

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 6

УДК 541.64:547.458.82

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЕ НА ВОЗДУХЕ

*Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А.,
Топтыгин Д. Я.*

Кинетика расходования перекиси бензоила (температура 92–115°) в триацетилцеллюзe в присутствии кислорода и кинетика накопления разрывов макромолекул описываются уравнениями первого порядка. Эффективные константы скорости расходования перекиси бензоила совпадают с соответствующими константами процесса деструкции макромолекул триацетилцеллюзы и линейно возрастают с увеличением исходной концентрации перекиси бензоила при температурах выше 100°. Предложена схема реакций, включающая мономолекулярный и цепной распад перекиси бензоила, а также реакции распада и изомеризации перекисных макrorадикалов.

При разложении перекиси бензоила (ПБ) в триацетилцеллюзe (ТАЦ) в вакууме кинетика расходования ПБ и кинетика накопления разрывов макромолекул описываются уравнениями первого порядка до глубоких степеней превращения ПБ, а полученные константы скорости расходования ПБ и накопления разрывов линейно увеличиваются с увеличением исходной концентрации ПБ в ТАЦ [1]. Предложенная в работе [1] схема реакций, описывающая эти закономерности, включает два пути разложения ПБ – мономолекулярный и индуцированный циклогексадиенильными радикалами. Исходя из представлений, сложившихся в литературе, кинетика расходования ПБ в полимерах на воздухе должна соответствовать мономолекулярному разложению ПБ вследствие ингибирования кислородом реакции индуцированного разложения ПБ. Такую кинетику наблюдали в присутствии кислорода при разложении ПБ в полистироле и полиолефинах [2–5].

В настоящей работе изучены кинетические закономерности ингибированного кислородом расходования ПБ и накопления разрывов макромолекул в ТАЦ.

В работе использовали ТАЦ с молекулярной вязкостной массой $M_n=330\,000$ и степенью ацетилирования 62,5 производства Охтинского комбината. Описание методик очистки ТАЦ, ПБ, полива пленок, используемых в работе, а также методик определения M_n , числа разрывов на исходную макромолекулу n и определения концентрации ПБ в образцах ТАЦ в ходе разложения приведено в работе [1].

Разложение ПБ в ТАЦ проводили в пробирках емкостью около 30 см³. Образец (толщина пленок 15–20 мкм) помещали в нижнюю часть пробирки, погруженной на 3 см в масляный термостат. Температуру выдерживали с точностью ±0,5°. Образцы взвешивали до и после прогревания и потерю в весе учитывали при расчете M_n . Содержание ПБ в летучих продуктах (конденсирующихся на стенках пробирок) составляет для максимальной температуры, времени разложения и концентрации ПБ менее 1% от введенной ПБ. Специальными опытами показано, что константы скорости разложения ПБ для исследуемых пленок ТАЦ не зависят от толщины пленки в пределах от 10 до 40 мкм. Следовательно, реакции кислорода протекают в кинетической области.

Для определения макромолекулярных перекисей в ходе опытов нерасплавшуюся ПБ и низкомолекулярные продукты ее разложения полностью отмывали изопропиловым спиртом, контролируя степень вымывания по УФ-спектрам. Затем по обычной методике определяли количество перекисей, оставшихся в пленке.

Кинетические данные по расходу ПБ в ТАЦ на воздухе

$$k_3 \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$$

5,5	-		4,4	4,2		3,3	3,0		2,2	2,0	-	2,0		1,3	1,4		0,9
-----	---	--	-----	-----	--	-----	-----	--	-----	-----	---	-----	--	-----	-----	--	-----

