

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 4

УДК 541(64+127):547.56

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ, ИНГИБИРОВАННОГО
2,4,6-ТРИ-ТРЕТ. БУТИЛФЕНОЛОМ

Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б.

Получены некоторые кинетические параметры ингибирированного 2,4,6-три-трит.бутилфенолом низкотемпературного окисления ПП в твердой фазе. Проанализирован вклад реакции (-7) в кинетику ингибирированного пространственно затрудненными фенолами окисления полиолефинов (углеводородов).

Ингибирированное окисление твердых полиолефинов описывается в основном теми же кинетическими закономерностями, что и окисление низкомолекулярных углеводородов, однако количественная информация, необходимая для прогнозирования старения полимеров в условиях эксплуатации, крайне ограничена и в случае ПП относится главным образом к температурам выше 100° [1–3].

В данной работе измерены некоторые кинетические параметры окисления ПП в твердой фазе, ингибирированного 2,4,6-три-трит.бутилфенолом (ТБФ) при температурах ≤80°. В качестве инициатора использовали гидроперекись ПП (ROOH), что имитировало процесс автоокисления [4]. Выбор ТБФ в качестве ингибитора вызван сравнительной простотой кинетической схемы, поскольку в этом случае практически всегда можно пренебречь взаимодействием радикалов ингибитора друг с другом [5].

Тщательно очищенный изотактический ПП производства фирмы «Montedison» (характеристическая вязкость в тетраглине при 135⁶–1,53 дЛ/г, степень кристалличности – 0,60) в виде мелкодисперсного порошка (<3·10⁻³ см) и прозрачных пленок толщиной порядка 5–10⁻³ см предварительно окисляли при 85° в присутствии инициатора (ДАК) для получения ROOH. Методика предварительного окисления ПП, введения низкомолекулярных добавок, изучения кинетики окисления предокисленного полимера с помощью капиллярного манометра описана в [4]. Концентрацию ROOH в пленках ПП определяли из скорости окисления w_0 неингибирированных образцов при 80° по формуле: $[ROOH] = w_0^2 k_6/k_2^2 [RH]^2 k_i$ (k_6 , k_2 и k_i – константы скорости обрыва, продолжения и инициирования цепи соответственно) с использованием параметров $k_2 = 9,9 \cdot 10^{-2}$ и $k_6 = 5,7 \cdot 10^3$ кг/моль·сек, $k_i = 1,2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹, найденных в работах [4, 6]; концентрация мономерных звеньев $[RH] = 23,8$ моль/кг. Концентрацию ТБФ в пленках ПП определяли по спектру поглощения в УФ-области ($\lambda_{\text{макс}} = 282$ нм, $\epsilon = 1,78 \cdot 10^3$ л/моль·см) с помощью спектрофотометра Specord UV-Vis. Стационарную концентрацию феноксильных радикалов (PhO[·]) измеряли в порошке ПП при $P_{O_2} = 300$ тор. Кинетику гибели PhO[·] в пленках окисленного ПП проводили в инертной атмосфере ($P_{N_2} = 10$ –15 тор). Радикалы в этом случае генерировали полным светом ртутной лампы ДРШ-1000 в течение нескольких секунд. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РА-100 Х-диапазона с ВЧ-модуляцией 100 кГц. Образцы термостатировали в резонаторе ЭПР с помощью жидкостного ультратермостата U-3 или потоком прогретого воздуха с точностью ±0,3°. Все концентрации, скорости реакций и кинетические параметры приведены к аморфной фазе полимера.

