

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

1982

№ 1

## ДИСКУССИЙ

УДК 541(64+127)

### О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ГИБЕЛИ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

(Ответ на дискуссионную статью Кирюшкина С. Г., Шляпникова Ю. А.  
«О константе скорости квадратичного обрыва цепи  
в полипропилене»)

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

Обсуждаются методические вопросы, связанные с измерением константы скорости обрыва цепи и скорости инициирования в твердом полипропилене.

В последнее время опубликовано несколько статей, в которых подвергаются критике наши работы по кинетике низкотемпературного ( $\leq 100^\circ$ ) окисления твердого изотактического ПП. Особенно подробно [1] рассматриваются результаты, касающиеся кинетики гибели перекисных макрорадикалов  $\text{RO}_2$ , опубликованные нами в работах [2–4].

Мы постараемся ответить на замечания авторов работы [1], уделив основное внимание чисто экспериментальным вопросам.

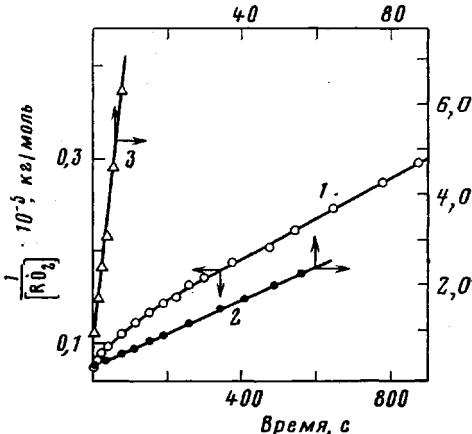
1. Авторы работы [1] полагают, что приведенная в работе [2] зависимость  $1/[\text{RO}_2]$  от  $t$  в окисленном ПП (рисунок, кривая 1) свидетельствует о невыполнимости бимолекулярного закона гибели  $\text{RO}_2$ . Однако такой вид зависимости с характерным быстрым начальным участком закономерен для бимолекулярного диффузионно-контролируемого процесса, которым и является гибель  $\text{RO}_2$  в твердом ПП. В модели Вейта [5] скорость такого процесса при случайному начальном распределении реагирующих частиц  $n$  равна

$$-\frac{d[n]}{dt} = k_D \left( 1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}} \right) [n]^2, \quad (1)$$

где  $k_D = 4\pi r_0 D$  – бимолекулярная константа скорости встречи  $n$ ,  $r_0$  – радиус, на котором происходит химическое взаимодействие частиц,  $D$  – эффективный коэффициент диффузии частиц  $n$ <sup>1</sup>. Легко видеть, что когда  $r_0/\sqrt{\pi D t} \ll 1$ , т. е. при достаточно больших временах ( $t > 200$  с для кривой 1 рисунка), уравнение (1) переходит в обычное уравнение второго порядка. Быстрый начальный участок обусловлен тем, что некоторое число пар  $n$  случайно оказывается на расстояниях, существенно меньших средних; такие частицы и «выгорают» в первую очередь<sup>2</sup>. Для использованного в работах [2–4] способа генерации  $\text{RO}_2$  в окисленном ПП (фотолиз высокомолекулярной гидроперекиси  $\text{ROOH}$ ), когда радикалы принципиально образуются попарно, число близко расположенных пар выше, чем при случайному начальном распределении, и, следовательно, быстрый начальный участок должен проявляться еще более отчетливо.

<sup>1</sup> Здесь не конкретизируется механизм «диффузии» свободной валентности; это может быть как обычная физическая диффузия, так и химическая миграция, т. е. некоторая последовательность химических реакций, эффективно приводящих к «диффузии» активных центров.

<sup>2</sup> Информацию о кинетике диффузионно-контролируемых бимолекулярных процессов авторы [1] могли найти в работе [6], которую они цитируют. В работе [6], в частности, говорится (с. 1905), что «модель диффузионно-контролируемой реакции позволяет объяснить ускоренный начальный участок на кривой гибели радикалов».