[ПБ] ₀ , моль/кг															
0,7		0,38			0,2		0,05			0,7		0,38			
время, мин.	$\frac{\text{ПБ}}{\text{ПБ}_0}$	время, мин.	$\frac{\text{ПБ}}{\text{ПБ}_0}$	n	время, мин.	$\frac{\text{ПБ}}{\text{ПБ}_0}$	время, мин.	$\frac{\text{ПБ}}{\text{ПБ}_0}$	время, мин.	$\frac{\text{ПБ}}{\text{ПБ}_0}$	время, мин.	$\frac{\text{ПБ}}{\text{ПБ}_0}$	n	время, мин.	$\frac{\text{ПБ}}{\text{ПБ}_0}$
Температура 98°															
10	0,96	10	—	0,1	10	0,95	20	0,92	40	0,94	35	0,90	0,2	40	0,90
10	0,97	20	0,88	0,3	20	0,89	25	0,91	80	0,84	60	0,88	—	80	0,81
20	0,86	35	0,81	0,4	30	0,86	50	0,83	120	0,77	62	—	0,3	120	0,80
25	0,87	55	0,76	0,6	40	0,84	90	0,73	160	0,73	80	0,88	—	180	0,75
30	0,87	90	0,7	1,0	50	0,80	150	0,53	200	0,63	140	0,78	0,65	240	0,64
36	0,80	130	0,52	1,2	60	0,76	200	0,45	200	0,73	260	0,62	—	—	—
43	0,76	200	0,37	1,4	—	—	—	—	300	—	—	4,0	—	—	—
	∞^*	—	—	2,5 **					∞^*	—	—	2,5 **			
$k_3 \cdot 10^2$, мин ⁻¹															
	0,6		0,52	0,52		0,46		0,4		0,3		0,21	0,23		0,2

* Предельное число разрывов.

** Исправленное значение предельного числа разрывов.

Экспериментальные данные по расходованию ПБ и накоплению разрывов в ТАЦ представлены в таблице. На рис. 1, а приведены линейные анаморфозы кривых расходования ПБ в координатах уравнения первого порядка для разных исходных концентраций ПБ при 115° . Видно, что на воздухе эффективные константы скорости разложения ПБ в ТАЦ линейно зависят от исходной концентрации ПБ, т. е. эффективную константу скорости расходования ПБ можно записать

$$k_3 = k_0 + k_{\text{п}}[\text{ПБ}]_0, \quad (1)$$

причем величина k_0 соответствует спонтанному, а $k_{\text{п}}[\text{ПБ}]_0$ — цепному разложению. Подобная закономерность была обнаружена нами и при разложении ПБ в отсутствие кислорода [1]. На рис. 1, б приведены зависи-