Определение k_2 из манометрической кривой. Запишем простейшую кинетическую схему ингибирированного окисления в предположении, что реакция 8) – единственный путь превращения PhO[·]:

- 0) Инициирование → RO₂[·] (w_0)
- 2) RO₂[·] + RH → ROOH + RO₂[·] (k_2)

- 6) $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot \rightarrow$ продукты (k_6)
 7) $\text{RO}_2^\cdot + \text{PhOH} \rightarrow \text{PhO}^\cdot + \text{ROOH}$ (k_7)
 8) $\text{RO}_2^\cdot + \text{PhO}^\cdot \rightarrow \text{RO}_2\text{PhO}$ (k_8)

В режиме инициированного окисления в отсутствие квадратичного обрыва

$$2k_7[\text{PhOH}] \gg k_8[\text{RO}_2^\cdot] \quad (1)$$

концентрация PhOH уменьшается по линейному закону *

$$[\text{PhOH}] = [\text{PhOH}]_0 - \frac{w_n}{2}t \quad (2)$$

Для квазистационарных концентраций PhO^\cdot , RO_2^\cdot , а также для скорости цепного поглощения кислорода можно записать

$$[\text{PhO}^\cdot] = \frac{k_7}{k_8} [\text{PhOH}] \quad (3)$$

$$[\text{RO}_2^\cdot] = w_n / 2k_7 [\text{PhOH}] \quad (4)$$

$$w = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_2[\text{RH}]w_n}{2k_7[\text{PhOH}]} \quad (5)$$

Подставляя выражение (2) в (5) и интегрируя, находим для кинетики поглощения кислорода в цепном процессе выражение

$$-\Delta[\text{O}_2] = \frac{2,3k_2[\text{RH}]}{k_7} \lg \frac{[\text{PhOH}]_0}{[\text{PhOH}]_0 - \frac{w_n}{2}t}, \quad (6)$$

аналогичное полученным в работах [8, 9].

На рис. 1 приведена кинетическая кривая поглощения кислорода образцом предварительно окисленного ПП в присутствии ТБФ. Она имеет четыре характерных участка: I — поглощение кислорода происходит с почти постоянной скоростью (природа этого поглощения здесь не обсуждается), цепной процесс практически полностью подавлен; II и III — система выходит из периода индукции, на участке II обрыв цепи остается линейным, на участке III — смешанный — линейный и квадратичный обрывы (граница определяется соотношением (1)); IV — практически неингибионное окисление **.

Необходимое для расчета k_7 значение w_n определяли по величине периода индукции $t_{\text{инд}}$: $w_n = 2[\text{PhOH}]_0/t_{\text{инд}}$ (процедура определения $t_{\text{инд}}$ ясна из рис. 1). Величину k_7 из кинетической кривой на участке II можно рассчитать двумя способами.

1. Графическим дифференцированием кривой находится величина $w_{II} = w + w_I$ и с помощью выражения (5) определяется параметр $k_2[\text{RH}]w_n/2k_7$, равный для различных точек на участке II ($2,8 \pm 0,2$) · 10^{-10} моль $^2/\text{кг}^2 \cdot \text{сек}$, откуда с учетом приведенных выше значений k_2 , $[\text{RH}]$ и w_n , $k_7 = (5,5 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{моль} \cdot \text{сек}$.

2. Кинетическая кривая представляется в виде анаморфозы в координатах уравнения (6) (рис. 2) ***; из тангенса угла наклона прямой, равного

* В работе [7] показано, что коэффициент ингибиония в системе твердый ПП — ТБФ равен двум.

** При больших значениях $[\text{PhOH}]_0$ скорость окисления на участке IV несколько ниже w_n , что, по-видимому, связано с накоплением молекулярных продуктов превращения ТБФ, также являющихся ингибиторами окисления, хотя и более слабыми, чем ТБФ.

*** Точка $t=0$ выбирается произвольно в начале участка II, соответствующая ей величина $[\text{PhOH}]_0$ находится с помощью уравнения (2).

