

УДК 541(64+14):546.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ДОБАВОК ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА В ПОЛИПРОПИЛЕН

*Похолок Т. В., Зайцева Н. И., Парийский Г. Б.,  
Топтыгин Д. Я.*

Исследованы кинетические закономерности процесса фотовосстановления добавок хлорного железа в пленках ПП под действием монохроматического света с длиной волны 365 нм при 77 и 293° К в атмосфере гелия. Измерены величины квантового выхода фотовосстановления добавки ф при этих температурах. Показано, что в системе при 77° К образуется преимущественно один сорт радикалов  $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\sim$ ; изучена



их термо- и фотостабильность. Определена величина константы скорости термической гибели радикалов, которая необходима для оценки скорости радикальных превращений в процессе деструкции полимера. Проведено сравнение величин ф и кинетики процесса выгорания добавки в ПП и в ПММА, и показано, что при уменьшении подвижности матрицы, которое может достигаться понижением температуры опыта или повышением температуры стеклования полимера, происходит нивелировка значений ф, а кинетика процесса приобретает характерные для твердофазных реакций закономерности.

Фотовосстановление добавок хлорного железа в разных средах (жидкостях, полимерах) приводит к образованию свободных радикалов. Этот фотоинициатор успешно использовали для изучения строения макрорадикалов ПММА, поликарбоната, полиамида, целлюлозы, выяснения областей их чувствительности к действию света и закономерностей радикало-индукционной деструкции макромолекул [1–4]. Широкий спектр поглощения  $\text{FeCl}_3$  (200–450 нм) позволяет рекомендовать его для уничтожения полимерных отходов в естественных условиях. Однако в отличие от жидкой фазы, в которой закономерности фотовосстановления  $\text{FeCl}_3$  в разных растворах были предметом исследования многих авторов [5], аналогичные исследования для полимеров практически отсутствуют. Лишь в предыдущей работе авторов [6] было установлено, что в ПММА (температура стеклования  $T_c \approx 373^\circ\text{K}$ ) как при 77°, так и при 293° К процесс фотовосстановления  $\text{FeCl}_3$  количественно описывается в предположении наличия распределения по квантовым выходам образования атомов хлора в полимере. Были определены параметры этого распределения, установлена связь между процессами выгорания добавки и образования радикалов.

Цель настоящей работы — выявление влияния молекулярной подвижности матрицы на кинетические закономерности фотовосстановления  $\text{FeCl}_3$ . Поэтому в качестве объекта исследования был выбран полипропилен  $T_c \approx 256^\circ\text{K}$ , и процесс выгорания добавки исследован при температуре ниже (77° К) и выше (293° К)  $T_c$ . Также была изучена природа образующихся при 77° К макрорадикалов, исследована их термическая и фотохимическая стабильность. Наблюдать образование радикалов при фотовосстановлении добавок  $\text{FeCl}_3$  в полимерах, не содержащих полярных групп (ПЭ, ПС, ПП), до сих пор не удавалось из-за низкой растворимости в них

добавки. Связано это, по-видимому с тем, что  $\text{FeCl}_3$  совмещается с полимерами, образуя комплексы с их полярными группами. Поскольку ПП окисляется легче ПЭ и ПС и поэтому содержит большое количество полярных групп, в него удается ввести достаточные для исследования концентрации добавки.