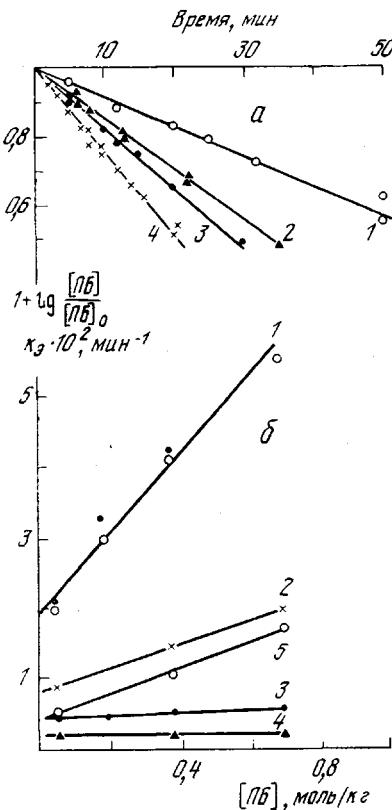


Рис. 1

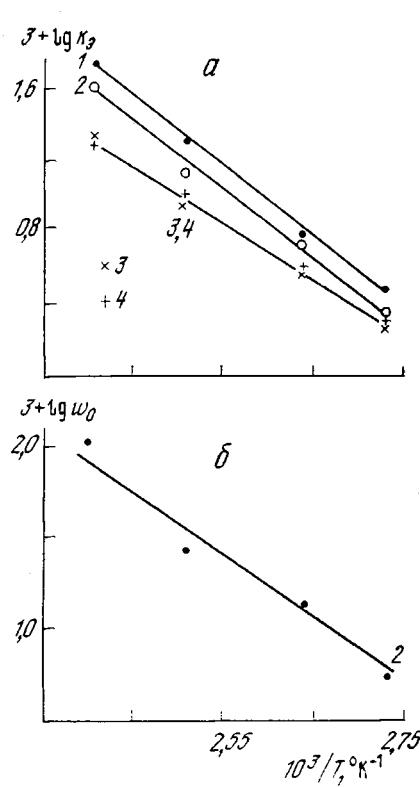


Рис. 2

Рис. 1. Линейные анаморфозы кинетических кривых расходования ПБ в ТАЦ на воздухе при 115° (а) и зависимость эффективных констант скорости расходования ПБ и накопления разрывов макромолекул ТАЦ (темные точки на кривой 1) на воздухе от исходной концентрации ПБ (б):

а — [ПБ]₀, моль/кг: 1 — 0,05; 2 — 0,2; 3 — 0,38; 4 — 0,7; б — температура, °С: 1 — 115, 2 — 107, 3, 5 — 98, 4 — 92; 5 — вакуум

Рис. 2. Зависимость от обратной температуры констант скорости расходования ПБ (а) и начальных скоростей накопления разрывов в ТАЦ (б) на воздухе; [ПБ]₀, моль/кг: 1 — 0,7; 2 — 0,38; 3 — 0,05 и 4 — 0

мости эффективных констант скорости разложения ПБ от исходной концентрации ПБ, полученные из линейных анаморфоз кинетических кривых расходования ПБ при температурах 92, 98, 107 и 115° . Видно, что с понижением температуры разложения ПБ доля индуцированного распада значительно снижается. При температуре 92° индуцированный распад в изученной области концентраций ПБ отсутствует и $k_{\text{п}}^{92^\circ} = 0$. Не исключе-

но, что в других полимерах на воздухе константа скорости расходования не зависит от исходной концентрации ПБ вследствие сравнительно низких температур эксперимента.

На рис. 1, б для сравнения приведена зависимость величины k_a от концентрации ПБ в вакууме при температуре 98° (рис. 1, б, кривая 5), полученная в работе [1]. При этой же температуре в присутствии кислорода эффективность цепного распада ПБ значительно меньше, чем в вакууме (рис. 1, б, кривая 3). Кислород воздуха существенно понижает эффективность индуцированного распада ПБ, не влияя на ее спонтанное разложение (величина $k_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ на воздухе и в вакууме). Таким образом, несмотря на сходство общих закономерностей разложения ПБ в отсутствие и в присутствии кислорода, проявляющееся в том, что кинетически расходование ПБ в обоих случаях описывается уравнением первого порядка, величина k_a (уравнение (1)) в присутствии кислорода значительно меньше, чем в отсутствие его и быстрее уменьшается с понижением температуры.

На рис. 2, а приведены зависимости эффективных констант k_a от температуры в координатах уравнения Аррениуса для разных исходных концентраций ПБ. На этом же рисунке (кривая 4) изложены в аррениусских координатах константы скорости спонтанного разложения ПБ, полученные экстраполяцией прямых рис. 1, б на нулевую концентрацию ПБ. Эффективная энергия активации расходования ПБ на воздухе увеличивается с увеличением исходной концентрации ПБ. Например, при $[ПБ]_0 = 0,05$ моль/кг она близка к 28 ккал/моль, а при концентрациях 0,38 и 0,7 моль/кг она увеличивается до 36–37 ккал/моль. Величина энергии активации $E_a = 28$ ккал/моль, полученная для спонтанного распада ПБ, совпадает с эффективной энергией активации расходования ПБ в вакууме и близка к величине, получаемой в жидких растворах.