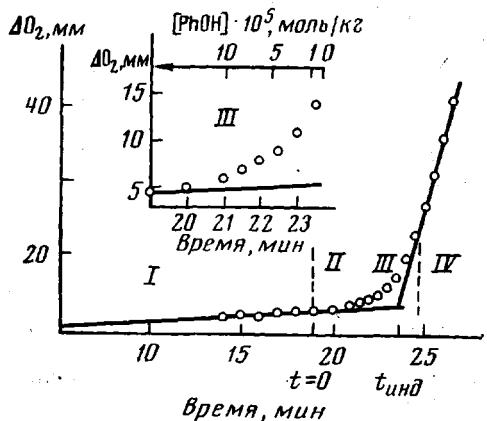


Рис. 1

Рис. 1. Кинетическая кривая окисления порошка ПП, ингибирированного ТБФ; $[TBF]_0 = 9,08 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, $w_0 = 5,35 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·сек

Рис. 2. Зависимость $\Delta[O_2]$ от $\lg [PhOH]_0 / ([PhOH]_0 - w_{int}/2)$ при ингибированном окислении ПП

Рис. 3. Численное решение уравнений (9) и (10)

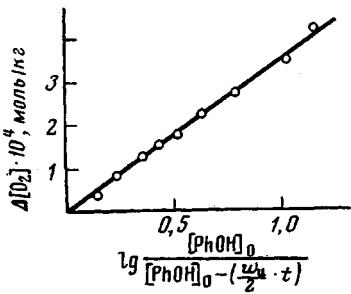


Рис. 2

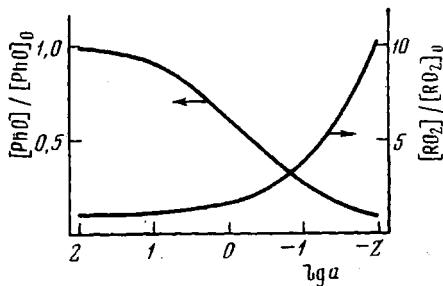
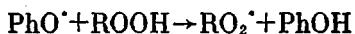


Рис. 3

го $2,3 k_2 [RH]/k_7 = 8,7 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, находим величину $k_7 = 6,2 \cdot 10^3$ кг/моль·сек, практически совпадающую с найденной первым способом. Из ряда параллельных опытов, в которых варьировали значения w_0 и $[PhOH]_0$, найдено: $k_7 = (6,0 \pm 0,3) \cdot 10^3$ кг/моль·сек.

Кинетика ингибирированного окисления с учетом реакции — 7)

Приведенное значение k_7 рассчитано в предположении, что реакция — 7)



не конкурирует с реакцией 8) и не приводит, следовательно, к увеличению $[RO_2^\cdot]$ по сравнению с найденной из формулы (4). В противном случае рассмотренный выше метод определения дает заниженное значение k_7 . Рассмотрение кинетической схемы, включающей реакции 0), 2), 7), —7), 8), приводит к следующим дифференциальным уравнениям:

$$\frac{d[RO_2^\cdot]}{dt} = w_0 - k_7 [RO_2^\cdot][PhOH] - k_s [RO_2^\cdot][PhO^\cdot] + k_{-7} [PhO^\cdot][ROOH] \quad (7)$$

$$\frac{d[PhO^\cdot]}{dt} = k_7 [RO_2^\cdot][PhOH] - k_s [PhO^\cdot][RO_2^\cdot] - k_{-7} [PhO^\cdot][ROOH] \quad (8)$$

Целесообразно искать решение системы (7) — (8) в виде отношений $[PhO^\cdot]/[PhO^\cdot]_0$ и $[RO_2^\cdot]/[RO_2^\cdot]_0$ (индекс «0» относится к концентрациям, рассчитанным по формулам (3) и (4), т. е. при условии, что $k_s [RO_2^\cdot] \gg k_{-7} [ROOH]$).