В работе исследовали изотактический полипропилен (ИПП) производства МНПЗ с  $M_w=60\,000$ , степенью кристалличности 67%, изотактичностью 98% и ориентированый полипропилен (ОПП) со степенью вытяжки 10. Фотоинициатор вводили в пленки ИПП (толщина 30 мкм) набуханием из насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Исходную концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  определяли спектрофотометрически [6]. Максимальная концентрация введенной в ИПП добавки не превышала 0,017 моль/кг. Образцы вакуумировали для удаления кислорода и остатков растворителя, ампулы заполняли гелием до  $p_{\text{He}}=600$  тор. Облучение проводили светом лампы ДРИ-1000, выделяя комбинацией светофильтров УФС-6 и БС-7 линию с длиной волны  $\lambda=365$  нм, интенсивность света  $I_0$  которой равна  $9 \cdot 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>·сек. ЭПР измерения проводили на радиоспектрометре типа РА-100. Оптические спектры пленок ПП снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

На рис. 1 показано изменение спектров поглощения пленки ПП с добавкой  $\text{FeCl}_3$  в ходе облучения ее светом  $\lambda=365$  нм при 293° К в атмосфере гелия. В спектре наблюдаются полосы с  $\lambda_{\text{макс}}=315$  и 365 нм, которые не перекрываются со спектром поглощения полимера (200–300 нм), и представляют собой полосы поглощения добавки. По положению максимумов эти полосы совпадают с полосами поглощения комплексных ионов  $\text{FeCl}_4^-$  в разных средах. Так же как и в работе [6], мы принимаем, что  $\text{FeCl}_3$ , присутствует в ПП в виде ионных пар  $\text{RH...FeCl}_2^+$  и  $\text{FeCl}_4^-$  и, поскольку коэффициенты экстинкции  $\epsilon$  ионов  $\text{FeCl}_4^-$  значительно больше, чем ионов  $\text{RH...FeCl}_2^+$ , изменение оптической плотности  $D$  образцов пропорционально изменению концентрации ионов  $\text{FeCl}_4^-$ . За кинетикой выгорания добавки следили по уменьшению  $D$  при  $\lambda_{\text{макс}}=365$  нм.

Как показано в работе [6], процесс фотовосстановления добавки должен подчиняться уравнению

$$D/D_0 = 1 - \varphi D / [\text{FeCl}_4^-]_0, \quad (1)$$

где  $\varphi = \varphi_0 \beta$  — квантовый выход выгорания добавки,  $\varphi_0$  — квантовый выход фотопереноса электрона в комплексном ионе  $\text{FeCl}_4^-$ , а  $\beta$  — вероятность выхода атома хлора из клетки;  $D$  — доза, количество квантов света, поглощенного 1 см<sup>3</sup> образца к моменту времени  $t$ , определяемая из кинетической кривой изменения оптической плотности.

Из рис. 2, а (кривая 1) следует, что при 293° К фотоинициатор расходуется с постоянным квантовым выходом до 85%-ного превращения. Величина  $\varphi_{\text{ПП}}=0,017$ , что почти в 10 раз больше квантового выхода фотовосстановления ионов  $\text{FeCl}_4^-$  в ПММА в тех же условиях ( $\varphi_{\text{ПММА}}=0,002$ ). При 77° К (рис. 2, а, кривая 2) скорость процесса в ПП заметно уменьшается, т. е. величина  $\varphi$  становится непостоянной, а вид кривой типичен для твердофазных процессов, происходящих в полимерных матрицах, негомогенных по своим физическим свойствам. Процесс фотовосстановления добавки в этих условиях, аналогично [6], описывается на начальной стадии соотношением

$$\frac{D}{D_0} = 1 - \frac{\varphi_{\text{макс}} - \varphi_{\text{мин}}}{\ln(\varphi_{\text{макс}}/\varphi_{\text{мин}})} \frac{D}{[\text{FeCl}_4^-]_0} = 1 - \frac{\varphi_{\text{макс}} D}{\Delta S [\text{FeCl}_4^-]_0} = 1 - \frac{\varphi D}{[\text{FeCl}_4^-]_0}, \quad (2)$$

которое идентично уравнению (1), а на более глубоких стадиях соотношением

$$D/D_0 = -(S_1 + 1) / \Delta S - \ln(D / [\text{FeCl}_4^-]_0) / \Delta S, \quad (3)$$

где параметр  $\Delta S = \ln(\varphi_{\text{макс}}/\varphi_{\text{мин}})$  характеризует ширину распределения величины  $\varphi$  в полимере;  $S_1 = \ln \varphi_{\text{мин}}$ ;  $\varphi_{\text{макс}}, \bar{\varphi}, \varphi_{\text{мин}}$  — максимальные, средние и минимальные значения квантового выхода фотовосстановления добавки в данной матрице.