В работе также изучены кинетические закономерности накопления разрывов макромолекул ТАЦ в ходе разложения ПБ на воздухе. Кинетические кривые накопления разрывов макромолекул ТАЦ для разных исходных концентраций ПБ приведены на рис. 3, а, их линейные анаморфозы – на рис. 3, б. При концентрации ПБ 0,05 и 0,196 моль/кг для построения анаморфоз использованы экспериментально определенные значения предельного числа разрывов n_∞ . При концентрациях ПБ 0,38 и 0,7 моль/кг деструкция ТАЦ продолжается даже после израсходования ПБ. По-видимому, при достаточно высоких концентрациях ПБ реакции с участием кислорода приводят к появлению нового процесса деструкции ТАЦ. Вклад этого процесса

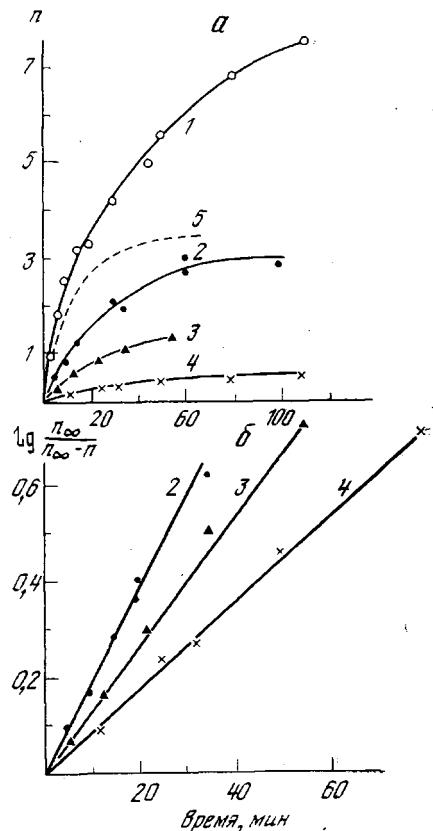


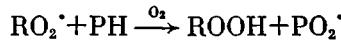
Рис. 3. Кинетические кривые накопления разрывов макромолекул (а) и их линейные анаморфозы (б). Разложение ПБ в ТАЦ на воздухе при 115°, $[ПБ]_0$, моль/кг: 1 – 0,7, 2 – 0,38, 3 – 0,2, 4 – 0,05; 5 – расчетная кривая для $[ПБ]_0 = 0,7$ моль/кг

возрастает с ростом исходной концентрации ПБ; специальным опытом показано, что он не связан с накоплением в системе продукта разложения ПБ (бензойной кислоты) и образованием воды и поэтому не является результатом гетеролитической деструкции исходного полимера. На первый взгляд можно было бы предположить, что дополнительные разрывы связаны с накоплением в системе полимерных перекисных соединений. Однако дополнительный прирост числа разрывов макромолекул не сопровождается изменением кинетики расходования титруемых перекисей. Более того, нами показано, что в ходе разложения ПБ (концентрация 0,7 и 0,38 моль/кг) при 115° макромолекулярные перекиси и гидроперекиси не накапливаются в заметных количествах. В связи с этим можно полагать, что дополнительные разрывы возникают не вследствие вырожденного разветвления на полимерных перекисях, а за счет окисления полимера, химически модифицированного образованием легко окисляемых фрагментов. Для самой высокой изученной концентрации ПБ 0,7 моль/кг вклад дополнительных разрывов за счет химической модификации ТАЦ значителен уже на начальных стадиях процесса разложения ПБ. В связи с этим величины n_∞ и k_3 определить не удалось. В случае концентрации $[ПБ]_0=0,38$ моль/кг было установлено, что кривые деструкции ТАЦ и распада ПБ зеркально подобны до глубины превращения 50%, и при этом величина n пропорциональна количеству израсходованной перекиси (такая же пропорциональность выполняется и для $[ПБ]_0=0,05$ и 0,196 моль/кг). С учетом этой пропорциональности была вычислена величина n_∞ , соответствующая процессу деструкции, не осложненному окислением модифицированного полимера, для $[ПБ]_0=0,38$ моль/кг. Оказалось, что для трех концентраций ПБ – 0,05, 0,196 и 0,38 моль/кг значения эффективных констант скоростей деструкции, определенные по данным рис. 3, б, совпадают с соответствующими k_3 процесса разложения ПБ (рис. 1, б, кривая 1). Аналогичное совпадение эффективных констант наблюдается и для разных температур при $[ПБ]_0=0,38$ моль/кг (таблица). При этом для обоих процессов $E_a=36$ ккал/моль. Величина энергии активации, получаемая из аррениусовой зависимости начальной скорости деструкции w_0 , равна 30 ккал/моль.