В квазистационарном приближении

$$\frac{[\text{PhO}^{\cdot}]}{[\text{PhO}^{\cdot}]_0} = \sqrt{\frac{a^2 + 4a}{4}} - \frac{a}{2} \quad (9)$$

$$\frac{[\text{RO}_2^{\cdot}]}{[\text{RO}_2^{\cdot}]_0} = \frac{1,5 + \sqrt{0,25 + 1/a}}{1 + \sqrt{\frac{a^2 + 4a}{4}} - \frac{a}{2}}, \quad (10)$$

где $a = k_8 w_a / 2k_7 k_{-7} [\text{PhOH}] [\text{ROOH}]$. В том случае, когда инициирование осуществляется только за счет распада ROOH ($w_a = k_a [\text{ROOH}]$), $a = k_8 k_a / 2k_7 k_{-7} [\text{PhOH}]$, т. е. не зависит от $[\text{ROOH}]$. На рис. 3 приведены результаты численного решения уравнений (9) и (10). Эта номограмма может быть использована для анализа кинетики ингибионного окисления как твердых полиолефинов, так и низкомолекулярных углеводородов. В случае фенолов с коэффициентом ингибирования отличающимся от двух, коэффициент два в выражении для a должен быть заменен на соответствующую величину. Таким образом, вопрос о вкладе реакции (7) сводится к определению величин, входящих в параметр a .

Определение k_7/k_8 . Величину k_7/k_8 проще всего найти с помощью соотношения (3) из значения стационарной концентрации феноксильных радикалов $[\text{PhO}^{\cdot}]_{\text{стаци}}$. Найденное таким способом при распаде ДАК в твердом ПП в присутствии ТБФ отношение $k_7/k_8 = 5,1 \cdot 10^{-2} \exp(-2800 \pm 500/RT)$ при 80° ($9,5 \cdot 10^{-4}$) значительно ниже величины $1 \cdot 10^{-2}$, определенной в работе [2] в аналогичной системе, но с использованием в качестве инициатора перекиси бензоила. Существенное увеличение отношения k_7/k_8 в твердом ПП при переходе от ДАК к перекисным инициаторам* подтверждается и в данной работе; так при 80° при использовании в качестве инициаторов перекиси бензоила и дициклогексилпероксидикарбоната отношение $k_7/k_8 = [\text{PhO}^{\cdot}]_{\text{стаци}}/[\text{PhOH}]$ равно $3,5 \cdot 10^{-3}$ и $5,8 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

Рассмотрим возможные причины такого эффекта. В случае ДАК k_7/k_8 относится к реакциям низкомолекулярных пероксицианизопропильных радикалов (при достаточно больших концентрациях фенола реакция типа 2), приводящая к вымениванию низкомолекулярных перекисных радикалов RO_2^{\cdot} на полимерные RO_2^{\cdot} маловероятна) и может быть выше того, который наблюдался бы при участии в реакциях 7) и 8) RO_2^{\cdot} . При использовании перекисных инициаторов вероятность выменивания радикалов инициатора на RO_2^{\cdot} значительно выше, но при этом в реакции 7) будут принимать участие наряду с RO_2^{\cdot} значительно более активные радикалы инициатора (бензоатные и циклогексилоксильные радикалы). Последнее может привести к существенному увеличению экспериментально определяемого отношения k_7/k_8 . В настоящее время мы не можем отдать предпочтения тому или иному значению k_7/k_8 .

Определение k_{-7} . Величина $k_{-7} = 2,5 \cdot 10^9 \exp(-16000/RT)$ кг/моль·сек ($0,32$ кг/моль·сек при 80°), измеренная в работе [10], к сожалению, относится к ПП, содержащему следы бензола, что, как известно [6, 10, 11], значительно ускоряет радикальные реакции в твердом полимере. Для оценки константы k_{-7} в отсутствие растворителя в данной работе использованы два косвенных метода.

1. В пленке окисленного ПП, содержащей известную концентрацию ТБФ, PhO^{\cdot} создаются действием УФ-света. Кинетика гибели PhO^{\cdot} после выключения света описывается реакциями 7), (8) и (9). Используя квазистационарное приближение для RO_2^{\cdot} , можно записать

$$-\frac{d[\text{PhO}^{\cdot}]}{dt} = \frac{2k_{-7}k_8[\text{ROOH}][\text{PhO}^{\cdot}]^2}{k_7[\text{PhOH}] + k_8[\text{PhO}^{\cdot}]}; \quad (11)$$

* По данным В. З. Дубинского аналогичный эффект наблюдается и в жидкой фазе.