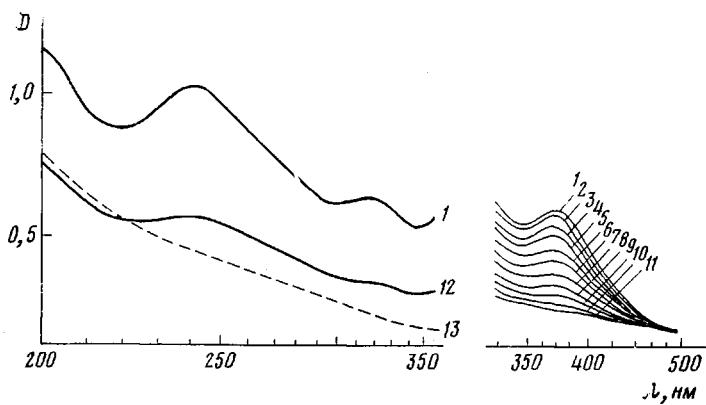


Рис. 1. Изменение спектров поглощения хлоридных комплексов железа в ПП в процессе фотолиза в атмосфере гелия,  $\lambda=365$  нм,  $[FeCl_3]_0=0,017$  моль/кг,  $293^\circ$  К

Время облучения: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 30, 4 — 45, 5 — 75, 6 — 105, 7 — 150, 8 — 210 сек; 9 — 5, 10 — 7, 11 — 21 мин.; 12 — исходный спектр для пленки ПП при  $[FeCl_3]_0=0,005$  моль/кг; 13 — то же при времени облучения 30 мин.

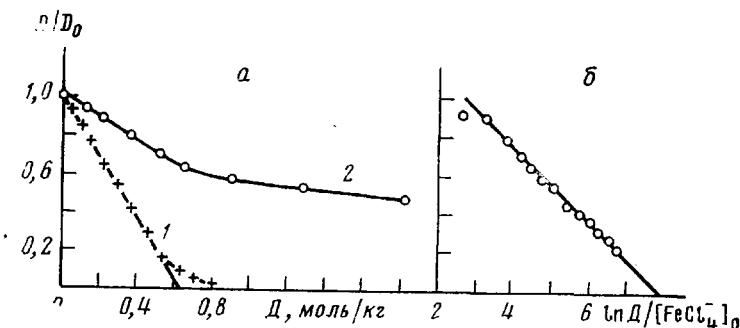


Рис. 2. Кинетические кривые изменения оптической плотности пленки ПП ( $[FeCl_3]_0=0,017$  моль/кг) при облучении светом с  $\lambda=365$  нм: а — в координатах уравнения (1): 1 — 293, 2 — 77° К; б — уравнения (3), 77° К

На рис. 2, б приведена анаморфоза кинетической кривой 2 рис. 2, а в координатах уравнения (3). Из наклона и отсечения получающейся прямой найдены значения  $\varphi_{\max}=0,02$ ;  $\varphi_{\min}=0,00013$ ,  $\Delta S=5$ . Подставляя эти значения в уравнение (2), получим величину  $\bar{\varphi}=0,004$ , которая совпадает со значением  $\varphi$ , определяемым из начального прямолинейного участка кривой 2 рис. 2, а. Таким образом, кинетика фотовосстановления  $FeCl_3$  в ПП при  $77^\circ$  К количественно описывается в предположении существования распределения по величинам  $\varphi$  в ПП при температурах ниже  $T_c$ . Из сравнения полученных величин  $\varphi$  следует, что в ПП квантовый выход выгорания добавки зависит от температуры и уменьшается в 4 раза при ее понижении до  $77^\circ$  К. Это обусловлено наличием распределения по  $\varphi$  ( $\Delta S=5$ ) при низкой температуре, которое уменьшает значение  $\bar{\varphi}=\varphi_{\max}/\Delta S$  (уравнение (2)).