Кинетика гибели  $\text{RO}_2$  в окисленном ПП при 26 (1), 66,5 (2) и 90° (3).  $[\text{ROOH}] = 3 \cdot 10^{-2}$  (1), 0,1 моль/кг (2, 3)

Степень отклонения кинетики гибели  $\text{RO}_2$  от простого второго порядка в начальный период и длительность последнего зависят от константы скорости гибели  $\text{RO}_2$  ( $k_8$ ) и времени освещения. С ростом величины  $k_8$  (при увеличении температуры, молекулярной подвижности при пластификации [4, 7] и т. д.) или времени освещения к моменту начала кинетических измерений после выключения света значительная часть пар успевает «выгореть», и быстрый начальный участок практически не просматривается (рисунок, прямые 2, 3).

Заметим, что кинетику с быстрым начальным участком неоднократно наблюдали для бимолекулярных процессов гибели макрорадикалов в твердых полимерах при температурах выше  $T_c$  (см., например, [8, 9]). Более того, подобная ситуация возможна и для диффузионно-контролируемых процессов в жидкой фазе [10].

Таким образом, процедура определения величины  $k_8$  по линейному участку кривой 1 (рисунок) является совершенно корректной и общепринятой. Заметим, что значения  $k_8$ , полученные из кинетических опытов с быстрым участком и без быстрого участка, хорошо ложатся на общую аррениусовскую зависимость в интервале температур 25–107° [2, 11].

2. Мы вынуждены остановиться на вопросе о чувствительности метода ЭПР для случая радикалов  $\text{RO}_2$  в твердом ПП, поскольку авторы работы [1] утверждают, что при расчете  $k_8$  из кривой 1 рисунка мы «справа» (т. е. в области более низких значений  $[\text{RO}_2]$ ) были ограничены чувствительностью прибора. Уже сопоставление кривой 1 и прямых 2 и 3 рисунка показывает ошибочность этого утверждения. Ни в работе [2], ни в других наших работах, посвященных изучению  $\text{RO}_2$  в ПП, не указана предельно наблюдаемая величина  $[\text{RO}_2]_{\min}$ . Абсолютная чувствительность используемого нами радиоспектрометра типа РА-100 (Х-диапазона со 100 кГц ВЧ – модуляцией с отражательным цилиндрическим резонатором типа  $H_{011}$ ) составляет  $\sim 10^{-13}$  моль/радикалов в образце при условии, что полуширота сигнала ЭПР равна 1 Гс. Оценка для конкретных условий эксперимента (навеска, геометрия образца, форма сигнала) дает величину  $[\text{RO}_2]_{\min} = 6 \cdot 10^{-7}$  моль/кг. Близкая величина  $[\text{RO}_2]_{\min}$  получена экспериментально. В одном из кинетических опытов, проведенных еще в 1973 г., результаты которых обобщены в работе [4], минимальная измеренная величина  $[\text{RO}_2]$  составляла  $1,6 \cdot 10^{-6}$  моль/кг (рисунок, кривая 3) при отношении сигнал : шум  $\approx 3$ , откуда  $[\text{RO}_2]_{\min} \approx 5 \cdot 10^{-7}$  моль/кг. Таким образом, минимальное значение  $[\text{RO}_2] = 3,3 \cdot 10^{-5}$  моль/кг в опыте, результаты которого приведены на кривой 1 рисунка, было в 50 раз превышает  $[\text{RO}_2]_{\min}$ .

3. Авторы работы [1] сомневаются в том, что кинетика гибели  $\text{RO}_2$  в ПП описывается бимолекулярным законом. Выполнение этого закона доказано нами в прямых нестационарных кинетических экспериментах с регистрацией радикалов методом ЭПР в широком интервале изменений условий: в диапазоне температур 25–90° при изменении  $[\text{ROOH}]$  от  $2,5 \cdot 10^{-3}$  до 0,5 моль/кг и начальной концентрации  $\text{RO}_2$  не менее чем в 50 раз выше  $[\text{RO}_2]_{\min}$ , при введении в ПП пластифицирующих добавок и гидроперекиси кумила, при изменении атмосферы от воздуха до чистого  $\text{N}_2$  [2–4, 6]. В некоторых случаях глубина превращения в ходе кинетического опыта достигала 90%.