при $k_s[\text{PhO}'] \ll k_t[\text{PhOH}]$ * можно использовать приближенное выражение

$$-\frac{d[\text{PhO}']}{dt} = \frac{2k_{-7}k_s[\text{ROOH}]}{k_t[\text{PhOH}]} [\text{PhO}']^2 \quad (12)$$

На рис. 4 показана кинетика гибели PhO' в координатах уравнения (12). За исключением быстрого начального участка бимолекулярный закон хорошо выполняется. Температурная зависимость величины $k_{\text{eff}}=2k_{-7}k_s/k_t$ для различных концентраций ТБФ и ROOH приведена на рис. 5. Можно видеть, что величина k_{eff} практически не зависит от [ТБФ] и [ROOH] при их изменениях в 22 и 4 раза соответственно. Зависимость k_{eff} от температуры

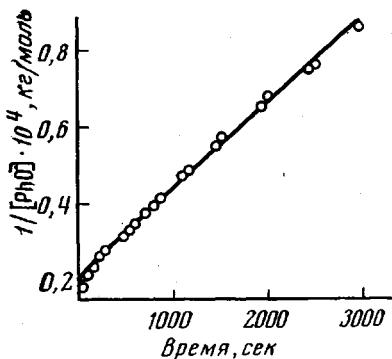


Рис. 4

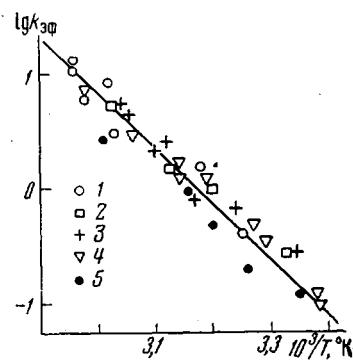


Рис. 5

Рис. 4. Кинетическая кривая расходования 2,4,6-три-трет.бутилфеноксильных радикалов в пленке ПП; $[\text{ROOH}]=0,05$, $[\text{PhOH}]=6,55 \cdot 10^{-2}$ моль/кг при $40,5^\circ$

Рис. 5. Зависимость k_{eff} от $1/T$ для ТБФ в пленке ПП при концентрации ТБФ = $=4,7 \cdot 10^{-3}$ (1); $1,28 \cdot 10^{-1}$ (2); $0,104$ (3); $6,55 \cdot 10^{-2}$ (4) и $1,66$ и $8,43 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (5); $[\text{ROOH}]=5 \cdot 10^{-2}$ (1-4) и $0,204$ моль/кг (5)

описывается выражением $k_{\text{eff}}=7,6 \cdot 10^{13} \exp(-20100 \pm 800/RT)$ кг/моль·сек. Экстраполяция на 80° приводит к величине $k_{\text{eff}}=28$ кг/моль·сек, откуда с учетом приведенного выше отношения $k_t/k_s=9,5 \cdot 10^{-4}$ получаем для 80° $k_{-7}=1,3 \cdot 10^{-2}$ кг/моль·сек. Энергию активации реакции -7 можно найти из соотношения $E_{-7}=E_{\text{eff}}+(E_{-7}-E_s)=20,1+2,8=22,9$ ккал/моль.