Интересно заметить, что величина  $\varphi_{\max}$ , определяемая при  $77^\circ$  К, близка к значению  $\varphi$ , полученному в опытах по облучению пленки при  $293^\circ$  К. Сопоставляя экспериментальные данные, отметим, что переход через  $T_c$  полимера приводит к резкому изменению кинетики фотовосстановления  $FeCl_3$ ; выше  $T_c$  процесс принципиально не отличается от закономерностей жидкофазных реакций ( $\Delta S=1$ ); в области же заторможенной молекулярной подвижности при температурах ниже  $T_c$  он приобретает черты, харак-

терные для твердофазных реакций из-за появления кинетической неэквивалентности реагирующих частиц. Сравнивая значения квантовых выходов фотовосстановления ионов  $\text{FeCl}_4^-$  в жидкой фазе и твердых полимерах, нужно обратить внимание на уменьшение величин  $\phi$  от 0,2–0,6 до  $\approx 0,02$ –0,002, связанное с резким уменьшением молекулярной подвижности матрицы при переходе к полимерам. С другой стороны, при температурах ниже  $T_c$  полимеров величины  $\phi$  в изученных нами полимерах различаются мало, т. е. происходит нивелировка значений кинетических параметров процесса фотовосстановления добавки  $\phi$ .

Процесс фотовосстановления  $\text{FeCl}_3$  в ПП светом  $\lambda=365 \text{ нм}$  при  $77^\circ \text{K}$  сопровождается образованием радикалов, спектр ЭПР которых приведен на рис. 3, а. Он представляет собой секстет с расстоянием между крайними компонентами сверхтонкой структуры  $130 \text{ э}$ , расщеплением между соседними компонентами, меняющимися от 23 до 27 э, и примерно биномиальным соотношением интенсивности линий (1 : 5 : 11 : 11 : 5 : 1). Этот сигнал идентичен спектру ЭПР, зарегистрированному при низкотемпературном радиолизе аморфизованного ИПП и атактического ПП [7]. Он принадлежит, по-видимому, в основном радикалам  $\sim \text{CH}_2-\overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2 \sim (\text{R}_1\cdot)$ , стабилизированным в аморфной фазе полимера.

Следует отметить, что в отличие от ПММА в полипропилене атомы хлора, образующиеся при фотовосстановлении добавки, реагируют лишь с третичными СН-связями, не затрагивая метильных и метиленовых атомов водорода.

Кинетическая кривая накопления радикалов ПП приведена на рис. 4. Вид ее типичен для процесса, характеризующегося распределением по квантовым выходам образования радикалов при фотовосстановлении добавки [6]: кинетика процесса на начальной и конечной стадии описывается уравнениями:

$$[\text{R}^\cdot]_{\text{нач}} = \beta^* \phi D = \phi^* D \quad (4)$$

$$([\text{R}^\cdot]/[\text{R}_{\text{ср}}^\cdot])_{\text{кон}} = (S_2 + 1)/\Delta S + \ln(D/[\text{R}_{\text{ср}}^\cdot])/\Delta S, \quad (5)$$

где  $[\text{R}_{\text{ср}}^\cdot]$  — предельная концентрация радикалов.