На основании изложенных результатов можно заключить, что кинетические закономерности накопления разрывов макромолекул химически немодифицированного полимера совпадают с кинетическими закономерностями расходования ПБ в данной системе.

Отсутствие процесса образования полимерных перекисных соединений в изученной области концентраций ПБ и выполнение единой экспоненциальной зависимости расходования ПБ до больших глубин превращения (в ряде опытов – до 85%) свидетельствуют о том, что наблюдаемое влияние кислорода воздуха не связано с маскирующим накоплением в системе каких-либо титруемых перекисей.

Отсутствие в системе цепной реакции



обусловлено, по-видимому, протеканием более быстрых реакций гибели с участием перекисных радикалов.

Подобное влияние кислорода воздуха в жидких растворах связывают с ингибированием цепного разложения ПБ вследствие окисления радикалов растворителя, индуцирующих эту реакцию, в неактивные перекисные радикалы [6, 7]. Однако в твердых полимерах радикалы среды не индуцируют разложения ПБ [1, 5], и поэтому их окисление не может служить причиной наблюдаемого эффекта. Необходимо отметить также, что с увеличением температуры разложения ПБ выше 92° вклад цепного процесса увеличивается, несмотря на свободное, не лимитирующее диффузии проникновение кислорода. Объяснить такое неполное замедление цепной реакции можно лишь предполагая различную природу свободных ра-

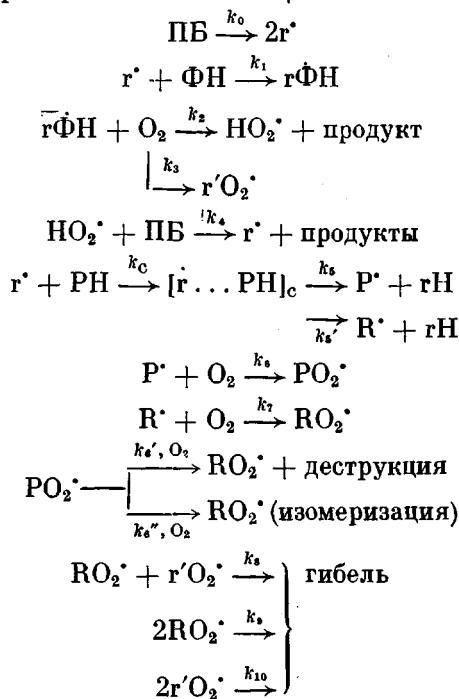
дикалов, индуцирующих разложение ПБ в вакууме и на воздухе. В отсутствие кислорода индуцированный распад ПБ, по-видимому, протекает под действием циклогексадиенильных радикалов, образующихся в результате присоединения радикалов инициатора к бензольным кольцам ПБ и продуктов ее разложения [1].

Известно, что взаимодействие циклогексадиенильных радикалов с кислородом протекает с высокой скоростью и приводит к образованию пероксициклогексадиенильных радикалов [8–10] и радикалов HO_2^{\cdot} [8, 11, 12].

Сопоставляя данные работ [8, 10], можно заключить, что эффективность образования радикалов HO_2^{\cdot} увеличивается с повышением температуры.

Обнаруженное нами ингибиование цепного разложения ПБ можно объяснить окислением активных циклогексадиенильных радикалов в пероксициклогексадиенильные радикалы ($\text{r}'\text{O}_2^{\cdot}$), не способные индуцировать разложение ПБ. При этом образование радикалов HO_2^{\cdot} , имеющих, как и циклогексадиенильные радикалы, лабильные атомы водорода, может быть ответственно за индуцированный распад.