Бимолекулярный закон гибели  $\text{RO}_2$  наблюдался в подобных экспериментах<sup>3</sup> в ПП [12] и других полиолефинах – ПЭ [13, 14], ПС [15], полизобутилене [7], сополимере этилена с ПП [7], а также в других полимерах – ПММА [16], поливинил-ацетате [17], найлоне-6 [18] и т. д. В выполнении второго порядка для гибели  $\text{RO}_2$  в ПП не сомневаются также авторы [19, 20], которые оценивали величину  $k_8$  из стационарных концентраций  $\text{RO}_2$  при инициированном окислении, причем абсолютные значения  $k_8$ , определенные в этих работах, а также в работе [12], не очень сильно отличаются от измеренных нами. О квадратичном обрыве цепи свидетельствует также выполнение зависимости  $W \sim \sqrt{W_i}$  ( $W$  и  $W_i$  – скорости соответственно цепного окисления и инициирования) при окислении твердого ПП [19–23].

Приведенные данные недвусмысленно показывают, что гибель перекисных макрорадикалов в твердых полимерах при достаточно высоких температурах (обычно выше  $T_c$ ) описывается бимолекулярным законом. В этой связи трудно понять смысл утверждения авторов работы [1], что «в общем виде скорость взаимодействия макрорадикалов X в полимере может быть описана зависимостью вида  $-d[X]/dt = F([X])$ . Вид этой функции для  $X = \text{RO}_2$  не известен» (с. 1194).

Авторы работы [1] в работах [24, 25], как впрочем и авторы работы [26], предполагают первый порядок для процесса гибели  $\text{RO}_2$  в окисляющем ПП на основании зависимости брутто-кинетики автоокисления от надмолекулярной структуры полимера [24] и руководствуясь чисто умозрительным соображением о гибели  $\text{RO}_2$  на неконтролируемых примесях [26].

Единственной известной нам работой, в которой непосредственно методом ЭПР наблюдалась первый порядок гибели  $\text{RO}_2$  в твердом ПП, является работа [27], цитируемая авторами работы [1] по сокращенному переводу в экспресс-информации. Из оригинального текста [27] следует, что авторы указанной работы использовали не прозрачные пленки, а мелкодисперсный порошок полимера, в котором образующиеся при фотолизе радикалы распределяются по толщине образца принципиально неравномерно, а глубина превращения  $\text{RO}_2$  в кинетических опытах не превышала 60%. При такой постановке эксперимента нельзя серьезно говорить ни о концентрации  $\text{RO}_2$ , ни о порядке реакции, ни о значениях  $k_8$ .

<sup>3</sup> Радикалы в цитируемых работах предварительно генерировались действием света, ионизирующего излучения, в результате механодеструкции и т. д.

4. Авторы работы [1] утверждают, что существование зависимости  $k_8$  от концентрации гидроперекисных групп нами не доказано.

Напомним кратко экспериментальные результаты, описанные в работах [2, 3]. Пленки ПП окисляли при 85° в присутствии ДАК (т. е. в очень мягких условиях) до накопления нужной концентрации ROOH, после чего остатки ДАК, продукты его распада и возможные низкомолекулярные продукты деструкции полимера отмывали бензолом и спиртом. Изучение методом ЭПР гибели RO<sub>2</sub>, создаваемых действием УФ-света, при 25° показало, что кинетика этого процесса во всех случаях описывается, как уже говорилось, бимолекулярным законом, но величина  $k_8$  уменьшается от ~170 до 2,0 моль·с/кг·с при увеличении [ROOH] от 2,5·10<sup>-3</sup> до 0,5 моль/кг. Наиболее существенно  $k_8$  изменяется в области малых значений [ROOH]. В интервале [ROOH] 2,5·10<sup>-3</sup>–4,0·10<sup>-2</sup> моль/кг указанная зависимость довольно хорошо описывается эмпирическим выражением [2]

$$1/k_8 = a + b[\text{ROOH}] \quad (2)$$

В работе [2] показано, что зависимость типа (2) может в принципе наблюдаться, если в процессе миграции свободной валентности в окисляющемся ПП принимают участие низкомолекулярные радикалы, образующиеся либо при диссоциации макрорадикалов RO<sub>2</sub>, либо в результате передачи свободной валентности на низкомолекулярные продукты термоокислительной деструкции полимера.