Величины квантового выхода образования радикалов, определенные из начального ( $\phi^*$ ) и конечного ( $\phi^*$ ) участков кинетической кривой в соответствии с уравнениями (4) и (5), совпадают и равны  $\phi^*=0,00013$ ,  $\Delta S=3$ . Вероятность образования радикалов в ПП —  $\beta^*=\phi^*/\phi=0,03$  и значительно

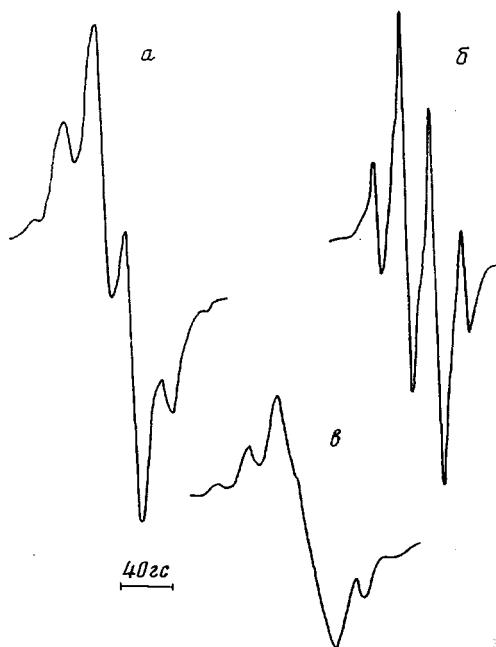


Рис. 3. Спектры ЭПР, полученные при облучении ПП ( $[\text{FeCl}_3]_0=0,017 \text{ моль/кг}$ ) при  $77^\circ \text{K}$  светом с  $\lambda=365 \text{ нм}$  (а) и полным светом ртутной лампы (б); в — то же, что и а после разогревания до  $173^\circ \text{K}$

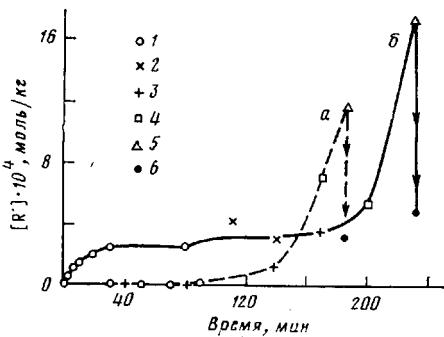


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые накопления радикалов в ПП в процессе облучения светом при  $77^\circ\text{K}$ : 1 —  $\lambda=365$  нм; 2 — BC-4; 3 — BC-3; 4 — BC-12; 5, 6 — полный свет (6 — выдерживание при  $293^\circ\text{K}$  в течение 30 сек.); а — чистый ПП; б —  $[\text{FeCl}_3]_0 = 0,017$  моль/кг

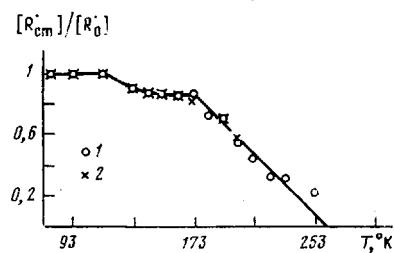


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость предельной степени превращения радикалов от температуры при размораживании: 1 — ИПП, 2 — ОПП,  $[\text{FeCl}_3]_0 = 0,017$  и  $0,064$  моль/кг соответственно меньше величины  $\beta^* = 1$  для ПММА. Это, возможно, связано с индуцированным радикалами восстановлением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ .

При облучении пленки ПП с добавкой  $\text{FeCl}_3$  светом с  $\lambda > 260$  нм (фильтры BC-4, BC-3) наблюдается незначительное увеличение концентрации радикалов (рис. 4), причем форма спектра практически не меняется. Важно отметить, что при действии света с  $\lambda \geq 260$  нм на ПП с  $\text{FeCl}_3$  метильные радикалы не образуются. Этот факт свидетельствует о том, что в этих условиях не происходит фотопревращения радикалов  $R_i^\cdot$  (секстет)

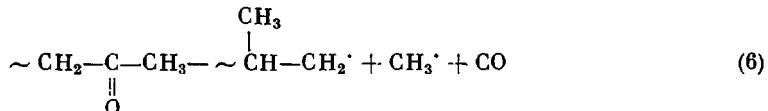


в радикалы  $\sim \text{H} \text{C} \sim \text{CH} \sim \text{CH} \sim \text{(R}_2^\cdot\text{)}$ , которые согласно работе [8] отщепляют радикалы  $\text{CH}_3^\cdot$  под действием света с  $\lambda = 270$  нм.