Учитывая изложенное и сохранив представления о реакциях легких радикалов и макрорадикалов в твердых полимерах, развивающиеся в работах [1, 5], запишем вероятную схему реакций, протекающих в присутствии кислорода при разложении ПБ в ТАЦ



В этой схеме РН, Р[•], R[•] – соответственно макромолекула и макрорадикалы; символом ФН обозначены бензольные кольца с концентрацией 2[ПБ]₀, постоянной в ходе разложения до тех пор, пока можно пренебречь удалением продуктов разложения, имеющих бензольные кольца в составе молекул.

Согласно этой схеме, для скорости разложения ПБ и ее текущей концентрации получим следующие выражения:

$$-\frac{d[\Pi\text{Б}]}{dt} = \left(k_0 + \frac{2k_0k_1k_2[\Phi\text{Н}]}{k_1k_3[\Phi\text{Н}] + k_c[\text{РН}](k_2 + k_3)} \right) [\Pi\text{Б}] \quad (2)$$

$[\Pi B] = [\Pi B]_0 e^{-k_3 t}$, здесь

$$k_a = k_0 + \frac{2k_0 k_1 k_2 [\Phi H]}{k_1 k_3 [\Phi H] + k_c [PH] (k_2 + k_3)} \quad (3)$$

Наблюдаемая экспериментально линейная зависимость k_a от $[PB]_0 = 1/2 [\Phi H]$, представленная на рис. 1, б, указывает на то, что при имеющихся концентрациях ПБ должно выполняться соотношение

$$k_c [PH] > k_1 [\Phi H] \quad (4)$$

Известно, что константы скорости реакции акцептирования свободных радикалов ароматическими соединениями $\cdot r + PH \rightarrow r \cdot PH$ в ряде случаев превосходят константы скорости гибели свободных радикалов [8] и на несколько порядков превосходят константы скорости элементарных реакций отрыва атомов водорода $\cdot r + PH \rightarrow rH + R \cdot$ [13]. Следовательно, последние не могут конкурировать с реакциями присоединения радикалов к бензольным кольцам. Однако в ТАЦ перенос свободной валентности на макромолекулы успешно конкурирует с реакцией присоединения и регистрируется по деструкции макромолекул. Исходя из этого, следует предположить, что перенос валентности на макромолекулы в твердых полимерах не является элементарной реакцией радикального замещения. Процесс переноса можно представить, используя модель микрогетерогенного распределения низкомолекулярных добавок в твердом ТАЦ, доказанную в работе [14]. На основании такой модели можно предположить, что молекулы ПБ размещаются между зернами, образованными макромолекулами ТАЦ, формируя в полимере собственную микрофазу. Эта модель позволяет объяснить, во-первых, практическое отсутствие реакции разложения ПБ, индуцируемой радикалами среды в полимерах, в отличие от жидких растворов с гомогенным распределением добавки, и, во-вторых, позволяет представить процесс переноса свободной валентности на макромолекулы в виде двух последовательных стадий. Первой стадией переноса является сорбция легких радикалов инициатора на стенках полимерных зерен (в схему эта стадия введена с константой скорости k_c). Она должна определяться скоростью перемещения радикала инициатора к зерну в собственной микрофазе добавки (на расстояния порядка нескольких десятков ангстрем) и может конкурировать с реакцией присоединения радикала к бензольным кольцам, что согласуется с соотношением (4). Второй стадией переноса является реакция радикального замещения в радикальном комплексе ($r \dots PH$) с образованием макрорадикалов, в том числе и ответственных за разрывы макромолекул ТАЦ.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сопоставить скорости накопления разрывов макромолекул на воздухе (таблица) и в вакууме [1] при разложении ПБ при 98° . Оказывается, что скорость процесса деструкции уменьшается примерно в 1,5 раза в присутствии кислорода воздуха. Для объяснения эффекта ингибиции деструкции в схему введена реакция изомеризации перекисных радикалов $PO_2 \cdot$ (с константой k_6''), конкурирующая с их деструктивным распадом. Если бы эта реакция (с k_6'') отсутствовала, то эффективность деструкции должна была бы возрасти при ингибировании цепного разложения ПБ под действием кислорода, поскольку устранение балластного цепного направления расходования ПБ должно привести к увеличению эффективности переноса свободной валентности на полимер. Из расчетов следует, что эффективность деструкции должна была бы возрасти при уменьшении скорости цепного разложения ПБ и в том случае, если бы она протекала в актах гибели макрорадикалов.