Авторы [1] перестраивают линейную зависимость 1/ $k_8$  от [ROOH] на основании наших данных работы [2], делая это «для исключения субъективной ошибки с помощью ЭВМ». Построенная ими прямая отсекает на оси абсцисс отрицательную величину 0,0075 моль·с/кг, что, по мнению авторов работы [1], свидетельствует о невыполнении зависимости типа (2). Мы полагаем, что при такой «деликатной» операции, как построение графической зависимости по данным других авторов при условии, что авторы такую зависимость уже приводят в своей работе, необходимо по крайней мере указать метод построения и ошибку получаемого при этом отсечения.

Численный «эксперимент» показал, что авторы работы [1], по-видимому, построили зависимость 1/ $k_8$  от [ROOH] методом наименьших квадратов, а величину отсечения 0,0075 определяли со среднеквадратичной ошибкой ( $\pm 0,0047$ ), близкой к самой величине отсечения. Если учесть, что величина отсечения составляет лишь ~5% от пределов изменения 1/ $k_8$ , трудно с уверенностью говорить о невыполнении соотношения типа (2). Необходимо также сказать, что метод наименьших квадратов вообще нежелательно применять для ограниченного числа точек (в нашем случае четыре точки), при этом нужно учитывать статистический вес каждой точки.

Мы последовательно докажем два положения: 1) зависимость  $k_8$  от степени окисления (которая, в принципе, может характеризоваться не только величиной [ROOH]) реально существует и не является артефактом; 2) указанная зависимость обусловлена именно изменением [ROOH].

В окисленном ПП роль фотоинициатора играет ROOH [28]. В неокисленном полимере при использовании различных фотоинициаторов (ДАК, перекиси бензоила, антрахинона и т. д.) при 25° сигналы ЭПР RO<sub>2</sub> не появляются даже за времена на порядок большие, чем применяемые для получения RO<sub>2</sub> в окисленных образцах (соответственно ~1 мин и ~5 с). Однако это не является следствием низкой эффективности применяемых фотоинициаторов, поскольку, например, в окисленном ПП, содержащем ДАК, при действии света, поглощаемого ДАК, но не ROOH (>350 нм) сигнал ЭПР RO<sub>2</sub> появляется в течение нескольких секунд [3]. Остается предполагать, что отсутствие сигналов ЭПР RO<sub>2</sub> при освещении неокисленного полимера обусловлено прежде всего высоким значением  $k_8$ .

Авторы работы [1] полагают, что установленная нами ранее при 68° пропорциональность скорости окисления величине 1/[ROOH] [22] противоречит наличию зависимости  $k_8$  от степени окисления. В подтверждение своих слов авторы работы [1] на рис. 1 приводят зависимость скорости окисления от 1/[ROOH] уже для 80° на основании наших данных [2, 3], действуя при этом, впрочем, весьма произвольно<sup>4</sup>. Мы неоднократно подчеркивали [2, 3], что вид зависимости  $k_8$  от степени окисления таков, что она может отчетливо проявляться лишь в области малых степеней окисления. Зависимость  $k_8$  от [ROOH] исследована нами только при 25°, и есть основание думать, что при более высоких температурах указанная зависимость будет более слабой. Поэтому количество использовать данные, полученные при 25°, для описания процесса окисления при более высоких температурах, как это пытаются делать авторы [1], совершенно недопустимо.

Тем не менее, наличие зависимости  $k_8$  от степени окисления действительно находит отражение в кинетике окисления, но только в самой начальной стадии этого процесса. Так, при инициированном ДАК окислении ПП (82°) наблюдали постепенное увеличение скорости поглощения O<sub>2</sub> вплоть до  $\Delta[\text{O}_2] \approx 3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, после чего скорость достигала стационарного значения. Это, разумеется, противоречит теории, не учитывающей зависимость  $k_8$  от степени окисления. Замедленный начальный участок полностью исчезает при использовании в таком эксперименте образца ПП, содержащего 5·10<sup>-3</sup> моль/кг ROOH [3]. Замедленное, не предсказываемое про-

<sup>4</sup> На рис. 1 работы [1] без каких-либо поправок использованы скорости окисления, полученные нами для двух различных температур 80 [2] и 82° [3], в то время как при энергии активации 93,2 кДж/моль [22] скорость окисления при указанных температурах различается на ~20%.