С увеличением вклада еще более коротковолновой компоненты падающего света ( $\lambda < 260$  нм) в суммарном спектре появляется характерный сигнал метильных радикалов (спектр ЭПР — узкий квартет с расщеплением между компонентами в 22 э и соотношением интенсивностей линий 1 : 3 : 3 : 1) (рис. 3, б). Концентрация парамагнитных частиц при этом резко возрастает. Кроме сигнала метильных радикалов наблюдается также появление квартета с расщеплением между компонентами примерно 24 э и существенно большей шириной линии. Мы полагаем, что этот сигнал



принадлежит радикалам типа  $\sim \text{CH} \sim \text{CH}_2^\cdot (\text{R}_3^\cdot)$ , в котором расщепление на двух  $\alpha$ - и одном  $\beta$ -протонах примерно одинаково [8]. Оба типа радикалов, по-видимому, получаются в результате фотолиза карбонильных примесных групп ПП



Идентичный спектр наблюдается и при фотолизе чистого ПП коротковолновым светом, причем скорости образования радикалов практически совпадают для образцов чистого ПП и ПП с добавкой  $\text{FeCl}_3$  после полного фотовосстановления добавки под действием длинноволнового света (рис. 4, кривые а и б). Оценки возможной скорости фотопревращения радикалов показывают, что под действием полного света ртутной лампы ДРШ-1000 эта величина не может превышать 0,01 от скорости накопления радикалов в результате фотолиза карбонильных групп. Выдерживание образцов, фотолизованных полным светом, при комнатной температуре в течение 30 сек. (рис. 4, кривая б) приводит к исчезновению метильных радикалов,

имеющих высокую величину константы скорости гибели и при низких температурах [9].

При постепенном размораживании пленок ИПП и ОПП с добавкой  $\text{FeCl}_3$  от 77 до 293° К, предварительно облученных светом  $\lambda=365 \text{ нм}$  при 77° К в атмосфере гелия, наблюдается уменьшение концентрации радикалов вследствие их термической гибели. При этом форма спектров практически не меняется (рис. 3, в), что исключает темновые взаимные переходы радикалов разных типов. Лишь центральная часть спектра несколько искажается за счет наложения сигнала малой интенсивности, обусловленного, вероятно, сигналом в кварце.

На рис. 5 приведена зависимость предельной степени превращения радикалов  $R_1^{\cdot} ([R^{\cdot}]_{\text{cr}}/[R^{\cdot}]_0)$  от температуры при размораживании, где  $[R^{\cdot}]_{\text{cr}}$  — предельная концентрация радикалов, характеризующая степень их превращения при данной температуре. Кинетические кривые процесса размораживания при постоянных температурах не приводятся, так как они представляют собой типичные «ступеньки». Из рис. 5 видно, что термическая стабильность радикалов в изотропной и ориентированной пленках ПП определяется только температурой опыта, не зависит от структуры образца и исходной концентрации добавки. Кроме того, четко выражены два температурных интервала гибели радикалов: 113–143° К и 173–293° К. Такой вид зависимости термической устойчивости радикалов  $R_1^{\cdot}$  симбатен увеличению молекулярной подвижности ПП при размораживании [10]. В первую очередь (120–140° К) растормаживается вращение боковых метильных групп, и, поскольку превращения свободных радикалов непосредственно связаны с происходящими в матрице физическими процессами, именно в этом интервале начинается исчезновение радикалов. В этой области температур гибнет ~15–20% радикалов. Дальнейшее повышение температуры связано с размораживанием более сложных видов движения (групп атомов, затем сегментов и т. д.), что приводит к увеличению скорости гибели радикалов.