Таблица 1

Значения k_{-7} , рассчитанные из $[\text{PhO}']_{\text{стад}}$ для ингибионного ТБФ окисления предокисленного ПП

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{PhO}']_{\text{стад}} \cdot 10^6, \text{моль/кг}$	$[\text{PhO}'] / [\text{PhO}']_0$	$a \cdot 10^3$	$k_{-7} \cdot 10, \text{кг/моль}\cdot\text{сек}$
51	0,92	0,11	1,41	0,10
60	1,10	0,12	1,58	0,29
69	1,15	0,11	1,41	0,99
80	1,25	0,10	1,26	4,2
92	1,65	0,12	1,58	10,8

2. В табл. 1 приведены значения $[\text{PhO}']_{\text{стад}}$ при различных температурах в предварительно окисленном ПП (иницирование за счет распада ROOH) для $[\text{PhOH}]=0,126$ моль/кг. Процедура оценки k_{-7} из этих данных состоит в следующем. Величина $[\text{PhO}'] / [\text{PhO}']_0$ определена с использова-

* При $k_s[\text{PhO}'] \gg k_t[\text{PhOH}]$ выражение (11) заменяется приближенным $-d[\text{PhO}'] / dt = 2k_{-7}[\text{ROOH}][\text{PhO}']$, позволяющим в принципе непосредственно измерять величину k_{-7} . Однако нам не удалось создать при освещении концентрацию $[\text{PhO}']$, достаточно высокую для того, чтобы указанное выше условие выполнялось.

нием приведенного выше отношения $k_7/k_8 = 5,1 \cdot 10^{-2} \exp(-2800/RT)$. Параметр a находится с помощью номограммы (рис. 3). Константа k_{-7} рассчитывается из a с учетом значения константы скорости инициирования $k_a = 1,0 \cdot 10^{13} \exp(-30600/RT)$, сек^{-1} [4]. Температурная зависимость полученной таким методом величины k_{-7} описывается выражением $k_{-7} = 9,7 \cdot 10^{15} \exp(-26600/RT)$ $\text{кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$.

Обращает внимание, что оцененная двумя способами величина E_{-7} (22,9 и 26,6 $\text{ккал}/\text{моль}$) существенно превышает $E_{-7} = 16,0 \text{ ккал}/\text{моль}$, измеренную в работе [10], в которой, однако, отмечается, что при изменении «технологии» введения PhO^\cdot в ПП величина E_{-7} возрастает до 24 $\text{ккал}/\text{моль}$. Последнее значение уже практически не отличается от E_{-7} в данной работе.

Довольно большие различия в значениях k_7/k_8 и k_{-7} , полученных различными методами в данной работе и в [2, 10], заставляет с большой осторожностью подойти к оценке параметра a (табл. 2). Оценку проводили для

Таблица 2

Расчет параметра a для 80°

$k_7/k_8 \cdot 10^8$	$k_{\text{эфф}}$	k_{-7}	a
	$\text{кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$		
0,95	—	0,42 *	50
0,95	28	0,013 **	1600
12,0 ***	—	0,22 ***	8

* k_{-7} рассчитана из экспериментальных значений k_7/k_8 и $[\text{PhO}^\cdot]_{\text{стаци}}$ (для ПП, содержащего ROOH).

** k_{-7} рассчитана из экспериментальных значений k_7/k_8 (для неокисленного ПП, содержащего ДАК) и $k_{\text{эфф}}$.

*** Значения k_{-7} и k_7/k_8 взяты из работ [2, 10].

80° и $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{кг}$ — средней величины $[\text{PhOH}]$ на участке II манометрической кривой (рис. 1). Рассчитанное из этих данных с помощью номограммы (рис. 3) отношение $[\text{RO}_2^\cdot]/[\text{RO}_2^\cdot]_0$ даже при минимальном значении $a=8$ не превышает 1,2. Таким образом, приближение, использованное в данной работе для определения константы скорости k_7 , оказывается достаточно корректным.