стой теорией развитие процесса окисления на начальной стадии наблюдали и в режиме автоокисления при  $92^\circ$  вплоть до поглощения  $\sim 8 \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $O_2$  [29].

Теперь покажем, что обнаруженная в работе [2] зависимость  $k_6$  от степени окисления скорее всего обусловлена изменением величины  $[ROOH]$ , по крайней мере, в области малых значений  $[ROOH]$ . Некоторые тривиальные причины наблюдаемой зависимости, связанные со снижением молекулярной подвижности в результате окисления и возможным неравномерным распределением  $RO_2$  в слабоокисленных образцах ПП, уже обсуждались в работе [2]. Авторы работы [1] выдвигают новые возражения, состоящие в том, что при окислении изменяется структура полимера, уменьшается объем аморфной фазы (именно она подвергается окислению), в полимере содержится неконтролируемое количество отличных от  $ROOH$  кислородсодержащих продуктов. Нам представляется, что эти возражения основаны на недоразумении и обусловлены в значительной степени механическим переносом данных о тех глубоких изменениях в полимере, которые авторы работы [1] действительно могли наблюдать в своих экспериментах по окислению ПП до традиционных для них больших степеней превращений (до  $\sim 5$  моль поглощенного  $O_2$  на 1 кг аморфной фазы [30, 31]) при высоких температурах ( $120$ – $130^\circ$ ), когда процессы деструкции идут уже очень интенсивно.

В наших же мягких условиях ( $85^\circ$ , инициатор ДАК) при глубинах превращения, соответствующих накоплению  $[ROOH] \leq 10^{-1}$  моль/кг [2], когда  $ROOH$  практически только образуется, но не расходуется, и, следовательно, деструктивные процессы еще крайне незначительны, не приходится серьезно говорить об уменьшении объема аморфной фазы, значительном изменении структуры или накоплении больших количеств высокомолекулярных продуктов окисления, отличных от  $ROOH$ . Даже если предположить, что концентрация высокомолекулярных продуктов окисления равна концентрации  $ROOH$ , то при столь низких степенях окисления трудно предложить метод их детального исследования<sup>5</sup>. Кроме того, химическая активность  $ROOH$  по отношению к свободным радикалам существенно превосходит таковую для практически всех возможных продуктов окисления. В работе [2] мы косвенно характеризовали изменение структуры аморфной фазы ПП частотой вращения парамагнитного зонда, которая уменьшалась лишь в  $\sim 1,2$  и  $\sim 2$  раза при  $[ROOH] = 1,5 \cdot 10^{-2}$  и  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/кг соответственно по сравнению с неокисленным полимером. Это, как показано в работе [6], совершенно недостаточно для объяснения снижения величины  $k_6$  в окисленных образцах, особенно в области низких значений  $[ROOH]$ . Убедительным, как нам кажется, является эксперимент, в котором сравнивали значения  $k_6$  в образце, содержащем  $10^{-1}$  моль/кг  $ROOH$ , и в том же образце, но после частичного разложения  $ROOH$  в вакууме при  $135^\circ$ . После указанной процедуры величина  $k_6$  ( $25^\circ$ ) возрастает в  $\sim 3$  раза [3]. Такой эффект можно объяснить лишь снижением  $[ROOH]$ .

5. Воспользуемся случаем, чтобы обсудить точку зрения авторов работы [1], высказанную ими, например, в работах [25, 33, 34], о некорректности применения метода ингибиторов для определения скорости инициирования в твердых полимерах. Следует сказать, что этот метод является наиболее универсальным, а в большинстве случаев единственным возможным для измерения  $W_i$  как в жидкой фазе [35, 36], так и в твердых полимерах [21, 37, 38]. Проблема состоит лишь в правильном выборе ингибитора Z, его концентраций, соотношения концентраций Z и инициатора, давления  $O_2$  и т. д.