Специальные опыты, проведенные при 115° в атмосфере чистого кислорода, показали, что при увеличении концентрации кислорода в 6 раз, по сравнению с воздухом, скорость деструкции уменьшилась в среднем всего в 1,2 раза. Это позволяет отвергнуть возможность ингибирования путем конкуренции реакции деструкции макрорадикалов $P \cdot$ с реакцией

их окисления в нераспадающиеся перекисные радикалы PO_2^\cdot . В связи с этим надо полагать, что конкуренция распада с изомеризацией только радикалов PO_2^\cdot ответственна за понижение эффективности деструкции ТАЦ в присутствии кислорода по сравнению с вакуумом.

Все реакции гибели свободных валентностей, приведенные в схеме, согласуются с кинетическими закономерностями расходования ПБ и деструкции молекул ТАЦ. Гибель перекисных макрорадикалов происходит путем взаимодействия с легкими радикалами инициатора. Соответствующие продукты присоединения фрагментов ПБ к макромолекулам ТАЦ были обнаружены нами по УФ-поглощению, характерному для производных бензола (после тщательного удаления из пленок остатков ПБ и низкомолекулярных продуктов ее разложения). Подобные продукты присое-

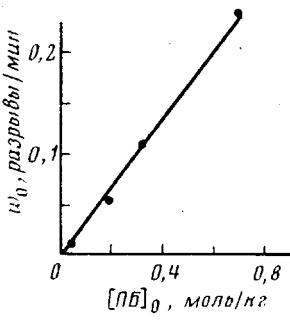


Рис. 4

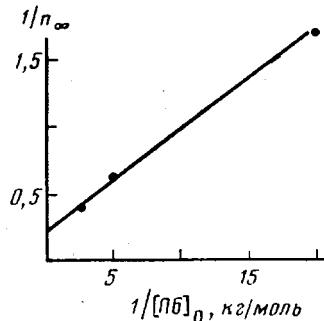


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость начальной скорости w_0 накопления разрывов молекул ТАЦ от исходной концентрации ПБ при 115° на воздухе

Рис. 5. Взаимосвязь обратных величин предельного числа разрывов молекул ТАЦ и исходной концентрации ПБ при 115°

динения наблюдали и в работе [2] при разложении ПБ в полистироле на воздухе.

Предложенная схема дает следующее выражение для скорости деструкции макромолекул:

$$w = \frac{dn}{dt} = \frac{2k_0 k_5}{k_5 + k_5'} \frac{k_6'}{k_6' + k_6''} [\text{ПБ}]_0 e^{-k_9 t} \quad (5)$$

В соответствии с этим выражением начальная скорость деструкции прямо пропорциональна исходной концентрации ПБ: $w_0 = c[\text{ПБ}]_0$ (c — константа). Выполнение этой зависимости иллюстрирует рис. 4. Эффективная энергия активации, характеризующая начальную скорость деструкции, определенная по данным рис. 2, б, составляет 30 ккал/моль, что близко к E_0 и согласуется с уравнением (5).