Сравнение k_7 и k_8 в твердом ПП и в жидкой фазе. Используя приведенные выше значения k_7 и k_7/k_8 получаем для реакции (8) в твердом ПП при 80° $k_8 = 6 \cdot 10^3 / 9,5 \cdot 10^{-4} = 6,3 \cdot 10^6 \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ *. Величина E_8 в жидкой фазе, по-видимому, близка к нулю, поэтому значение k_8 при 80° , очевидно, не сильно отличается от $4,7 \cdot 10^8 \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ **, измеренному для реакции PhO^\cdot с кумилпероксирадикалами при 30° . Значительное уменьшение k_8 при переходе от жидкой фазы к твердому ПП, без сомнения, связано в основном с диффузионными ограничениями в твердом полимере. Полагая, что коэффициент диффузии D PhO^\cdot в ПП не сильно отличается от коэффициента диффузии ионола в этом полимере ($2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 80° [13]), а эффективное расстояние b_0 , на котором происходит реакция, равно $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получаем по формуле Смолуховского для бимолекулярной константы скорости встречи (k_b) $k_b = 24\pi \cdot 10^{20} \cdot b_0 D = 24\pi \cdot 10^{20} \cdot 4 \cdot 10^{-8} \cdot 2,5 \cdot 10^{-8} = 6,6 \cdot 10^6 \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$, что очень близко к приведенному выше значению k_8 .

* В работе [1] для 130° получено существенно более высокое значение $k_8 = 7 \cdot 10^7 \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$. Измерения в этом случае проводили в ПП, содержащем ROOH , что, как указывалось выше, снижает стационарную концентрацию PhO^\cdot . Последнее не учитывалось в [1].

** Рассчитано из соотношения $k_7/k_8 = 2 \cdot 10^{-5}$, найденного в [11], с учетом того, что $k_7 = 8,4 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ [12] (в работе [11] использовано заниженное значение $k_7 = 4 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$).

Реакция 7) не лимитируется поступательной диффузией. Однако величина k , в твердом ПП все же примерно в 4 раза ниже, чем в жидкой фазе ($k=2,2 \cdot 10^4$ кг/моль·сек при 80° для реакции ТБФ с перекисными радикалами этилбензола [12]). Уменьшение бимолекулярных констант скорости сравнительно медленных реакций в полимере по сравнению с жидкой фазой представляет собой достаточно общее явление [2, 14, 15].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. I. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-7, 1683, 1967.
2. А. И. Гриева, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 17, 1465, 1976.
3. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б18, 605, 1976.
4. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А18, 1160, 1976.
5. V. A. Roginskii, V. Z. Dubinskii, I. A. Shlyapnikova, V. B. Miller, Europ. Polymer J., 13, 1050, 1977.
6. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 215, 1164, 1974.
7. Е. Л. Шанина, В. И. Рубцов, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Кинетика и катализ, 18, № 6, 1977.
8. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, В. В. Федорова, Кинетика и катализ, 16, 332, 1975.
9. Г. П. Гладышев, В. Ф. Цепалов, Успехи химии, 44, 1830, 1975.
10. A. P. Griva, E. T. Denisov, J. Polymer Sci, Polymer Chem. Ed., 14, 1051, 1976.
11. A. P. Griva, E. T. Denisov, Internat. J. Chem. Kinetics, 5, 869, 1973.
12. В. А. Беляков, Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2685.
13. В. А. Gromov, V. B. Miller, M. B. Neiman, Ya. A. Shlyapnikov, Internat. J. Appl. Radiation and Isotopes, 13, 281, 1962.
14. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 213, 642, 1973.
15. T. V. Pokholok, O. N. Karpukhin, V. Ya. Shlyapintokh, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 525, 1975.

KINETIC OXIDATION PARAMETERS OF POLYPROPYLENE IN THE SOLID PHASE INHIBITED BY 2,4,6-TRI-TERT.BUTYLPHENOL

Rubtsov V. I., Roginskii V. A., Miller V. B.

Summary

Some kinetic parameters of low-temperature oxidation of solid polypropylene inhibited by 2,4,6-tri-tert.butylphenol have been found. The contribution of the reaction between phenoxyl radicals and hydroperoxides to the oxidation of polyolefins (hydrocarbons) inhibited by sterically hindered phenols has been analyzed. The role of the diffusion hindrances in the linear chain termination reactions is discussed.