Для того чтобы скорость расхода Z (измеренная непосредственно или по периоду индукции  $\tau_{ind}$  цепной реакции) или скорость накопления продуктов его превращения соответствовали (с учетом коэффициента ингибирования)  $W_i$ , необходимо выполнение двух условий: 1) Z перехватывает все активные радикалы; 2) Z не участвует в реакциях, отличных от взаимодействия с активными радикалами.

Экспериментальными критериями выполнения этих условий являются расход Z по нулевому порядку в выбранном диапазоне концентраций Z (при условии, что величина  $W_i$  не изменяется в ходе опыта вследствие расхода инициатора) и независимость скорости расхода Z от его начальной концентрации (в том случае, когда измеряется период индукции цепной реакции, должно выполняться соотношение  $\tau_{ind} \sim [Z]$ ). Дополнительными (уже «избыточными») условиями являются также независимость измеряемой величины  $W_i$  от природы Z, пропорциональность  $W_i$  концентрации инициатора и т. д.

Выполнение этих условий неоднократно проверялось нами в экспериментах по определению  $W_i$  при распаде  $ROOH$  в твердом ПП. В качестве Z использовали стабильные нитроксильные радикалы — 2,2,6,6-тетраметилпиридиноксид и его производные ( $R_2NO$ )<sup>6</sup>, а также пространственно-затрудненные фенолы (PhOH). По данным работы [22] начальная скорость расходования  $R_2NO$  в инертной атмосфере в окисленном ПП остается постоянной и пропорциональной  $[ROOH]$  в интервале температур  $54$ – $98^\circ$  при изменении  $[R_2NO]_0$  от  $10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, т. е. в 20 раз. В работе [39] аналогичный результат получен при изменении  $[R_2NO]_0$  более чем в 50 раз ( $81^\circ$ ).

<sup>5</sup> Например, в работе [32], где подробно изучались высокомолекулярные продукты окисления ПП методом ИК-спектроскопии, приходилось использовать очень высокие степени превращения, которые достигались при экспозициях  $\sim 1$  ч ( $138^\circ$ , термоокисление), 333 ч ( $25^\circ$ , фотоокисление).

<sup>6</sup> При использовании  $R_2NO$  положение несколько усложняется тем, что в твердых полимерах кинетика их расходования отклоняется от нулевого порядка уже при сравнительно небольших степенях превращения [22, 38]. Однако расчет  $W_i$  по начальным скоростям расхода  $R_2NO$ , как будет показано ниже, дает хорошие результаты.

В работе [40] показано, что результат измерения  $W_u$  при  $80^\circ$  практически не зависит от природы  $Z$  ( $\text{R}_2\text{NO}$  в инертной атмосфере или  $\text{PhOH}$  различного строения на воздухе). Для 2,4,6-три-*тет*-бутилфенола пропорциональность  $\tau_{\text{кил}}/W_u$  инициированного окисления ПП концентрации  $\text{PhOH}$  сохраняется вплоть до  $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. Важно также отметить, что параметр  $k_2/\sqrt{k_b}$  ( $k_2$  — константа скорости продолжения цепи) для твердого ПП, который находили из сопоставления скорости окисления и величины  $W_u$ , определенной из кинетики расходования  $\text{R}_2\text{NO}$ , не зависит от природы инициатора ( $\text{ROOH}$  или ДАК) в широком интервале температур [22].

Приведенные данные ясно показывают возможность корректного измерения  $W_u$  в твердом ПП методом ингибиторов. Следует согласиться с авторами работ [33, 34], что при неудачном выборе условий эксперимента кинетика расходования  $Z$  может и не отражать кинетику генерации активных радикалов при распаде инициатора. Однако выполнение указанных выше критериев в каждой конкретной системе автоматически снимает все возражения против использования метода ингибиторов для определения  $W_u$  в данной системе.

6. Авторы работ [1, 33, 34] полагают, что измеренные нами в модельных условиях кинетические параметры либо вообще лишены физического смысла по причине некорректности используемых методов, либо непригодны для описания реального процесса окисления ПП. Однако данные нашей работы [29], в которой изучали кинетику начальной стадии автоокисления твердого ПП при  $92^\circ$ , свидетельствуют об ошибочности такой точки зрения.

