однако, не наблюдается. Как было показано выше, радикалы RO<sub>2</sub> преобладают в окисленном ПП даже в инертной атмосфере. Это может быть следствием реакций



константы скорости которых весьма велики и составляют в жидкой фазе  $10^2 - 10^4$  л/моль·сек [16]. Реакции (III) и (IV), наряду с (I), могут в принципе обеспечить достаточно эффективное перемещение свободной валентности. В таком случае следует ожидать увеличения константы  $k_e$  с ростом [ROOH], что противоречит эксперименту.

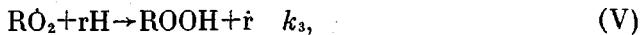
**Учет комплексования RO<sub>2</sub> с ROOH.** В рамках эстафетного механизма перемещения свободной валентности снижение  $k_e$  с ростом ROOH можно связывать с уменьшением активности перекисных радикалов в реакциях обрыва и продолжения цепи в присутствии веществ, образующих водородные связи с RO<sub>2</sub>. Такой эффект хорошо известен при окислении низкомолекулярных веществ в жидкой фазе [17], но становится заметным при значительно более высоких концентрациях полярных веществ, чем концентрация ROOH в ПП. Кроме того, уменьшение  $k_e$ , связанное с комплексообразованием, мало [16] по сравнению с наблюдающимся изменением  $k_e$  при увеличении [ROOH].

**Перемещение свободной валентности с участием низкомолекулярных радикалов.** Эстафетный механизм перемещения свободной валентности от макрорадикала к макромолекуле едва ли может обеспечить наблюдаемые константы скорости гибели RO<sub>2</sub> и объяснить некоторые другие экспериментальные факты. Вследствие этого привлекают представления об уча-

\* Реакция  $\dot{R} + RH \rightarrow RH + \dot{R}$ , которая также приводит к перемещению свободной валентности, характеризуется константой скорости, значительно меньшей  $k_2$  [16].

стии в процессах перемещения свободной валентности низкомолекулярных радикалов [18, 19] или атомов [7, 20], обладающих достаточно высокими коэффициентами диффузии и способными благодаря этому перемещаться в твердом полимере на значительные расстояния.

Один из вариантов такого механизма рассмотрен в [19]. В присутствии низкомолекулярного вещества  $rH$  (продукты термоокислительной деструкции) возможна передача цепи



приводящая к замене макрорадикала  $RO_2$  низкомолекулярным  $r$ .

Для расчета константы скорости встречи свободных валентностей нужно учесть также реакции обратной передачи цепи \*



Учитывая, что из-за малой стационарной концентрации  $r$  обрыв цепи происходит практически только в результате реакции



при условии, что  $k_4[RH] + k_5[ROOH] \gg k_6[RO_2]$  (только в этом случае будет наблюдаться гибель радикалов по реакции второго порядка) для скорости гибели  $RO_2$  имеем

$$-\frac{d[RO_2]}{dt} = \frac{k_6 k_3[rH]}{k_4[RH] + k_5[ROOH]} [RO_2]^2 \quad (4)$$

Константу скорости встречи найдем, совмещая выражения (1) и (4) с учетом того, что подвижен только один из встречающихся радикалов

$$k_b = \frac{1,5 \cdot 10^{22} a D_0 k_3[rH]}{k_4[RH] + k_5[ROOH]}, \quad (5)$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии радикала  $r$ .

Близкое по структуре к (4) и (5) выражение получается в предположении, что низкомолекулярный радикал образуется при распаде макрорадикала. Не обсуждая пока вопрос о механизме такого распада, примем для конкретности, что радикал  $r$  возникает при диссоциации  $RO_2$



В рамках предположений, которые были сделаны при рассмотрении предыдущей схемы, получаем для  $k_b$  и  $k_0$

$$k_b = \frac{1,5 \cdot 10^{22} a D_0 k_0}{k_4[RH] + k_5[ROOH]} \quad (6)$$

$$k_0 = \frac{k_b k_3}{k_4[RH] + k_5[ROOH]} \quad (6a)$$

Выражения (5), (6) и (6a) естественным образом объясняют уменьшение  $k_b$  с увеличением концентрации  $ROOH$ . Последняя выполняет в этом случае роль ловушки для низкомолекулярных радикалов. Оба выражения предсказывают зависимость  $k_b$  от  $[ROOH]$  вида  $1/k_b = a + b [ROOH]$ , которая действительно выполняется (рис. 5), но только при  $[ROOH] \leq 4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг; при больших значениях  $[ROOH]$  линейная зависимость

\* Соотношение скоростей двух реакций обратной передачи цепи определяется выражением  $k_4[RH]/k_5[ROOH]$ . Если  $r$  — перекисный радикал, то в жидкой фазе  $k_4 \approx 10^{-1}$  и  $k_5 \approx 10^3$  л/моль·сек [16]. В ПП это соотношение равно единице уже при  $[ROOH] \approx 2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

не соблюдается. Это указывает на приближенный характер используемых выражений.

Как уже отмечалось, два рассматриваемых механизма образования низкомолекулярных радикалов в первом приближении кинетически не различимы. Однако механизм, связанный с передачей цепи на низкомолекулярные продукты окисления, вполне реальный, по-видимому, в случае автоокисления ПП при высоких температурах ( $130^\circ$ ) [19], кажется маловероятным в наших условиях по следующим причинам: 1) в условиях инициированного окисления при сравнительно низких температурах скорость деструкции невысока [21], к тому же низкомолекулярные продукты деструкции удаляются при отмыкании окисленного полимера (см. методическую часть); 2) можно исключить влияние низкомолекулярных продуктов, образующихся при фотолизе окисленного ПП в опытах по измерению  $k_6$ , поскольку измеряемая величина  $k_6$  не изменяется при увеличении времени освещения в несколько раз; 3) введение в ПП гидроперекиси кумила, которая характеризуется довольно высокой константой скорости передачи цепи ( $10^3$  л/моль·сек в жидкой фазе [16]), в концентрации  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л сравнительно слабо влияет на скорость окисления [22] и, следовательно, на величину  $k_6$ .