Ступенчатый вид кинетических кривых свидетельствует о существовании набора констант скорости для реакции гибели радикалов  $R_1^{\cdot}$ . Примем, что имеется распределение констант скорости гибели радикалов  $k_r$  по энергиям активации  $E_a$ . Вероятно, такое распределение обусловлено структурной неоднородностью полимера, поэтому взаимодействие радикалов осуществляется из разных исходных энергетических состояний, и величины  $E_a$  будут различаться. Используя математический аппарат, предложенный в работах Лебедева [11] и применяемый для определения кинетических параметров реакций гибели радикалов в твердых матрицах, мы обработали наши экспериментальные данные в соответствии с уравнениями

$$\frac{[R^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_0} = \frac{E_{\text{макс}}}{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}} - \frac{RT}{E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}} \ln(k_0 R_0 t) \quad (7)$$

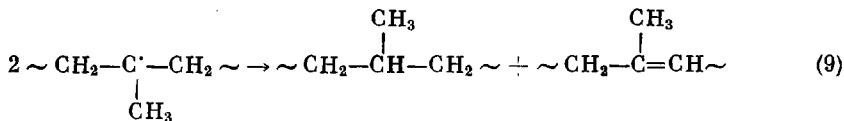
$$(E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}})/E_{\text{мин}} = (T_0 - T_1)/T_1, \quad (8)$$

где  $[R^{\cdot}]_0$  — исходная концентрация радикалов при температуре опыта  $T$ ;  $T_1$  и  $T_0$  — температура, при которой начинается гибель радикалов ( $T_1$ ) и при которой  $[R^{\cdot}] = 0$  ( $T_0$ ). Отсюда были определены кинетические параметры гибели радикалов  $R_1^{\cdot}$  в ПП:  $E_{\text{мин}} = 8,5 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ ;  $E_{\text{макс}} = -12,6 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ ;  $\lg k_0 R_0 = 8,7 \pm 0,5$ ;  $[R^{\cdot}]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$ ;  $k_0 = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ кг/моль \cdot сек}$ .

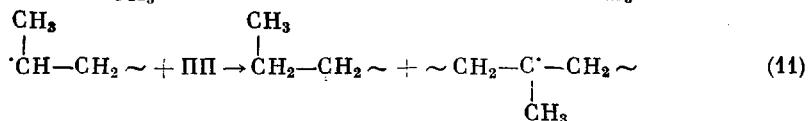
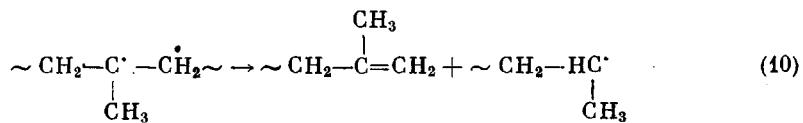
Кинетика гибели радикалов  $R_1^{\cdot}$  при 213° К описывается уравнением второго порядка, и  $k_r = 3,4 \text{ кг/моль \cdot сек}$ . Используя величины параметров, полученных из обработки ступенчатой кинетики процесса, вычислили  $\bar{k}_r = 1,5 \text{ кг/моль \cdot сек}$ , т. е. эти величины удовлетворительно совпадают. Таким образом, третичные алкильные радикалы в аморфной области ИПП даже при низких температурах гибнут с достаточно высокими скоростями, что свидетельствует об эффективном превращении радикалов в темновых про-

цессах. Эти превращения должны сопровождаться образованием стабильных продуктов, что наблюдается экспериментально.