Скорость цепного поглощения  $\text{O}_2$  при квадратичном обрыве и малых глубинах превращения равна

$$W_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{\alpha k_2^2 k_u [\text{RH}]^2 t}{2k_b} + \frac{k_2 [\text{RH}] \sqrt{W_0}}{\sqrt{k_b}}, \quad (3)$$

где  $W_0$  — скорость генерации радикалов в процессах, отличных от распада  $\text{ROOH}$ ,  $[\text{RH}]$  — концентрация мономерных звеньев ПП,  $\alpha \ll 1$  — выход гидроперекиси на моль поглощенного  $\text{O}_2$ . В работе [29] показано, что за исключением самой начальной стадии, где процесс развивается медленнее, чем это предсказывается уравнением (3) (причины этого рассмотрены выше), скорость окисления действительно возрастает линейно во времени, а тангенс наклона прямой в координатах  $W_{\text{O}_2}-t$ , равный, согласно уравнению (3),  $\alpha k_2^2 k_u [\text{RH}]^2 / 2k_b$ , мало отличается от аналогичной величины, рассчитанной на основании измеренных нами ранее величин  $k_2$ ,  $k_b$  и  $k_u$ .

7. Авторы работы [1] считают, что коэффициенты самодиффузии  $D_{\text{ПЭ}}$  в твердом ПЭ, оцененные в работе [9] из кинетики гибели аллильных радикалов в облученном полимере, неприменимы к необлученному ПЭ, поскольку ПЭ при дозе 30 Мрад, по их мнению, сильно сплит, что в принципе может существенно снизить величину  $D_{\text{ПЭ}}$ . Однако данные цитируемой работы [9] не согласуются с этой точкой зрения. Так, снижение дозы облучения с 30 до 7.8 Мрад не только не увеличивает, но даже несколько уменьшает величину  $D_{\text{ПЭ}}$  ( $1,14 \cdot 10^{-18}$  и  $0,665 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с соответственно при  $100^\circ$ ).

8. По мнению авторов работы [1], низкомолекулярными переносчиками свободной валентности в наших экспериментах по определению  $k_b$  [2] в окисленном ПП могут быть только продукты фотолиза. При этом игнорируется приведенный в работе [2] факт, что увеличение времени фотолиза, а следовательно, и концентрации продуктов фотодеструкции в несколько раз не влияет на величину  $k_b$ .

9. В начале статьи авторы работы [1] справедливо говорят о недопустимости механического переноса кинетической информации, полученной в жидкой фазе на полимерные среды. Тем не менее они используют взятые из работы [41] жидкокомбинированные константы скорости реакции  $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$  и  $\text{RO}_2 + \text{R} \rightarrow \text{products}$ , причем в последнем случае по неизвестной причине приводят данные для вторичных радикалов  $\text{RO}_2$ , хотя хорошо известно (см., например, [36, 41]), что радикалы  $\text{RO}_2$  третичного строения, которые, очевидно, преобладают в ПП, погибают существенно медленнее, чем вторичные.

10. Авторы работы [1] полагают крайне мало вероятным распад  $\text{RO}_2$  в ПП при температурах ниже  $200^\circ$  на основании лишь данных работы [42], в которой установлено, что в ИК-спектрах ПЭ, окисленного при температурах выше  $270^\circ$ , появляются полосы поглощения, которые могут быть отнесены к эпоксигруппам. Этого явно недостаточно для каких-либо выводов о диссоциации  $\text{RO}_2$  в ПЭ и тем более в ПП. Мы считаем весьма вероятной диссоциацию  $\text{RO}_2$  в ПП при температурах  $100^\circ$  [2] на основании данных работ [43, 44], специально посвященных этому вопросу (см. также работы [45, 46]). В указанных работах, в частности, показано, что снижение ММ при инициированном окислении ПП и ПЭ в условиях, когда можно пренебречь распадом  $\text{ROOH}$ , поддается акцепторами перекисных радикалов, а скорость процесса деструкции  $\sim \sqrt{W_u}$ , т. е.  $[\text{RO}_2]$ .

Константа скорости гибели  $k_b$  в твердом ПП является, без сомнения, эффективной величиной; она не относится к элементарному акту рекомбинации (диспропорционирования) двух макрорадикалов  $\text{RO}_2$ , а характеризует весьма сложный процесс перемещения свободной валентности по полимерной матрице, включающий ряд химических стадий и диффузионных скачков [2, 21, 37]. Детали этого процесса пока далеко не ясны.