Механизм образования низкомолекулярных радикалов при распаде макрорадикалов (скорее  $\text{RO}_2$ ) в наших условиях кажется более правдоподобным, хотя конкретный механизм такого распада неясен. Отметим, что к выводу о распаде перекисных макрорадикалов пришли при изучении кинетики снижения молекулярной массы ПП [23] и ПЭ [24] в условиях инициированного окисления, а также в [25] при исследовании состава газообразных продуктов, возникающих в результате гибели  $\text{RO}_2$  в тетрафторэтилене.

Величину  $k_6$  в этом случае можно оценить только очень грубо. По данным работы [23], на один акт распада  $\text{RO}_2$  приходится  $\sim 20$  актов продолжения цепи (реакция (I)). Если предположить, что каждый акт распада  $\text{RO}_2$  сопровождается образованием низкомолекулярного радикала, то получаем соотношение  $k_2[\text{RH}] = 20 k_6$ . При  $60^\circ$   $k_6 = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 23,8/20 \approx 1,8 \cdot 10^{-2}$  сек $^{-1}$ . Еще сложнее оценить  $k_6$  из уравнения (6а), поскольку неизвестны входящие в него величины  $k_6$ ,  $k_4$  и  $k_5$ .

Подведем некоторые итоги. Полученные в данной работе экспериментальные данные указывают на важную роль полимерной гидроперекиси в процессах перемещения свободной валентности в окисляющемся ПП. Рассмотрение различных вариантов перемещения валентности показывает, что ни один из них не может полностью описать наблюдаемые закономерности. Более правдоподобными представляются пока два варианта: эстафетное перемещение свободной валентности от макрорадикала к макромолекуле в сочетании с сегментальной подвижностью и механизм, связанный с образованием низкомолекулярных радикалов при распаде макрорадикалов. Но и эти варианты с большим трудом объясняют наблюдаемые значения  $k_6$ . В первом случае приходится предполагать чрезвычайно высокую интенсивность сегментальных движений в твердом полимере; во втором — весьма высокие константы скорости распада макрорадикалов, причем механизм распада в настоящее время неизвестен.

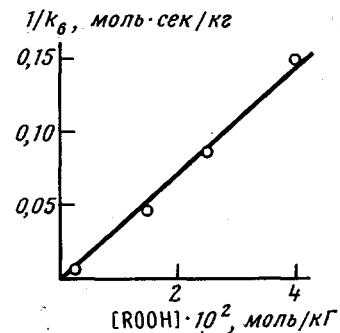


Рис. 5. Зависимость  $1/k_6$  от  $[\text{ROOH}]$  при  $25^\circ$

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
2. В. А. Радциг, Высокомолек. соед., A18, 1899, 1976.
3. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 1160, 1976.
4. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 215, 1164, 1974.
5. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 227, 1167, 1976.
6. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., A16, 63, 1974.
7. W. Y. Wenn, D. R. Johnson, M. Dole, J. Phys. Chem., 78, 1798, 1974.
8. О. А. Запорожская, А. Л. Коварский, В. С. Пудов, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., B12, 702, 1970.
9. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., B19, 447, 1977.
10. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391, 1973.
11. P. Richters, Macromolecules, 3, 262, 1970.
12. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, J. Macromolec. Sci., C14, 65, 1976.
13. I. E. Bennett, D. M. Brown, B. Mill, Trans. Faraday Soc., 66, 386, 1970.
14. D. E. Geymer, C. Wagner, Nature, 208, 72, 1965.
15. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 15, 1422, 1974.
16. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
17. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», 1973.
18. П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанев, А. М. Дубинская, М. Ю. Кислюк, Высокомолек. соед., A10, 2265, 1968.
19. В. С. Пудов, Высокомолек. соед., B14, 714, 1972.
20. М. Б. Левицкий, В. А. Рогинский, Р. В. Джагацпанян, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., B15, 48, 1973.
21. A. V. Tobolsky, R. M. Norling, N. H. Frick, H. Yu, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3925, 1964.
22. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 226, 887, 1976.
23. В. В. Харитонов, Т. Г. Дегтярева, В. В. Зиновьев, IV конференция по проблеме «Старение и стабилизация полимеров», Ташкент, 1976, стр. 55.
24. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A11, 1622, 1969.
25. M. Hagiwara, T. Tagawa, H. Amemiya, K. Araki, I. Shinohara, T. Kagiya, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 2167, 1976.

## ON THE KINETICS OF DISAPPEARANCE OF PEROXIDE RADICALS IN LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF POLYPROPYLENE

Roginskii V. A., Shanina E. L., Miller V. B.

### Summary

Some new experimental data have been obtained on the dependence of the rate constant of disappearance of peroxide radicals in polypropylene on hydroperoxide concentration and on the kinetics of their disappearance in vacuum. Possible processes of the free valence shift in polypropylene undergoing oxidation are considered. It is shown that the experimental data now available can be satisfactorily explained in terms of the concepts of the participation of low-molecular radicals in the free-valence transfer processes.