На рис. 1 (кривые 12 и 13) показано увеличение оптической плотности пленки в интервале 200–240 нм при облучении ее светом с  $\lambda=365$  нм в течение 30 мин. при одновременном уменьшении  $D$  в более длинноволновой области, происходящим за счет фотовосстановления добавки ( $[FeCl_3]_0 = 0,005$  моль/кг). Возрастание поглощения обусловлено, вероятно, появлением ненасыщенных  $\text{C}=\text{C}$  и сопряженных связей, образующихся в результате диспропорционирования радикалов например по реакции



Не исключена также возможность распада радикалов  $R_i^{\cdot}$  с образованием двойной связи и последующей регенерацией третичного радикала [9]



Оцененная концентрация двойных связей ( $\lambda_{\max}=204$  нм) составила  $\sim(3-4) \cdot 10^{-3}$  моль/кг.

В заключение еще раз отметим, что в результате проведенного исследования измерены величины квантовых выходов фотовосстановления добавок  $FeCl_3$  в ПП, впервые удалось наблюдать образование радикалов в этой системе, исследовать кинетику этого процесса, изучить термо- и фотостабильность радикалов. Проведено сравнение величин  $\phi$  и кинетики процесса выгорания добавки  $FeCl_3$  в ПП и в ПММА и показано, что при уменьшении подвижности матрицы, которое может достигаться понижением температуры опыта или повышением  $T_c$  полимера, происходит нивелировка значений  $\phi$ , а кинетика процесса приобретает характерные для твердофазных реакций закономерности. Определена величина константы скорости гибели третичных алкильных радикалов ПП, которая необходима для оценки скорости радикальных превращений в процессе термо- и фотодеструкции полимера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1747.
2. Г. Б. Парийский, Л. М. Постников, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A16, 482, 1974.
3. Д. Я. Топтыгин, Г. Б. Парийский, Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., A14, 1534, 1972.
4. Г. Б. Парийский, Е. Я. Давыдов, Н. И. Зайцева, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 281.
5. G. J. Brealey, N. Uri, J. Chem. Phys., 20, 257, 1952.
6. Т. В. Похолок, Н. И. Зайцева, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A19, 2049, 1977.
7. В. А. Радциг, Высокомолек. соед., A17, 154, 1975.
8. Э. Р. Клиншпоун, В. К. Милинчук, Фотохимические реакции свободных радикалов в облученных полимерах, НИИ технико-экономических исследований,

1976, № 5 (95), стр. 13.

9. Л. М. Байдер, М. В. Воеводская, Н. В. Фок, Химия высоких энергий, 5, 422, 1971.  
10. Р. Butjagin, Pure Appl. Chem., 30, 57, 1972.  
11. А. И. Михайлов, Н. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 3, 1020, 1964;  
6, 48, 1965.
- 

## STUDY OF THE REGULARITIES OF THE PHOTOREDUCTION OF THE IRON CHLORIDE ADDITIVES IN POLYPROPYLENE

*Pokholok T. V., Zaitzeva N. I., Partyski G. B., Toptygin D. Ya.*

### Summary

The kinetic regularities of the process of the photoreduction of the additives of iron chloride in the polypropylene films under irradiation with the monochromatic light ( $\lambda=365$  nm) at 77 and 293° K under helium have been studied. The values of the quantum yield of the photoreduction of the additive ( $\varphi$ ) were measured at these temperatures. It is shown, that at 77° K preferentially one type of radicals  $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\sim$  is formed, the thermo- and photo-stability of these radicals was studied. The value of the rate constant of the thermal death of radicals is determined, being necessary for the evaluation of the rate of radical transformations during the degradation of a polymer. The  $\varphi$ -values and the kinetics of the consumption of the additive in polypropylene and polymethylmethacrylate are compared. It is shown, that the decrease of the matrix mobility reached by the decrease of the temperature of the experiment or by the increase of the temperature of the glass transition of a polymer is accompanied by the equalization of  $\varphi$ -values, and the kinetics of the process is characterized by the regularities of the solid-phase reaction.

---