Кинетическое уравнение накопления разрывов молекул ТАЦ, получаемое на основании предложенной схемы интегрированием уравнения (5), имеет вид

$$n = \frac{2k_0 k_5}{k_5 + k_5'} \frac{k_6'}{k_6' + k_6''} \frac{[\text{ПБ}]_0}{k_9} (1 - e^{-k_9 t}) \quad (6)$$

Предельная концентрация разрывов связана с исходной концентрацией $[\text{ПБ}]_0$ выражением

$$\frac{1}{n_\infty} = \frac{k_0}{A[\text{ПБ}]_0} + \frac{2k_9}{A}, \quad (7)$$

где $A = \frac{2k_0 k_5}{k_5 + k_5'} \frac{k_6'}{k_6' + k_6''}$. Кинетическое уравнение накопления разрывов

(6) в логарифмических координатах имеет вид

$$\ln \frac{n_{\infty}}{n_{\infty}-n} = k_3 t \quad (8)$$

О выполнимости соотношений (7) и (8) свидетельствуют данные рис. 3, б и рис. 5. Отношение величины отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой линией (рис. 5), к тангенсу угла наклона этой прямой, равное, согласно уравнению (7), величине k_u/k_0 , составляет при 115° 2,6 и близко к величине $k_u/k_0=2,9$, полученной из концентрационной зависимости констант скоростей расходования ПБ при 115° (рис. 1, б, кривая 1).

Наблюдаемое в работе совпадение констант скоростей расходования ПБ и накопления разрывов макромолекул (таблица и рис. 1, б, кривая 1) согласуется с предложенной схемой и дополнительно подтверждает справедливость соотношения (4). Величина эффективной энергии активации процесса расходования ПБ ($E_a=36$ ккал/моль $> E_0$), найденная при исходных концентрациях ПБ 0,38 и 0,7 моль/кг, по-видимому, обусловлена температурной зависимостью реакции образования радикалов HO_2^- (в схеме реакция с константой k_2), вызывающих индуцированный распад ПБ. Роль этой реакции уменьшается с уменьшением концентрации ПБ и с понижением температуры; в этих случаях величина E_a приближается к E_0 .

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Гусева, Ю. А. Мухеев, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A20, 2006, 1978.
2. H. C. Haas, J. Polymer Sci., 39, 493, 1959; 55, 33, 1961.
3. A. V. Tobolsky, P. M. Norling, N. H. Frick, H. Yu, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3925, 1964.
4. J. C. W. Chien, D. S. T. Wang, Macromolecules, 8, 920, 1975.
5. P. Радо, Chem. listy, 61, 785, 1967.
6. K. Nozaki, P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1686, 1946.
7. G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1044, 1956.
8. L. M. Dorfman, J. A. Taub, R. E. Buhler, J. Chem. Phys., 36, 3051, 1962.
9. K.-D. Astmus, B. Cersek, M. Ebert, A. Henglein, A. Wigger, Trans. Faraday Soc., 63, 2435, 1967.
10. О. Е. Якимченко, И. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Б. Парийский, Д. Я Топтыгин, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 354.
11. M. B. Ledger, G. Porter, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, 539.
12. Д. Нонхабел, Дж. Уолтен, Химия свободных радикалов, «Мир», 1977, стр. 457.
13. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 76.
14. А. Г. Зацепин, Н. И. Наймарк, А. И. Демина, Высокомолек. соед., A18, 561, 1976.

DECOMPOSITION OF BENZOYL PEROXIDE IN TRIACETYLCELLULOSE IN THE AIR

Rogova L. S., Guseva L. N., Mikheev Yu. A., Toptygin D. Ya.

Summary

Kinetics of the consumption of benzoyl peroxide (temperature 92–115°) in triacetylcellulose in the presence of oxygen and the kinetics of the storage of breaks of macromolecules are described by the first order equations. The effective constant of benzoyl peroxide consumption rate coincide with the corresponding constants of the degradation process of triacetylcellulose macromolecules and linearly increase by increasing the initial concentration of benzoyl peroxide at temperatures above 100°. A scheme of reactions is presented involving monomolecular and chain decomposition of benzoyl peroxide, as well as the reactions of decomposition and isomerization of peroxide macroradicals.