Поэтому можно было бы только приветствовать дискуссию, начатую авторами работы [1]. Однако отсутствие новых экспериментальных данных, каких-либо позитив-

ных предложений о методах кинетических измерений и механизме процессов, приводящих к гибели  $\text{RO}_2$ , игнорирование ряда литературных данных в работе [1] существенно снижает ценность такой дискуссии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1191.
2. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 265.
3. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 145.
4. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 5, с. 1164.
5. Waite T. R. Phys. Rev., 1957, v. 107, № 2, p. 463.
6. Радциг В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1899.
7. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 447.
8. Бугаягин П. Ю. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 63.
9. Wenn W. Y., Johnson D. R., Dole M. J. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, № 7, p. 1798.
10. Кузнецова Л. А., Свешников Б. Я., Широков В. И. Оптика и спектроскопия, 1957, т. 2, № 5, с. 578.
11. Шанина Е. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979, с. 83.
12. Garton A., Carlsson D. J., Wiles D. M. Macromolecules, 1979, v. 12, № 6, p. 1071.
13. Davis L. A., Pampillo C. A., Chiang T. C. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 5, p. 841.
14. Радциг В. А. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МФТИ, 1969.
15. Воскерчян Г. П., Лебедев Я. С. Изв. АН СССР. Серия химич., 1976, № 6, с. 1378.
16. Бугаягин П. Ю., Колбанев И. В., Дубинская А. М., Кислюк М. У. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 10, с. 2265.
17. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Фомичев В. Н., Сеч Ф., Смейтек П. Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 2, с. 675.
18. Давыдов Е. Я., Марголин А. Л., Парийский Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 6, с. 1475.
19. Niki E., Decker C., Mayo F. R. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2813.
20. Chien J. C. W., Wang D. S. T. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 920.
21. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1090; Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.
22. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1160.
23. Tobolsky A. V., Norling P. M., Frick N. N., Yu H. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 19, p. 3925.
24. Богаевская Т. А., Громов Б. А., Миллер В. Б., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1552.
25. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 9, с. 702.
26. Reich L., Stivala S. S. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 1, p. 17.
27. Pegararo M., Azzoni C. B., Lonzi G., Severini F. Chimica e industria, 1972, v. 54, № 7, p. 609.
28. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 391.
29. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 892.
30. Шляпников Ю. А., Монахова Т. В., Гапонова И. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 875.
31. Шляпников Ю. А. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 2, с. 503.
32. Adams J. H. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1970, v. 8, p. 1077; II Process Degradation, ibid, p. 1269; III Photodegradation, ibid, p. 1279.
33. Кирюшин С. Г., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 490.
34. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 499.
35. Lorand J. B. In: Progress in Inorganic Chemistry / Ed. by Edwards J. O. New York — London: Interscience Publ., 1972, v. 17, part 2, p. 207.
36. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 60.
37. Пудов В. С., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 130.
38. Pokholok T. V., Karginkin O. N., Schljapintokh V. Ja. J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Ed., 1975, v. 13, № 3, p. 525.
39. Шляпникова И. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 7, с. 521.
40. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Рубцов В. И., Миллер В. Б. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 6, с. 1576.
41. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 328, 390.
42. Едемская В. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 5, с. 1121.
43. Иванченко П. А., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1622.

44. Дегтярева Т. Г., Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1873.  
45. Иванченко П. А., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 1, с. 218.  
46. Van Sickle D. E. Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 474.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21.VII.1980

---

ON KINETICS AND MECHANISM OF THE DISAPPEARANCE  
OF PEROXIDE RADICALS DURING OXIDATION OF SOLID  
POLYPROPYLENE

Answer to the Discussion Paper of Kiryushkin S. G., Shlyapnikov Yu. A.  
«On the rate constant of the square chain termination  
in polypropylene»

*Roginskii V. A., Shanina Ye. L., Miller V. B.*

Summary

The technique questions related with measuring of the rate constant of the chain termination and the initiation rate in solid polypropylene are discussed.

---